

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201558

(P2014-201558A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
A 6 1 K	8/31	(2006.01)	A 6 1 K	8/31	4 C 0 7 6
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06	4 C 0 8 3
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K	8/37	
A 6 1 K	8/49	(2006.01)	A 6 1 K	8/49	
A 6 1 K	9/107	(2006.01)	A 6 1 K	9/107	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2013-79824 (P2013-79824)
 (22) 出願日 平成25年4月5日 (2013.4.5)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 北岡 弘行
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 森 幹永
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中油型エマルション組成物

(57) 【要約】

【課題】油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、保存安定性に優れたカロテノイド含有水中油型エマルション組成物を提供する。

【解決手段】I / O 値が0 . 1 5 以下の油剤及び油溶性酸化防止剤を含有する油相と、水溶性酸化防止剤を含有する水相と、を含み、エマルション粒子の平均粒子径が1 2 0 n m 以下である水中油型エマルション組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

I / O 値が 0 . 1 5 以下の油剤及び油溶性酸化防止剤を含有する油相と、水溶性酸化防止剤を含有する水相と、を含み、エマルション粒子の平均粒子径が 1 2 0 n m 以下である水中油型エマルション組成物。

【請求項 2】

油溶性酸化防止剤がカロテノイドである請求項 1 に記載のエマルション組成物。

【請求項 3】

カロテノイドがリコピンである請求項 2 に記載のエマルション組成物。

【請求項 4】

リコピンを非結晶状態で含む請求項 3 に記載のエマルション組成物。

【請求項 5】

I / O 値が 0 . 1 5 以下の油剤の含有量が、油相の全質量に対して 5 0 質量 % 以上である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のエマルション組成物。

【請求項 6】

I / O 値が 0 . 1 5 以下の油剤が、脂肪酸と一価のアルコールとが縮合したモノエステル化合物を含む請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のエマルション組成物。

【請求項 7】

水溶性酸化防止剤が、アスコルビン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩からなる群から選択された少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のエマルション組成物。

【請求項 8】

I / O 値が 0 . 0 5 以上 0 . 1 3 以下の油剤を含有する請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のエマルション組成物。

【請求項 9】

更に、乳化剤として、H L B が 1 0 以上のポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のエマルション組成物。

【請求項 1 0】

H L B が 1 0 以上のポリグリセリン脂肪酸エステルが有する脂肪酸基の炭素数が 1 6 以下である請求項 9 に記載のエマルション組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、水中油型エマルション組成物に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、カロテノイドやトコトリエノール等の油溶性酸化防止剤が有する高い機能性に着目して、油溶性酸化防止剤を含有する種々の組成物が提案されている。

【0 0 0 3】

特許文献 1 には、硬化油、乳化剤、多価アルコール、水を含有する製剤において、カロテノイドの耐熱性を改善する技術が記載されている。

特許文献 2 には、結晶性カロテノイドを含むカロテノイド成分と、特定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと、アスコルビン酸とを含む油相成分混合液を、特定の温度条件にて加熱して得られたカロテノイド含有組成物が記載されている。

特許文献 3 には、リコピン、アスコルビン酸、トコフェロールを併用にした乳飲料における安定化の技術が記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0 0 0 4】**

【特許文献 1】特許 4 7 1 7 7 9 0 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2011-241177号公報

【特許文献3】特開2002-78447号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

油溶性酸化防止剤であるカロテノイドの中でも特にリコピンは酸化分解し易く、安定性に劣る化合物であり、長期間の保存により容易に酸化分解が生じてしまうことがある。

また、油溶性酸化防止剤等の油溶性成分を水系の組成物に含有させる方法の一つとして、水中油型エマルション組成物の油相（エマルション粒子）に油溶性成分を含有させる方法が挙げられる。

10

しかしながら、カロテノイド等の酸化分解し易い油溶性酸化防止剤を含有する水中油型のエマルション組成物は、長期間の保存により油溶性酸化防止剤の酸化分解が生じ易く、油溶性酸化防止剤の含有に期待される効果が損なわれる傾向にある。組成物の透明性、皮膚等への浸透性などの観点から、エマルション粒子の粒子径については小さいことが望まれることがあるが、カロテノイド等の酸化分解し易い成分の酸化分解は、エマルション粒子の粒子径が小さい場合により顕著に生じる。

【0006】

本発明は、上記の実情に鑑みなされてものであり、油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、保存安定性に優れた水中油型エマルション組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明は以下の通りである。

[1] I/O値が0.15以下の油剤及び油溶性酸化防止剤を含有する油相と、水溶性酸化防止剤を含有する水相と、を含み、エマルション粒子の平均粒子径が120nm以下である水中油型エマルション組成物。

[2] 油溶性酸化防止剤がカロテノイドである[1]に記載のエマルション組成物。

[3] カロテノイドがリコピンである[2]に記載のエマルション組成物。

[4] リコピンを非結晶状態で含む[3]に記載のエマルション組成物。

[5] I/O値が0.15以下の油剤の含有量が、油相の全質量に対して50質量%以上である[1]～[4]のいずれか1つに記載のエマルション組成物。

30

[6] I/O値が0.15以下の油剤が、脂肪酸と一価のアルコールとが縮合したモノエステル化合物を含む[1]～[5]のいずれか1つに記載のエマルション組成物。

[7] 水溶性酸化防止剤が、アスコルビン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩からなる群から選択された少なくとも1種を含む請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のエマルション組成物。

[8] I/O値が0.05以上0.13以下の油剤を含有する[1]～[7]のいずれか1つに記載のエマルション組成物。

[9] 更に、乳化剤として、HLBが10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する[1]～[8]のいずれか1つに記載のエマルション組成物。

[10] HLBが10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルが有する脂肪酸基の炭素数が16以下である[9]に記載のエマルション組成物。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、保存安定性に優れた水中油型エマルション組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の水中油型エマルション組成物（以下、適宜「本発明のエマルション組成物」と称する場合がある。）は、I/O値が0.15以下の油剤及び油溶性酸化防止剤を含有する油相と、水溶性酸化防止剤を含有する水相と、を含み、エマルション粒子の平均粒子径

50

が 120 nm 以下である水中油型エマルション組成物である。

【0010】

本発明のエマルション組成物では、油溶性酸化防止剤の分解が抑制されるため、エマルション組成物が高い機能性を長期間に亘って維持することが可能となる。

【0011】

油相であるエマルション粒子中に油溶性酸化防止剤を含むエマルション組成物においては、経時するに従い油溶性酸化防止剤と酸化活性種との接触機会が増加して油溶性酸化防止剤の酸化分解が生じてしまい、保存安定性が低下する傾向にある。この傾向は、エマルション粒子の粒子径が小さくなるに従いより増大する。

これに対して、本発明のエマルション組成物においては、特定の I / O 値を有する油剤と油溶性酸化防止剤とを組み合わせることで油相に含有し、水相に水溶性酸化防止剤を含有し、かつエマルション粒子の平均粒子径を 120 nm にすることで、油溶性酸化防止剤の酸化分解が効果的に抑制され、エマルション組成物の長期間に亘る保存安定性が飛躍的に向上する。本発明のエマルション組成物における油溶性酸化防止剤の分解抑制効果は、油相に含有される特定の I / O 値を有する油剤、及び水相に含有される水溶性酸化防止剤、エマルション粒子の平均粒子径が 120 nm 以下であること、のいずれか一つの要素が欠けても十分に発揮されない。

【0012】

本発明のエマルション組成物において、油相（エマルション粒子）中での酸化により油溶性酸化防止剤がラジカル化しても、油相と水相との界面において油相中に含有される所定の I / O 値を有する油剤と水相中に含有される水溶性酸化防止剤との相互作用により、ラジカル化した油溶性酸化防止剤が効率よく還元されたためと推測される。しかしながら、本発明はこの推測に限定されない。

【0013】

本発明のエマルション組成物は、水中油型のエマルション組成物であり、水相成分から構成された水相組成物と、油相成分から構成された油相組成物とを乳化混合して得られることが好ましい。

【0014】

また、本発明のエマルション組成物においてエマルション粒子は、水中油型である本発明のエマルション組成物において油相（分散相）として存在する。

本発明において「水相」とは、溶媒の種類にかかわらず「油相」に対する語として使用する。

【0015】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0016】

本発明において「保存安定性」とは、エマルション組成物を経時した場合であっても、組成物中に含有される油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、油溶性酸化防止の含有に期待される所期の効果が長期に亘り維持できる性質を意味する。

【0017】

以下、本発明における各構成要素について更に詳細に説明する。

【0018】

（I / O 値が 0 . 15 以下の油剤）

本発明のエマルション組成物は、I / O 値が 0 . 15 以下の油剤（以下、適宜「特定油剤」と称する。）を油相に含有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

本発明における特定油剤としては、I / O 値が 0 . 1 5 以下の油剤に含まれる化合物であれば制限なく適用することができる。

【 0 0 2 0 】

特定油剤は、1 種のみであってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

I / O 値とは、有機性基と無機性基との比により、化合物が示す親疎水性の尺度を表す指標となるパラメーターである。「I」は無機性を、「O」は有機性を表し、I / O 値が大きいほど無機性が高いことを表す。I / O 値については、「有機概念図」(甲田善生著・三共出版、1 9 8 4 年)にその詳細な解説がある。

10

【 0 0 2 2 】

I / O 値の概念は、化合物の性質を、共有結合性を表す有機性基と、イオン結合性を表す無機性基とに分け、全ての有機化合物を有機軸、無機軸と名付けた直行座標上の 1 点ずつに位置づけて示すものである。

無機性値とは、有機化合物が有している種々の置換基や結合等の沸点への影響力の大小を、水酸基を基準に数値化したものである。また、有機性値とは、分子内のメチレン基を単位とし、そのメチレン基を代表する炭素原子の沸点への影響力を基準にして定めたものである。

【 0 0 2 3 】

I / O 値は、値が 0 に近いほど非極性(疎水性、有機性が大きい)の有機化合物であることを示し、値が大きいほど極性(親水性、無機性が大きい)の有機化合物であることを示す。

20

【 0 0 2 4 】

本発明において I / O 値の算出に用いる有機性(O 値)、無機性(I 値)の基準値を下記表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

	O 値	I 値
分子内炭素数	20	0
炭素-炭素 2 重結合	0	2
炭素-炭素 3 重結合	0	3
炭素鎖分岐数	-10	0
COO	0	60
-OH	0	100
-O-	0	20

30

【 0 0 2 6 】

特定油剤の I / O 値は 0 以上 0 . 1 5 以下であり、油溶性酸化防止剤の分解抑制の観点から、0 . 0 5 以上 0 . 1 3 以下が好ましく、0 . 0 6 以上 0 . 1 1 以下がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、本発明において「油剤」とは、2 5 1 a t m において、水に対する溶解量が 0 . 1 質量% 以下であり、分子中に炭素数 4 以上のアルキル基を含み、ヒドロキシル基、ポリエーテル基のような親水性基を持たない化合物と定義される。

40

【 0 0 2 8 】

特定油剤に包含される化合物の中でも、乳化性と油溶性酸化防止剤の分解抑制の観点から、脂肪酸と一価のアルコールとが縮合したモノエステル化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

モノエステル化合物を構成する脂肪酸としては、炭素数 4 ~ 3 0 (より好ましくは炭素数 6 ~ 2 4、更に好ましくは炭素数 8 ~ 2 2) の脂肪酸が好ましく、例えば、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸

50

、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、エチルヘキサン酸等が挙げられる。

該脂肪酸と縮合する一価のアルコールとしては、炭素数 1 ~ 40 (より好ましくは炭素数 2 ~ 30、更に好ましくは炭素数 3 ~ 24) の一価のアルコールが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、2 - オクチルドデカノール等が挙げられる。

【0030】

特定油剤として適用されるモノエステル化合物は、I/O 値が 0.15 以下となる組み合わせで、上記の脂肪酸と一価のアルコールとを縮合させた化合物であることが好ましい。

10

【0031】

特定油剤として具体的には、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、エチルヘキサン酸セチル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソステアリル、炭酸ジアルキル (C14, 15)、流動パラフィン等が挙げられるがこれらに限定されない。また、特定油剤としては市販品を用いてもよい。

【0032】

油相を構成する成分の全質量に対する特定油剤の含有量は、油溶性酸化防止剤の酸化分解抑制の観点から、50 質量%以上であることが好ましく、50 質量% ~ 99 質量%がより好ましく、85 質量% ~ 99 質量%がより好ましく、90 質量% ~ 99 質量%が更に好ましい。

20

【0033】

本発明のエマルション組成物における特定油剤の含有量は、エマルション組成物の全質量に対して、0.0001 質量% ~ 40 質量%であることが好ましく、0.001 質量% ~ 30 質量%がより好ましく、0.01 質量% ~ 25 質量%が更に好ましい。

【0034】

特定油剤と油溶性酸化防止剤との含有比 (特定油剤 : 油溶性酸化防止剤) としては、油溶性酸化防止剤の酸化分解抑制及び乳化性の観点から、質量基準で、1 : 1 ~ 10000 : 1 が好ましく、1 : 1 ~ 1000 : 1 がより好ましく、3 : 1 ~ 200 : 1 が更に好ましい。

30

【0035】

特定油剤と水溶性酸化防止剤との含有比 (特定油剤 : 水溶性酸化防止剤) としては、油溶性酸化防止剤の酸化分解抑制の観点から、質量基準で、30 : 1 ~ 1 : 10000 が好ましく、20 : 1 ~ 1 : 1000 がより好ましく、10 : 1 ~ 1 : 200 が更に好ましい。

【0036】

< 油溶性酸化防止剤 >

本発明のエマルション組成物は、油溶性酸化防止剤を少なくとも 1 種含有する。

本発明における油溶性酸化防止剤は、油相 (エマルション粒子) の構成成分の一つとして含有される。

40

本発明のエマルション組成物に含有される油溶性酸化防止剤は、1 種のみであってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

本発明において「油溶性酸化防止剤」とは、「抗酸化剤の理論と実際」(梶本著、三書房、1984 年)、「酸化防止剤ハンドブック」(猿渡、西野、田端著、大成社、1976 年)に記載の各種酸化防止剤、及び後述するカロテノイドのうち、25、1 a t m において、水に対する溶解量が 0.1 質量%以下であり、酸化防止剤として機能する化合物であればよい。

以下に、好ましい油溶性酸化防止剤を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

【 0 0 3 7 】

本発明における好適な油溶性酸化防止剤の例には、フェノール系酸化防止剤、ビタミン E 類、カロテノイド等が含まれる。これらの油溶性酸化防止剤の中でも、リコピン、アスタキサンチン等のカロテノイド、トコトリエノール等のビタミン E 類は、エマルション組成物の保存期間が長期化するに従い、特に酸化分解され易い油溶性酸化防止剤であるが、本発明のエマルション組成物においては、これらの酸化分解され易い油溶性酸化防止剤が用いられた場合においても、油溶性酸化防止剤の含有に期待される効果を長期間に亘って維持することができる。

【 0 0 3 8 】

～フェノール系酸化防止剤～

フェノール系酸化防止剤としては、芳香族カルボン酸類、ケイ皮酸類又はエラグ酸類、BHT（ブチルヒドロキシトルエン）、BHA（ブチルヒドロキシアニソール）、ビタミン E 類等が挙げられる。

10

【 0 0 3 9 】

芳香族カルボン酸類の例としては、没食子酸（3，4，5 - ヒドロキシ安息香酸）、並びにそれら誘導体を挙げることができる。没食子酸（3，4，5 - ヒドロキシ安息香酸）の誘導体としては、没食子酸プロピル、エピカテキンガラート、エピガロカテキンガラート等の没食子酸エステル、ガロタンニン等の没食子酸配糖体を挙げることができる。

ケイ皮酸類の例としては、フェルラ酸及びクロロゲン酸等、並びにそれらの誘導体を挙げることができる。フェルラ酸及びクロロゲン酸の誘導体としては、フェルラ酸エステルを挙げることができる。具体的には、フェルラ酸、 γ - オリザノール（米ぬか抽出物）、コーヒー酸（カフェ酸又は 3，4 - ジヒドロキシケイ皮酸）、クロロゲン酸、グリセリルフェルラ酸、ジヒドロフェルラ酸等を挙げることができる。

20

エラグ酸類としては、エラグ酸を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

～ビタミン E 類～

ビタミン E 類としては、特に限定されず、例えばトコフェロール及びその誘導体からなる化合物群、並びにトコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群から選ばれるものが挙げられる。これらは単独で用いても、複数併用して用いてもよい。また、トコフェロール及びその誘導体からなる化合物群とトコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群からそれぞれ選択されたものを組み合わせて使用してもよい。

30

【 0 0 4 1 】

トコフェロール及びその誘導体からなる化合物群としては、dl - α - トコフェロール、dl - β - トコフェロール、dl - γ - トコフェロール、dl - δ - トコフェロール、酢酸 dl - α - トコフェロール、ニコチン酸 - dl - α - トコフェロール、リノール酸 - dl - α - トコフェロール、コハク酸 dl - α - トコフェロール等が含まれる。これらの内で、dl - α - トコフェロール、dl - β - トコフェロール、dl - γ - トコフェロール、dl - δ - トコフェロール、及び、これらの混合物（ミックストコフェロール）がより好ましい。また、トコフェロール誘導体としては、これらのカルボン酸エステル、特に酢酸エステルが好ましく用いられる。

40

トコトリエノール及びその誘導体からなる化合物群としては、 α - トコトリエノール、 β - トコトリエノール、 γ - トコトリエノール、 δ - トコトリエノール等が含まれる。また、トコトリエノール誘導体としては、これらのカルボン酸エステル、特に酢酸エステルが好ましく用いられる。

【 0 0 4 2 】

～カロテノイド～

本発明のエマルション組成物において、油溶性酸化防止剤のより好適な態様の一つとしてカロテノイドが含まれる。

【 0 0 4 3 】

本発明におけるカロテノイドは、1 種のみであってもよいし、2 種以上を併用してもよ

50

い。

【 0 0 4 4 】

カロテノイドは、黄色から赤のテルペノイド類の色素であり、植物類、藻類、及びバクテリアに由来するものを、その例として挙げることができる。また、カロテノイドは、天然由来のものに限定されず、常法に従って得られるものであればいずれのものであってもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明におけるカロテノイドとして、具体的には、リコピン、 α -カロテン、 β -カロテン、 γ -カロテン、 δ -カロテン、アクチニオエリスロール、ビキシン、カンタキサンチン、カプソルピン、 β -8'-アポ-カロテナール(アポカロテナール)、 β -12'-アポ-カロテナール、キサントフィル類(例えば、アスタキサンチン、フコキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、カプサンチン、 β -クリプトキサンチン、ピオラキサンチン等)、及びこれらのヒドロキシル又はカルボキシル誘導体が挙げられる。これらのカロテノイドは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【 0 0 4 6 】

本発明におけるカロテノイドは、結晶性のカロテノイドである。ここで、「結晶性カロテノイド」は、特定のカロテノイドを示すものではなく、カロテノイドを含むオイル、もしくはペースト等の形態とした場合に、その製造方法、あるいは処理、保存等の様々な要因により、-5 ~ 35 の温度領域のいずれかの温度において結晶体として存在し得るカロテノイドを意味する。特に、後述するリコピン、 β -カロテン、 δ -カロテン、ゼアキサンチン、ルテイン、アスタキサンチン等は、結晶体が存在しやすいカロテノイドである。

20

【 0 0 4 7 】

本発明のエマルション組成物は、カロテノイドの中でもリコピンを含有することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

リコピンは、化学式 $C_{40}H_{56}$ (分子量536.87)で表されるカロテノイドであり、カロテノイドの一種カロテン類に属し、474nm(アセトン)に吸収極大を示す赤色色素である。

【 0 0 4 9 】

リコピンは、酸化防止効果、美白効果等が非常に高いことで知られ、従来、食品、化粧品、医薬品の原材料及びそれらの加工品等への添加が要望、検討、実施されている。

30

【 0 0 5 0 】

リコピンには、分子中央の共役二重結合のcis-、trans-の異性体も存在し、例えば、全trans-、9-cis体と13-cis体などが挙げられるが、本発明においては、これらのいずれであってもよい。

【 0 0 5 1 】

リコピンは、それを含有する天然物から分離及び抽出されたりコピン含有オイル又はリコピン含有ペーストとして、本発明のエマルション組成物の調製において用いられてもよい。

40

【 0 0 5 2 】

リコピンは、天然においては、トマト、柿、スイカ、ピンクグレープフルーツなどに含まれている。リコピン含有オイル又はリコピン含有ペーストは、これらの天然物から分離及び抽出されたものであってもよい。製品での形態は、オイルタイプ、乳化液タイプ、ペーストタイプ、粉末タイプの4種類が知られている。本発明で用いられるリコピンは、天然物からの抽出物、更にこの抽出物を必要に応じて適宜精製したものであってもよい。本発明で用いられるリコピンは、合成品であってもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明におけるリコピンの好ましい形態の一つとしては、トマト由来のリコピンが挙げられる。該トマト由来のリコピンとしては、トマトバルブから抽出された油溶性抽出物に

50

含まれるリコピンが挙げられる。該トマトパルプから抽出された油溶性抽出物に含まれるリコピンは、安定性、品質、生産性の点から特に好ましい。ここで、トマトパルプから抽出された油溶性抽出物とは、トマトを粉砕して得られた粉砕物を遠心分離して得られたパルプ状の固形物から、油性溶剤を用いて抽出された抽出物を意味する。

【0054】

トマトパルプから抽出された油溶性抽出物としては、リコピン含有オイル又はペーストとして広く市販されているトマト抽出物を用いることができ、例えば、サンブライト（株）より販売されている *L y c - O - M a t o* 80%、*L y c - O - M a t o* 15%、*L y c - O - M a t o* 6%、協和発酵バイオ（株）より販売されているリコピン18等が挙げられる。

10

【0055】

本発明におけるカロテノイドは、非結晶状態で本発明のエマルション組成物に含まれていることが好ましい。本発明のエマルション組成物の好適な態様の一つは、カロテノイドとして非結晶状態のリコピンを含有する態様である。非結晶状態は結晶状態に比べて安定性が劣ることが多いが、本発明のエマルション組成物においては、結晶状態のカロテノイドを非結晶状態にすることで、更に安定性が高まる。また、カロテノイドが非結晶状態であることで、エマルション組成物を生体に適用した場合においては、経皮又は体内でのカロテノイドの吸収性をより高めることができる。

【0056】

結晶性カロテノイドが非結晶であることは、結晶構造を検出するための公知の手段を用いて確認すればよい。例えば、また、結晶性カロテノイドであることは、常法によって確認すればよく、例えば、示差走査熱量測定（Differential scanning calorimetry、DSC）、偏光顕微鏡観察、X線回折（XRD）等を利用することができる。これらの公知の技術により結晶体の検出が確認できないことをもって、非結晶とすることができる。特に本発明では、DSC吸熱ピークの存在に基づいて、非結晶であることを確認することが好ましい。具体的には、DSC Q2000（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株））を使用し、凍結乾燥し水分を除去した状態で、30～200の温度範囲で昇温・降温（15/min）の1サイクルで吸熱及び発熱温度を求め、認識可能な吸熱ピークの存在が認められないことをもって、非結晶状態とする。

20

【0057】

また、本発明のエマルション組成物に含有されるカロテノイドは、カロテノイドの安定性及び動態吸収性の点で、結晶性カロテノイドの少なくとも50質量%～100質量%が非結晶であることが好ましく、90質量%～100質量%が非結晶であることがより好ましく、95質量%～100質量%が非結晶であることがさらに好ましい。

30

カロテノイドが、非結晶の結晶性カロテノイドを少なくとも50質量%含むとは、例えば示差走査熱量測定（DSC）で測定した本発明の組成物中のカロテノイド結晶由来の吸熱ピークの吸熱量をカロテノイド結晶標品の吸熱ピークの吸熱量と比較することによって確認することができる。

また、X線回折における本発明のエマルション組成物のスペクトルをカロテノイド結晶標品のスペクトルと比較することによっても確認することができる。

40

【0058】

また、非結晶である結晶性カロテノイドの含有比率は、市販品として入手可能な結晶体であるカロテノイド試薬を用い、これを100%として、DSCピーク面積やXRD（X線回折）により得られた結果から換算することができる。結晶体であるカロテノイド試薬の市販品としては、例えば、和光純薬工業（株）から入手できる生化学用試薬などがある。

【0059】

結晶性カロテノイドは、単体でカロテノイド成分を構成してもよく、また天然物から抽出する際に用いられた油分（オイル）と共に、本発明におけるカロテノイドを構成してもよい。

50

【0060】

本発明におけるカロテノイドは、上記の結晶性カロテノイド以外に、天然由来の非結晶のカロテノイド(非結晶性カロテノイド)を含有していてもよい。

【0061】

油相を構成する成分の全質量に対する油溶性酸化防止剤の含有量は、0.01質量%～40質量%が好ましく、0.05質量%～35質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

また、本発明のエマルション組成物における油溶性酸化防止剤の含有量は、エマルション組成物の全質量に対して、0.00001質量%～10質量%が好ましく、0.00005質量%～5質量%がより好ましく、0.0001質量%～3質量%が更に好ましい。

10

【0062】

油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する場合、油相を構成する成分の全質量に対するカロテノイドの含有量は、カロテノイドに期待される機能を発揮させる観点からは、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.05質量%～3質量%がより好ましく、0.1質量%～2質量%が更に好ましい。

【0063】

油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する場合、本発明のエマルション組成物におけるカロテノイドの含有量は、エマルション組成物の全質量に対して、0.00001質量%～1質量%であることが好ましく、0.00005質量%～0.8質量%がより好ましく、0.0001質量%～0.1質量%が更に好ましい。エマルション組成物におけるカロテノイドの含有量が、0.00001質量%以上であることで、カロテノイドが有する所期の機能が期待でき、1質量%であることでより優れた保存安定性が発揮される。

20

【0064】

(水溶性酸化防止剤)

本発明のエマルション組成物は、水相に水溶性酸化防止剤を少なくとも1種含有する。

本発明において、水溶性酸化防止剤は、1種のみであってもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0065】

本発明において水溶性酸化防止剤は、酸化防止能を有し、かつ25℃の水に対する溶解量が0.3質量%以上の化合物と定義される。

30

【0066】

水溶性酸化防止剤としては、例えば、公知の水溶性酸化防止剤を適用できる。好適な水溶性酸化防止剤としては、例えば、アスコルビン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩(以下、適宜「アスコルビン酸化合物」と称する。)、エリソルビン酸及びその誘導体、並びにそれらの塩、ポリフェノール類からなる化合物群などを挙げることができる。

【0067】

アスコルビン酸としては、L体、D体、及びDL体のいずれであってもよいが、入手性等の観点からL体が好ましい。水溶性のアスコルビン酸化合物が好ましい。

【0068】

アスコルビン酸化合物としては、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸カリウム、L-アスコルビン酸カルシウム、L-アスコルビン酸リン酸エステル、L-アスコルビン酸リン酸エステルのマグネシウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステル、L-アスコルビン酸硫酸エステル2ナトリウム塩、L-アスコルビン酸ステアリン酸エステル、L-アスコルビン酸2-グルコシド、L-アスコルビル酸パルミチン酸エステル、テトライソパルミチン酸L-アスコルビル等；ステアリン酸L-アスコルビルエステル、テトライソパルミチン酸L-アスコルビルエステル、パルミチン酸L-アスコルビルエステル等のアスコルビン酸の脂肪酸エステル類等を挙げることができる。

40

【0069】

上記のアスコルビン酸化合物群の中でも、カロテノイドの分解抑制及び保存安定性の観点から、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸カル

50

シウム、L - アスコルビン酸リン酸エステル、又はL - アスコルビン酸硫酸エステル2ナトリウム塩が好ましい。

【0070】

アスコルビン酸化合物の特に好適な態様の一つは、少量でも十分な効果が得られる観点から、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、又はこれらの組合せである。

【0071】

エリソルビン酸及びその誘導体、並びにその塩としては、エリソルビン酸、エリソルビン酸Na、エリソルビン酸K、エリソルビン酸Ca、エリソルビン酸リン酸エステル、エリソルビン酸硫酸エステル等が挙げられる。

【0072】

ポリフェノール類からなる化合物群としては、フラボノイド類（カテキン、アントシアニン、フラボン配糖体、イソフラボン配糖体、フラバン配糖体、フラバノン、ルチン配糖体）、フェノール酸類（クロロゲン酸、エラグ酸、没食子酸、没食子酸プロピル）、リグナン配糖体類、クルクミン配糖体類、クマリン類、などが挙げられる。また、これらの化合物は、天然物由来の抽出物中に多く含まれるため、抽出物という状態で利用することができる。

【0073】

水溶性酸化防止剤としては、油水界面での還元反応促進の観点から、アスコルビン酸化合物であることが好ましい。

【0074】

水溶性酸化防止剤としては、適宜、市販品を使用してもよい。

【0075】

水相を構成する成分の全質量に対する水溶性酸化防止剤の含有量は、カロテノイドの分解抑制及び保存安定性の観点から、0.001質量%～3.0質量%が好ましく、0.01質量%～2.0質量%がより好ましく、0.05質量%～1.5質量%が更に好ましい。

【0076】

本発明のエマルション組成物における水溶性酸化防止剤の含有量は、エマルション組成物の全質量に対して、0.001質量%～3.0質量%が好ましく、0.01質量%～2.0質量%がより好ましく、0.05質量%～1.5質量%が更に好ましい。

【0077】

（他の成分）

本発明のエマルション組成物は、特定油剤、油溶性酸化防止剤、及び水溶性酸化防止剤の他、これら以外の他の成分を、油相成分又は水相成分として所望により含有してもよい。以下、本発明に用いる他の成分について説明する。

【0078】

<（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル>

本発明のエマルション組成物は、油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する場合、エマルション粒子に含まれる油相成分として、（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルを含有することが好ましい。

【0079】

（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリン単位の数1～5であり脂肪酸単位の数1～6であって、グリセリン単位の水酸基を少なくとも1つ有する（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルであることが好ましい。

油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含む場合には、このような所定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルとカロテノイドとの共溶解物では、カロテノイドの再結晶化が抑制される。

【0080】

グリセリン単位の数5以下の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルは、カロテノイドとの親和性が高く、一方、脂肪酸単位の数6以下の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルは

10

20

30

40

50

、カロテノイドの結晶抑制効果が高い。また、グリセリン単位の水酸基を含む（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルを含むことにより、油性酸化防止剤としてカロテノイドを用いた場合においてもカロテノイドの結晶化を十分に抑制できる。

【0081】

（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルは、カロテノイドの再結晶抑制等の観点から、グリセリン単位数（平均重合度）が1～5、より好ましくは1～4であるグリセリンと、脂肪酸単位数が1～6、より好ましくは1～5であり且つ、炭素数8～22の脂肪酸（例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびベヘン酸）、より好ましくは炭素数14～18の脂肪酸とのエステルであることが好ましい。

10

【0082】

これらの（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの中でも、共溶解時における均一溶解性の観点から、分子量が1000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2500以下であることが更に好ましい。

また、カロテノイドとの親和性の観点から、（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルのHLBは9以下であることが好ましく、HLBが6以下であることがより好ましい。

【0083】

本発明のエマルション組成物に使用可能な（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノステアリン酸ジグリセリル、モノステアリン酸トリグリセリル、モノグリセリン酸ペンタグリセリル、ジパルミチン酸トリグリセリル、ジステアリン酸グリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル等が挙げられ、再結晶抑制及び均一溶解性の観点から、ミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノステアリン酸ジグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル、又はトリステアリン酸テトラグリセリルが好ましい。

20

【0084】

（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルの含有量（質量）は、エマルション組成物の安定性の観点から、カロテノイドの全質量に対して0.01倍量～9倍量であることが好ましく、0.1倍量～8倍量であることがより好ましく、0.3倍量～5倍量であることが更に好ましい。

30

エマルション組成物におけるポリグリセリン脂肪酸エステルの全質量が、カロテノイドの全質量の0.01倍量であれば、結晶性のカロテノイドの十分な結晶抑制効果が期待でき、一方、9倍量以下であればエマルションとしたときのエマルション粒子の粒子径の増大を抑制することができる。

【0085】

<他の油性成分>

本発明のエマルション組成物におけるエマルション粒子を構成する他の成分として、上記にて既に言及した各成分の他、他の油性成分を含んでもよい。

他の油性成分としては、25における水への溶解度が0.3質量%未満であり、本発明における油相成分に90で5質量%以上溶解する成分であれば、特に限定はなく、目的に応じた物性や機能性を有するものを適宜選択して使用することができる。例えば、脂溶性ビタミン類（ビタミンE類は含まれない。）等が好ましく用いられる。

40

【0086】

また、パルミチン酸エリソルビルエステル、テトライソパルミチン酸エリソルビルエステル等のエリソルビン酸の脂肪酸エステル類；ジパルミチン酸ピリドキシン、トリパルミチン酸ピリドキシン、ジラウリン酸ピリドキシン、ジオクタン酸ピリドキシン等のビタミンB₆の脂肪酸エステル類等も、脂溶性ビタミン類として挙げるができる。

【0087】

<乳化剤>

本発明のエマルション組成物には、既述した成分の他、油相成分として使用可能な乳化

50

剤を含んでもよい。このような油相成分として使用可能な乳化剤としては、例えば、後述する乳化剤のうちHLBが7以下のものが挙げられる。

【0088】

また、本発明のエマルション組成物における水相は、水性媒体、特に水で構成されており、少なくとも乳化剤を含むものであることが好ましい。

【0089】

乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤のいずれであってもよい。

また、乳化剤は、乳化力の観点から、HLBが10以上であることが好ましく、12以上が更に好ましい。HLBが低すぎると、乳化力が不十分となることがある。なお、抑泡効果の観点からHLB=5以上10未満の乳化剤を併用してもよい。

ここで、HLBは、通常界面活性剤の分野で使用される親水性-疎水性のバランスで、通常用いる計算式、例えば川上式等が使用できる。川上式を次に示す。

$$HLB = 7 + 11.7 \log (M_w / M_o)$$

ここで、 M_w は親水基の分子量、 M_o は疎水基の分子量である。

また、カタログ等に記載されているHLBの数値を使用してもよい。

また、上記の式からも分かるように、HLBの加成性を利用して、任意のHLB値の乳化剤を得ることができる。

【0090】

本発明のエマルション組成物の調製において、乳化操作を行うことでエマルション粒子の粒子径を120nm以下（好ましくは100nm以下）に調整する際における乳化剤の含有量は、エマルション粒子の微細化と分散安定性の点から、該油相成分の全質量に対して0.5倍以上が好ましく、0.55倍以上がより好ましく、0.6倍以上が更に好ましい。乳化剤の含有量の上限値については特に制限はないが、例えば3倍以下とすることができる。

また、エマルション組成物の発泡抑制の点からは、乳化剤の含有量は、エマルション組成物の全質量に対して30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。乳化剤の含有量の下限値については特に制限はなく、例えば、エマルション組成物の全質量に対して1質量%以上とすることができる。

【0091】

乳化剤の中でも、低刺激性であること、環境への影響が少ないこと等から、非イオン性界面活性剤が好ましい。非イオン性界面活性剤の例としては、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらのうち、エマルション粒子の微細化の点から、ポリグリセリン脂肪酸エステルが特に好ましい。

【0092】

本発明のエマルション組成物の好適な態様の一つは、HLBが10以上の乳化剤を、前記油相量の50質量%以上かつエマルション組成物の全質量に対して15質量%以下の量で含有する態様である。該HLBが10以上の乳化剤としては、ポリグリセリン脂肪酸エステルであることが好ましい。

【0093】

ショ糖脂肪酸エステルとしては、組成物における分散粒子の安定性の観点から、ショ糖脂肪酸エステルを構成する脂肪酸の炭素数が12~20のものが好ましく、14~16がより好ましい。

【0094】

ショ糖脂肪酸エステルの好ましい例としては、ショ糖ジオレイン酸エステル、ショ糖ジステアリン酸エステル、ショ糖ジパルミチン酸エステル、ショ糖ジミリスチン酸エステル、ショ糖ジラウリン酸エステル、ショ糖モノオレイン酸エステル、ショ糖モノステアリン酸エステル、ショ糖モノパルミチン酸エステル、ショ糖モノミリスチン酸エステル、ショ

10

20

30

40

50

糖モノラウリン酸エステル等が挙げられ、これらの中でも、ショ糖モノオレイン酸エステル、ショ糖モノステアリン酸エステル、ショ糖モノパルミチン酸エステル、ショ糖モノミリスチン酸エステル、ショ糖モノラウリン酸エステルがより好ましい。

本発明においては、これらのショ糖脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

【0095】

水相組成物には、乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステルを含むことが好ましい。

このようなポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、平均重合度が6以上、好ましくは6～15、より好ましくは8～10のポリグリセリンと、炭素数8～18の脂肪酸、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、及びリノール酸と、のエステルである。

10

【0096】

ポリグリセリン脂肪酸エステルの好ましい例としては、ヘキサグリセリンモノオレイン酸エステル、ヘキサグリセリンモノステアリン酸エステル、ヘキサグリセリンモノパルミチン酸エステル、ヘキサグリセリンモノミリスチン酸エステル、ヘキサグリセリンモノラウリン酸エステル、デカグリセリンモノオレイン酸エステル、デカグリセリンモノステアリン酸エステル、デカグリセリンモノパルミチン酸エステル、デカグリセリンモノミリスチン酸エステル、デカグリセリンモノラウリン酸エステル等が挙げられる。

これらの中でも、より好ましくは、デカグリセリンモノオレイン酸エステル（HLB＝12）、デカグリセリンモノステアリン酸エステル（HLB＝12）、デカグリセリンモノパルミチン酸エステル（HLB＝13）、デカグリセリンモノミリスチン酸エステル（HLB＝14）、デカグリセリンモノラウリン酸エステル（HLB＝16）などである。

20

【0097】

乳化剤として用いられるHLBが10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルが有する脂肪酸基の炭素数としては、油性酸化防止剤の安定性の観点から、16以下（より好ましくは15、更に好ましくは14）であることが好ましい。HLBが10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルとして、炭素数がより小さい脂肪酸基を有するものを用いることで、油水界面における油性酸化防止剤と水性酸化防止剤の反応を促進しうると考えられる。

【0098】

本発明においては、これらのポリグリセリン脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

30

【0099】

本発明におけるソルビタン脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の炭素数が8以上のものが好ましく、12以上のものがより好ましい。ソルビタン脂肪酸エステルの好ましい例としては、モノカプリル酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、オレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等が挙げられる。

本発明においては、これらのソルビタン脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

40

【0100】

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の炭素数が8以上のものが好ましく、12以上のものがより好ましい。また、ポリオキシエチレンのエチレンオキサイドの長さ（付加モル数）としては、2～100が好ましく、4～50がより好ましい。

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルの好ましい例としては、ポリオキシエチレンモノカプリル酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノラウリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレントリステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンイソステ

50

アリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキイソステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンセスキオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレントリオレイン酸ソルビタン等が挙げられる。

これらのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを、単独又は混合して用いることができる。

【0101】

更に、本発明における乳化剤として、レシチンなどのリン脂質を含有してもよい。

本発明に用いるリン脂質は、グリセリン骨格と脂肪酸残基及びリン酸残基を必須構成成分とし、これに、塩基や多価アルコール等が結合したもので、レシチンとも称されるものである。リン脂質は、分子内に親水基と疎水基を有しているため、従来から、食品、医薬品、化粧品分野で、広く乳化剤として使用されている。

10

【0102】

産業的にはレシチン純度60%以上のものがレシチンとして利用されており、本発明でも利用できるが、微細な油滴粒径の形成及び機能性油性成分の安定性の観点から、好ましくは一般に高純度レシチンと称されるものであり、これはレシチン純度が80%以上、より好ましくは90%以上のものである。

【0103】

リン脂質としては、植物、動物及び微生物の生体から抽出分離された従来公知の各種のものを挙げるることができる。

このようなリン脂質の具体例としては、例えば、大豆、トウモロコシ、落花生、ナタネ、麦等の植物や、卵黄、牛等の動物及び大腸菌等の微生物等から由来する各種レシチンを挙げるることができる。

20

このようなレシチンを化合物名で例示すると、ホスファチジン酸、ホスファチジルグリセリン、ホスファチジリンノシトール、ホスファチジエタノールアミン、ホスファチジメチルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリン、ビスホスファチジン酸、ジホスファチジルグリセリン（カルジオリピン）等のグリセロレシチン；スフィンゴミエリン等のスフィンゴレシチン等を挙げるることができる。

また、本発明においては、上記の高純度レシチン以外にも、水素添加レシチン、酵素分解レシチン、酵素分解水素添加レシチン、ヒドロキシレシチン等を使用することができる。本発明で用いることができるこれらのレシチンは、単独又は複数種の混合物の形態で用いることができる。

30

【0104】

<多価アルコール>

本発明のエマルション組成物は、防腐性、粘度調節、粒径調節の目的で、多価アルコールを含有してもよい多価アルコールは、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。

多価アルコールは、二価以上のアルコールであれば特に限定されない。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、イソブレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、マルチトール、還元水あめ、蔗糖、ラクチトール、バラチニット、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、キシロース、グルコース、ラクトース、マンノース、マルトース、ガラクトース、フルクトース、イノシトール、ペンタエリスリトール、マルトトリオース、ソルビタン、トレハロース、澱粉分解糖、澱粉分解糖還元アルコール等が挙げられる。

40

多価アルコールは、水相組成物の全質量に対して任意の割合で含有させることができる。

【0105】

50

< その他の添加成分 >

上記各成分の他、食品、化粧品等の分野において通常用いられる成分を、本発明にかかるエマルション組成物に、当該組成物の形態に応じて適宜配合してもよい。添加成分は、添加成分の特性によって、油相組成物又は水相組成物の成分として配合してもよく、エマルション組成物の水相への添加成分として配合してもよい。

【0106】

このような他の成分としては、グルコース、果糖、乳糖、麦芽糖、ショ糖、ペクチン、カップーカラギーナン、ローカストビーンガム、グアーガム、ヒドロキシプロピルグアガム、キサンタンガム、カラヤガム、タマリンド種子多糖、アラビアガム、トラガカントガム、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、デキストリン等の単糖類又は多糖類；ソルビトール、マンニトール、マルチトール、ラクトース、マルトトリイトール、キシリトールなどの糖アルコール；塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩；カゼイン、アルブミン、メチル化コラーゲン、加水分解コラーゲン、水溶性コラーゲン、ゼラチン等の分子量5000超のタンパク質；カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体等の合成高分子；ヒドロキシエチルセルロース・メチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体；などを挙げることができ、その機能に基づいて、例えば機能性成分、賦形剤、粘度調整剤等として含んでもよい。

その他、例えば、種々の薬効成分、pH調整剤、pH緩衝剤、紫外線吸収剤、防腐剤、香料、着色剤等、通常、その用途で使用する他の添加物を併用することができる。

【0107】

< pH >

本発明のエマルション組成物のpHは、乳化安定性の点で、4.0～10.0であることが好ましく、5.0～9.0であることがより好ましい。

【0108】

< エマルション粒子径 >

本発明のエマルション組成物中に含まれるエマルション粒子の平均粒子径は、水溶性酸化防止剤による油性酸化防止剤の還元促進、エマルション粒子の生体の表皮等への浸透性の観点から、120nm以下であり、100nm以下であることがより好ましく、80nm以下であることが更に好ましい。エマルション粒子の平均粒子径の下限値としては、特に制限はないが、例えば、0.8nm以上とすることができる。

【0109】

本発明におけるエマルション粒子の平均粒子径とは、エマルション組成物中に存在するエマルション粒子の体積平均粒径を意味する。本発明のエマルション組成物に含まれるエマルションの平均粒子径は、精度と測定の簡便さから、動的光散乱法を用いて測定する。

【0110】

動的光散乱を用いた市販の測定装置としては、濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））、ナノトラックUPA（日機装（株））、ナノサイザー（マルバーン社製）等が挙げられる。本発明におけるエマルション粒子の平均粒子径は、濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））を用いて23で測定した値を採用する。粒径の測定方法は、本発明のエマルション組成物から分取した試料に含まれる油成分の濃度が1質量%になるように純水で希釈を行い、石英セルを用いて測定を行う。粒径は、試料屈折率として1.600、分散媒屈折率として1.333（純水）、分散媒の粘度として純水の粘度を設定した時の体積平均径として求めることができる。

具体的には、測定試料となるエマルション組成物を、ミリQ水で10倍に希釈して測定し、メジアン径（ $d = 50$ ）として求める。

なお、エマルション粒子の平均粒子径は、組成物の成分以外に、製造方法における攪拌条件（せん断力、温度又は圧力）、油相と水相比率等の要因によって調整することができる。

【0111】

< エマルション組成物の製造方法 >

本発明のエマルション組成物は、少なくとも特定油剤及び油溶性酸化防止剤を含有する油相組成物と、水相組成物と、を混合すること、を含む製造方法により製造することが好ましい。

【 0 1 1 2 】

本発明のエマルション組成物の製造方法における水相への水溶性酸化防止剤の添加は、油相組成物と混合する前の水相組成物に水溶性酸化防止剤を添加する態様であってもよいし、油相組成物と水相組成物とを混合して調製されたエマルション組成物に水溶性酸化防止剤を添加する態様のいずれでもよいが、後者の添加態様がより好ましい。

【 0 1 1 3 】

水溶性酸化防止剤は、それ自体を水相組成物又は調製後のエマルション組成物に直接添加してもよいが、水溶性酸化防止剤を含有する水溶液を調製し、該水溶液を水相組成物又は調製後のエマルション組成物に添加することがより好ましい。該水溶液は所望により任意の添加剤を含有してもよい。

【 0 1 1 4 】

本発明のエマルション組成物の好ましい製造方法としては、特定油剤及び油溶性酸化防止剤を油相に含有する水中油型エマルション組成物を予め調製した後、得られた水中油型エマルション組成物に、水溶性酸化防止剤を含有する水溶液を稀釈液として用いて添加する方法が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

また、本発明において、特定油剤及び油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する油相組成物を得るための好ましい態様の一つは、後述の如く水相組成物と混合する前の油相組成物を 90 以上の温度条件で加熱することを含む態様である。かかる態様により油相組成物を得る場合、アスコルビン酸化合物などの熱分解性を示す水溶性酸化防止剤の使用を考慮すれば、特定油剤及び油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有するエマルション組成物が調製された後に、該エマルション組成物に水溶性酸化防止剤を添加する態様が好ましい。

【 0 1 1 6 】

以下、本発明のエマルション組成物の好適な製造方法について、油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを用いる方法を例に更に詳細に説明する。

【 0 1 1 7 】

特定油剤及び油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する油相組成物を得るための好ましい態様の一つとしては、特定油剤と、カロテノイドと、グリセリン単位の数 が 1 ~ 3 であり脂肪酸単位の数 が 1 ~ 6 であって、グリセリン単位の水酸基を少なくとも 1 つ有する（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと、酸化防止剤とを含む油相成分混合液を、 90 以上の温度条件で加熱することを含む態様が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

以下、特定油剤及び油溶性酸化防止剤としてカロテノイドを含有する態様の油相組成物を用いたエマルション組成物の製造方法を例に、エマルション組成物の製造方法を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

【 0 1 1 9 】

本態様の製造方法によれば、カロテノイドを所定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル及び酸化防止剤と共にカロテノイドの溶解温度以上の温度条件下で加熱するので、カロテノイドが所定の（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと共に共溶解する。水相組成物と共に加熱乳化する油相組成物を、この共溶解により得られたカロテノイド含有油相組成物とすることによって、乳化により得られたエマルション組成物は、リコピンなどの結晶性カロテノイドの結晶化が抑制された組成物となる。

【 0 1 2 0 】

本態様の製造方法においては、まず、特定油剤と、カロテノイドと、グリセリン単位の数 が 1 ~ 6 であり脂肪酸単位の数 が 1 ~ 6 であって、グリセリン単位の水酸基を少なくと

10

20

30

40

50

も１つ有する（ポリ）グリセリン脂肪酸エステルと、酸化防止剤とを混合し、油相成分混合液を得る（以下、「油相成分混合工程」ともいう。）ことができる。該油相成分混合液は、必要に応じてその他の油相成分を含んでいてもよい。

【０１２１】

油相成分混合工程において用いられる油相成分混合液に含有される特定油剤、カロテノイド、（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル、酸化防止剤、及び他の成分の具体例、含有量及これらの好ましい範囲は、本発明のエマルション組成物に含まれる各成分について記載したものと同一である。

【０１２２】

その後、前記油相成分混合液を、９０以上の温度条件で加熱することにより、油相組成物を得る（以下、「油相成分加熱工程」ともいう。）ことができる。加熱温度は、９０

以上であればよく、加熱温度は９０～１５５とすることができ、熱分解の抑制の観点から１１０～１５０であることが好ましく、１２０～１４５であることがより好ましい。

【０１２３】

油相成分加熱工程における加熱時間は、油相成分混合液中のカロテノイドが溶解する時間であればよく、効率よく結晶体の非結晶化および過剰な熱によるカロテノイドの分解を抑制する観点から１０分～６０分であることが好ましく、５分～４５分であることがより好ましいが、これに限定されない。

このような加熱処理によって、カロテノイドを含む油相成分混合液から油相組成物を得ることができる。

【０１２４】

なお、加熱処理においては、油相成分混合液全体が均一な温度となるようにすることが好ましいため、加熱しながら十分に攪拌することが好ましく、密閉容器を用い攪拌しながら加熱し一定温度に保持することが望ましい。

上記油相成分加熱工程によって、油相組成物が得られる。

【０１２５】

油相成分加熱工程の後に、油相成分加熱工程により得られた油相組成物と、所定の水相成分を含有する水相組成物（水溶性酸化防止剤を含有してもよい。）と、を乳化すること（乳化工程）を含む。これにより、カロテノイドを含む油相成分が油滴（エマルション粒子）として水中に微細分散された水中油型エマルション組成物を得ることができる。この組成物では、カロテノイドが安定して維持される。

【０１２６】

なお、加熱処理においては、油相成分混合液全体が均一な温度となるようにすることが好ましいため、加熱しながら十分に攪拌することが好ましく、密閉容器を用い攪拌しながら加熱し一定温度に保持することが望ましい。

上記油相成分加熱工程によって、油相組成物が得られる。

【０１２７】

油相成分加熱工程の後に、油相成分加熱工程により得られた油相組成物と、所定の水相成分を含有する水相組成物（水溶性酸化防止剤を含有してもよい。）と、を乳化すること（乳化工程）を含む。これにより、特定油剤及びカロテノイドを含む油相成分が油滴（エマルション粒子）として水中に微細分散された水中油型エマルション組成物を得ることができる。この組成物では、カロテノイドが安定して維持される。

【０１２８】

乳化分散における油相と水相との比率（質量）は、特に限定されるものではないが、油相／水相比率（質量％）として０．１／９９．９～５０／５０が好ましく、０．５／９９．５～３０／７０がより好ましく、１／９９～２０／８０が更に好ましい。

油相／水相の比率を上記範囲とすることにより、有効成分を充分に含み、実用上十分な安定性を有するエマルション組成物が得られるため好ましい。

【０１２９】

10

20

30

40

50

加圧乳化は、１ステップの乳化操作を行うことでもよいが、２ステップ以上の乳化操作を行うことが均一で微細なエマルション粒子（乳化粒子）を得る点から好ましい。

具体的には、剪断作用を利用する通常の乳化装置（例えば、スターラーやインペラー攪拌、ホモミキサー、連続流通式剪断装置等）を用いて乳化するという１ステップの乳化操作に加えて、高圧ホモジナイザー等を通して乳化する等の方法で２種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。高圧ホモジナイザーを使用することで、エマルション組成物におけるエマルション粒子を更に均一な微粒子の液滴に揃えることができる。また、乳化操作は、更に均一な粒子径を有する液滴を得る目的で複数回行ってよい。

【０１３０】

ここで使用可能な乳化手段は、自然乳化法、界面化学的乳化法、電気乳化法、毛管乳化法、機械的乳化法、超音波乳化法等一般に知られている乳化法のいずれも使うことができる。

【０１３１】

エマルション組成物中のエマルション粒子をより微細化するための有用な方法として、PIT乳化法、ゲル乳化法等の界面化学的乳化法が知られている。この方法は消費するエネルギーが小さいという利点があり、熱で劣化しやすい素材を微細に乳化する場合に適している。

【０１３２】

また、汎用的に用いられる乳化法として、機械力を用いた方法、すなわち外部から強い剪断力を与えることで油滴を分裂させる方法が適用されている。機械力として最も一般的なものは、高速、高剪断攪拌機である。このような攪拌機としては、ホモミキサー、ディスパーミキサーおよびウルトラミキサーと呼ばれるものが市販されている。

【０１３３】

また、微細化に有用な別な機械的な乳化装置として高圧ホモジナイザーがあり、種々の装置が市販されている。高圧ホモジナイザーは、攪拌方式と比べて大きな剪断力を与えることが出来るために、乳化剤の量を比較的少なくても微細化が可能である。

高圧ホモジナイザーには大きく分けて、固定した絞り部を有するチャンバー型高圧ホモジナイザーと、絞りの開度を制御するタイプの均質バルブ型高圧ホモジナイザーがある。

チャンバー型高圧ホモジナイザーの例としては、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイディクス社製）、ナノマイザー（吉田機械興業（株）製）、アルティマイザー（（株）スギノマシン製）等が挙げられる。

均質バルブ型高圧ホモジナイザーとしては、ゴーリントタイプホモジナイザー（APV社製）、ラニエタイプホモジナイザー（ラニエ社製）、高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社製）、ホモゲナイザー（三和機械（株）製）、高圧ホモゲナイザー（イズミフードマシナリ（株）製）、超高圧ホモジナイザー（イカ社製）等が挙げられる。

【０１３４】

比較的エネルギー効率の良い分散装置で、簡単な構造を有する乳化装置として超音波ホモジナイザーがある。製造も可能な高出力超音波ホモジナイザーの例としては、超音波ホモジナイザーUS-600、US-1200T、RUS-1200T、MUS-1200T（以上、（株）日本精機製作所製）、超音波プロセッサーUIP2000、UIP-4000、UIP-8000、UIP-16000（以上、ヒールッシャー社製）等が挙げられる。これらの高出力超音波照射装置は25kHz以下、好ましくは15～20kHzの周波数で使用される。

【０１３５】

また、他の公知の乳化手段として、外部からの攪拌部を持たず、低エネルギーしか必要としない、スタチックミキサー、マイクロチャネル、マイクロミキサー、膜乳化装置等を使う方法も有用な方法である。

【０１３６】

本態様の製造方法において、乳化分散する際の温度条件は、特に限定されるものでないが、カロテノイドなどの機能性油性成分の安定性の観点から10～100であること

10

20

30

40

50

が好ましく、取り扱う機能性油性成分の融点などにより、適宜好ましい範囲を選択することができる。

また、本発明において高圧ホモジナイザーを用いる場合には、その圧力は、好ましくは 50 MPa 以上、より好ましくは 50 MPa ~ 280 MPa、更に好ましくは 100 MPa ~ 280 MPa で処理することが好ましい。

また、乳化分散された組成物はチャンバー通過直後 30 秒以内、好ましくは 3 秒以内に何らかの冷却器を通して冷却することが、エマルション粒子の粒子径保持の観点から好ましい。

【0137】

本態様の製造方法において、水相への水溶性酸化防止剤の添加態様として、調製後のエマルション組成物に水溶性酸化防止剤を添加する態様を採る場合、以上により得られエマルション組成物に、水溶性酸化防止剤を含有する水溶液を添加すればよい。

10

【0138】

<用途>

本発明のエマルション組成物は、カロテノイド等の油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、保存安定性にも優れることから、所期の効果が十分に期待されるエマルション組成物である。このため、本発明のエマルション組成物は、食品組成物、化粧品組成物、医薬品組成物に好ましく適用しうる。

また、本発明のエマルション組成物を含有する食品又は化粧料等の皮膚外用剤には、必要に応じて、食品又は化粧料等の皮膚外用剤に添加可能な成分を適宜添加することができる。

20

本発明のエマルション組成物を含む食品、化粧料等は、油溶性酸化防止剤の分解、エマルション状態の劣化に起因して十分に発揮されない場合がある効果、例えば良好な保存安定性を示し得る。

【0139】

化粧料としては、例えば、化粧水、美容液、乳液、クリームパック・マスク、パック、洗髪用化粧品、フレグランス化粧品、液体ボディ洗浄料、UVケア化粧品、防臭化粧品、オーラルケア化粧品等などで好適に使用される。

また、食品としては、栄養ドリンク、滋養強壮剤、嗜好性飲料、冷菓などの一般的な食品類のみならずカプセル状の栄養補助食品なども好適に使用される。

30

【実施例】

【0140】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の記載で「部」又は「%」で表示されているものは、特に断らない限り質量基準である。

【0141】

[実施例1~14、比較例1~10]

実施例1~14及び比較例1~10の各エマルション組成物を、以下の通り調製した。

【0142】

1. エマルションA~Sの調製

<エマルションAの調製>

下記油相組成物を、135 のホットプレート上にて攪拌しながら5分間加熱混合し、よく混合されたことを確認した。

下記水相組成物を、70 の恒温槽にて攪拌しながら加熱混合し、よく混合されたことを確認し、70 で保持した。

水相組成物を油相組成物に加えて攪拌混合し、超音波ホモジナイザーを用いて分散させて粗分散物を得た。その後、得られた粗分散物を更に超高压乳化装置(アルティマイザー、(株)スギノマシン社製)を用い、乳化条件を、乳化圧力: 245 MPa、パス回数(乳化操作回数): 3回として高压乳化を行った。

以上により、エマルションAを得た。

40

50

【 0 1 4 3 】

- 油相組成物 -

(1) L y c - O - M a t o 8 0 %	
(トマト由来抽出物、リコピン含有量：80%) * 1	0 . 2 1 部
(2) トリ (カプリル酸・カプリン酸) グリセリン * 2	1 3 . 8 7 部
(3) ミックストコフェロール * 3	0 . 6 4 部
(4) モノステアリン酸ジグリセリル * 4	0 . 2 8 部

【 0 1 4 4 】

* 1 : L Y C O R E D 製「 L y c - O - M a t o 8 0 %」、油溶性酸化防止剤

* 2 : 花王 (株) 製「ココナードMT」(C₈ / C₁₀ トリグリセリド、HLB = 1、
I / O 値 0 . 2 7 ~ 0 . 3 3) 10

* 3 : 理研ビタミン (株) 製「理研Eオイル800」、油溶性酸化防止剤

* 4 : 日光ケミカルズ (株) 製「 N I K K O L D G M S」(H L B = 5 . 0)

【 0 1 4 5 】

- 水相組成物 -

(1) ミリスチン酸デカグリセリル * 5	3 部
(2) グリセリン	4 5 . 0 部
(3) 精製水	3 0 . 0 部
* 5 : 日光ケミカルズ (株) 製「 D e c a g l y n - 1 M」(H L B = 1 4 . 0)	

【 0 1 4 6 】

< エマルション B ~ N の調製 >

エマルション A の調製において、油相組成物及び水相組成物の調製に用いた各成分の種類及び含有量を、表 2 示すように変更した以外は、エマルション A と同様にして、エマルション B ~ N を得た。 20

【 0 1 4 7 】

< エマルション O の調製 >

エマルション A の調製において、油相組成物及び水相組成物の調製に用いた各成分の種類及び含有量を、表 2 示すように変更し、更に、油相組成物を調製する際のホットプレート温度を 5 0 に変更した以外は、エマルション A と同様にして、エマルション N を得た。 30

【 0 1 4 8 】

< エマルション P ~ T の調製 >

エマルション A の調製において、油相組成物及び水相組成物の調製に用いた各成分の種類及び含有量を、表 2 示すように変更し、更に、油相組成物を調製する際のホットプレート温度を 7 0 に変更した以外は、エマルション A と同様にして、エマルション P ~ T を得た。

【 0 1 4 9 】

表 2 中の各成分の配合量を示す数値は「質量部」を表す。

【 0 1 5 0 】

表 2 に記載の成分のうち、前記 * 1 ~ * 5 以外の各成分の詳細は、以下の通りである。 40

- ・ヘマトコッカス藻抽出物 (アスタキサンチン 2 0 % 含有) : 武田紙器 (株) 製「 A S T O T S - S」、油溶性酸化防止剤
- ・トコトリエノール含有物 (トコトリエノール 6 7 % 含有) : エーザイフード・ケミカル (株) 製「トコトリット 9 2」、油溶性酸化防止剤
- ・セバシン酸ジエチルヘキシル : 日本精化 (株) 製「 N e o s o l u e - E H S」
- ・ミリスチン酸イソプロピル : 日光ケミカルズ (株) 製「 N I K K O L I P M - E X」
- ・イソステアリン酸イソプロピル : 日光ケミカルズ (株) 製「 N I K K O L I P I S」
- ・炭酸ジアルキル (C 1 4 , 1 5) : 日光ケミカルズ (株) 製「 L i a l c a r b S R - 1 0 0 0 / R」
- ・エチルヘキサン酸セチル : 日光ケミカルズ (株) 製「 L i a l c a r b S R - 1 0 0 50

0 / R」

- ・イソステアリン酸イソステアリル：高級アルコール工業（株）製「I S I S」
 - ・流動パラフィン：カネダ株）製「ハイコールK - 2 3 0」
 - ・ミリスチン酸オクチルドデシル：日光ケミカルズ（株）製「N I K K O L O D M - 1 0 0」
 - ・オレイン酸デカグリセリル：日光ケミカルズ（株）製「D e c a g l y n 1 - O」（H L B = 1 2 . 8）
 - ・グリセリン：花王（株）製「化粧品用濃グリセリン」
 - ・ショ糖ステアリン酸エステル：三菱化学フーズ（株）製「リョートーシュガーエステル S - 1 6 7 0」
 - ・レシチン：理研ビタミン（株）製「レシオン P」
- 【 0 1 5 1 】

【表 2】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
Lyc-O-Mato 80% (トマト抽出物、リコピン80%含有)	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21					
ASTOTS-S (ヘマトコッカス抽出物、アスタキサンチン20%含有)																1.00	1.00			1.50
トコトリット92 (トコトリエンール67%含有)																		4.00	4.00	
トリ(カプリル酸-カプリン酸)グリセリン (I/O値: 0.27~0.33)	13.87	13.87	13.87													13.36		11.00		9.30
セバシン酸エチルヘキシル (I/O値: 0.24)				13.87																
ミリスチン酸イソプロピル (I/O値: 0.18)					13.87															
イソステアリン酸イソプロピル (I/O値: 0.15)								13.87												
炭酸ジアルキル(G14, 15) (I/O値: 0.13)									13.87											
エチルヘキサン酸セチル (I/O値: 0.13)										13.87										
イソステアリン酸イソステアリル (I/O値: 0.09)											13.87									
流動パラフィン (I/O値: 0)												13.87								
ミリスチン酸オクタドデシル (I/O値: 0.09)						13.87	13.87						13.87	13.87	13.87		13.36		11.00	
ミックストコフェロール	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64			3.20
レシチン																				1.00
モノステアリン酸ジグリセリル	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28					
オレイン酸デカグリセリル		10.0												10.0						6.7
ミリスチン酸デカグリセリル	3.0		10.0	10.0	10.0	3.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		10.0	10.0	10.0	10.0		
シヨニステアリン酸エステル																				3.3
グリセリン	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
水	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	160nm	67nm	66nm	71nm	62nm	162nm	115nm	67nm	65nm	65nm	61nm	62nm	58nm	60nm	115nm	70nm	69nm	66nm	64nm	58nm
調製直後の粒子径																				
結晶有無(偏光顕微鏡観察)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	無

【 0 1 5 2 】

上記で得られたエマルジョン A ~ T について、調製直後の粒子径及び結晶の有無の確認を下記の通り行なった。結果を表 2 に併記する。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 3 】

- 粒子径 -

エマルション A ~ T を、それぞれ 5 m l ガラスバイアルに充填して試料を作製した。それぞれの試料に精製水を加えて 0 . 3 3 % 希釈液を調製し、希釈液中の粒子の体積基準での平均粒子径（メジアン粒子径）を動的光散乱計（商品名 F P A R - 1 0 0 0、大塚電子株式会社製）にて測定した。

【 0 1 5 4 】

- 結晶の有無 -

偏光顕微鏡（製品名：P C L I P S E L V 1 0 0 P O L、株式会社ニコン製）を使用して、エマルション A ~ T をそれぞれ目視にて観察し、下記の基準によりエマルション中に存在する結晶の有無を確認した。観察基準は以下の通りである。

10

無：結晶が認められない。

有：結晶が認められる。

【 0 1 5 5 】

2 . エマルション組成物の調製

上記で得られたエマルション A ~ S、及び、下記表 4 に示す組成を有する希釈液（水性酸化防止剤を含有する水溶液）を用いて、下記表 4 に記載の組成となるように、2 5 にて撹拌しながら混合することで、実施例 1 ~ 1 4 及び比較例 1 ~ 1 0 の各エマルション組成物を調製した。

20

【 0 1 5 6 】

なお、表 4 中の各成分は以下のものを用いた。

- ・アスコルビン酸：和光純薬工業株式会社製の試薬「L (+) - アスコルビン酸」
- ・没食子酸：和光純薬工業株式会社製の「没食子酸」
- ・ハイドロキノン：和光純薬工業株式会社製の「ハイドロキノン」
- ・リン酸アスコルビル M g：和光純薬工業株式会社製の「リン酸 L - アスコルビル マグネシウム」
- ・クエン酸：和光純薬工業株式会社製の「クエン酸」

表 3 中の各成分の配合量を示す数値は「質量部」を表す。

【 0 1 5 7 】

3 . 評価

上記で得られた実施例及び比較例の各エマルション組成物について、保存安定性の指標として、5 0 で 4 週間保管後のリコピン分解率の評価を行った。評価結果を表 4 に併記する。

30

【 0 1 5 8 】

< 油性酸化防止剤の分解率の評価 >

上記で得られた実施例及び比較例の各エマルション組成物を、それぞれ 2 つに分け、それぞれ 5 m l ガラスバイアルに充填し、そのうち 1 つを 5 0 にて 4 週間保存して、評価用試料を作製した。調製直後及び 4 週間保存後のそれぞれの試料について、油性酸化防止剤として含有される成分のうち、リコピン及びアスタキサンチンについては吸光度測定により得られた測定値に基づき、トコトリエノールについては高速液体クロマトグラフィー（H P L C）により得られた測定値に基づき、分解率（%）を以下に示す通り算出した。分解率（%）が小さい程、保存安定性に優れることを示す。

40

【 0 1 5 9 】

・リコピン及びアスタキサンチン

リコピン及びアスタキサンチンについては、以下の測定条件に従い吸光度を測定し、下記式（A）により分解率（%）を算出した。

分解率（%）=（調製直後の吸光度 - 5 0 で 4 週間保存した後の吸光度）/ 調製直後の吸光度 × 1 0 0 . . . 式（A）

【 0 1 6 0 】

~ 吸光度の測定条件 ~

50

各試料におけるリコピン又はアスタキサンチンの濃度が 0.0004% となるように純水で希釈し、UV-VISIBLE スペクトルフォトメーター UV-2550 ((株) 島津製作所製) を用いて、10 mm セルにて 510 nm (リコピン)、478 nm (アスタキサンチン) の吸光度として測定した。各試料におけるリコピン又はアスタキサンチンの濃度が 0.0004% 以下である場合は、原液をそのまま測定した。

【0161】

・トコトリエノール

下記に示す条件にて、調製直後及び 50 で 4 週間保管後の各試料におけるトコトリエノールの含有量を、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるグラジエント分析法により測定した。調製直後の試料におけるトコトリエノールの含有量と保管後の試料におけるトコトリエノールの含有量から、下記式 (B) により分解率 (%) を算出した。

分解率 (%) = (調製直後の含有量 - 50 で 4 週間保存した後の含有量) / 調製直後の含有量 × 100 …… 式 (B)

【0162】

～ HPLC 条件 ～

カラム： C8 5 μm 4.6 mm × 150 mm

流量： 1 ml / min

カラム温度： 40

検出波長： 297 nm

展開液

A：メタノール / 水 = 75 / 25 (容量比。酢酸 0.1 容量 (体積) %、トリエタノールアミン 0.1 容量 (体積) % を含む)

B：メタノール = 100 (容量比。酢酸 0.1 容量 (体積) %、トリエタノールアミン 0.1 容量 (体積) % を含む)

(グラジエント条件)

グラジエント条件は下記表 3 に示す通りとした。

【0163】

【表 3】

Time (min)	B.pump. (%)
0.1	20
20	100
30	100
30.1	20
45	Stop

【0164】

< エマルション粒子径 >

実施例及び比較例の各エマルション組成物を、それぞれ 5 ml ガラスバイアルに充填して試料を作製した。試料中のエマルション粒子の体積基準での平均粒子径 (メジアン粒子径) を動的光散乱計 (商品名 FPAR-1000、大塚電子株式会社製) にて測定した。

結果を表 4 に併記する。

【0165】

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
エマルジョンA			0.2																					
エマルジョンB	0.2			0.2																				
エマルジョンC					0.2																			
エマルジョンD						0.2																		
エマルジョンE							0.2																	
エマルジョンF								0.2																
エマルジョンG											0.2													
エマルジョンH												0.2												
エマルジョンI													0.2											
エマルジョンJ														0.2										
エマルジョンK															0.2									
エマルジョンL																0.2								
エマルジョンM		0.2															0.2							
エマルジョンN																		0.2						
エマルジョンO																			0.20					
エマルジョンP									0.2														0.2	
エマルジョンQ																								
エマルジョンR										0.2														
エマルジョンS																								0.2
アスコルビン酸																				0.1				
没食子酸																					0.1			
ハイドロキノン																						0.1		
リン酸アスコルビルMg			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
クエン酸Na	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
pH7.0 10mMリン酸/バッファー水溶液	98.8	98.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	97.8	98.7	98.7	98.7	97.8	97.8
調製直後の粒子径	68nm	60nm	163nm	66nm	68nm	69nm	62nm	161nm	70nm	67nm	114nm	67nm	63nm	66nm	62nm	62nm	59nm	60nm	116nm	57nm	59nm	59nm	70nm	66nm
50℃4週間保管後のリコピン分解率	32%	34%	31%	29%	30%	29%	27%	30%	—	—	17%	17%	14%	10%	8%	13%	8%	12%	18%	3%	13%	14%	—	—
50℃4週間保管後のアスタキサンチン分解率	—	—	—	—	—	—	—	—	12%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6%	—
50℃4週間保管後のトコトリエンール分解率	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5%

【0166】

表 4 に示されるように、実施例の各エマルジョン組成物は、いずれも、4 週間保管後の

10

20

30

40

50

油溶性酸化防止剤として含有されるリコピン、アスタキサンチン、又はトコトリエノール分解率が小さく、保存安定性に優れていることが分かる。

【0167】

より詳細には以下のことが分かる。

比較例1～8と実施例1～12を比較することで、I/O値が0.15以下の油剤、水溶性酸化防止剤、120nm以下の粒子径を有するエマルション粒子の組み合わせにより、特異的にリコピンの安定性が向上することが分かる。

比較例3、9、10と実施例7、13、14とを比較することで、I/O値が0.15以下の油剤、120nm以下の粒子径を有するエマルション粒子、水溶性酸化防止剤の組み合わせは、油溶性酸化防止剤として、アスタキサンチン又はトコトリエノールを用いた場合においても、顕著に保存安定性向上させることが分かる。

実施例7と9を比較することで、リコピンを非結晶状態にすることで更に安定性向上することが分かる。

実施例7、10～12の比較により、水溶性酸化防止剤としてアスコルビン酸及びその誘導体が特に好ましいことが分かる。

実施例1と7の比較により、エマルション粒子の粒子径は100nm以下であることがより好ましいことが分かる。

実施例2と1、3、4の比較により、特定油剤のI/O値は0.13以下であることがより好ましいことが分かる。

実施例3と4の比較により、脂肪酸と一価のアルコールが縮合したモノエステル化合物が、特定油剤としてより好ましいことが分かる

実施例7と8の比較により、乳化剤であるポリグリセリン脂肪酸エステルが有する脂肪酸基の炭素数が14であることがより好ましいことが分かる。

【0168】

従って、本発明によれば、油溶性酸化防止剤の分解が抑制され、保存安定性に優れた水中油型エマルション組成物を提供することができる。

【0169】

以下に、本発明のエマルション組成物を用いた応用形態として、皮膚外用剤の一形態である化粧料（化粧水、美容液、乳液、及びクリーム）の実施例を示す。

【0170】

トマト抽出物、オキアミ抽出物、ヘマトコッカス藻抽出物

以下に示す実施例の各皮膚外用剤の調製に用いた、トマト抽出液、ヘマトコッカス藻抽出物の詳細は、以下の通りである。

・トマト抽出物（リコピン含有率：0.1質量%、製品名：L y c - O - M a t o 6%〔サンブライト（株）製〕をグリセリンにて希釈した。）

・ヘマトコッカス藻抽出物（アスタキサンチン含有率：0.3質量%、製品名：A S T O T S - S〔武田紙器（株）製〕をグリセリンにて希釈した。）

【0171】

[実施例15、16]

下記表5に示す組成を有する化粧水（実施例15）及び美容液（実施例16）を調製した。

10

20

30

40

【表 5】

(全量100質量%)

		実施例15	実施例16
		(化粧水)	(美容液)
組 成	リコピン分散物(エマルションM)	0.04	0.1
	ヘマトコッカス藻抽出物(アスタキサンチン0.3質量%含有)	0.05	—
	アスタキサンチン分散物(エマルションT)	—	1
	グリセリン	5	5
	1,3-ブチレングリコール	6.5	6.5
	ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル	1.2	1.2
	エタノール	12	12
	酢酸トコフェロール	0.001	0.001
	リン酸アスコルビルマグネシウム	0.5	0.5
	キサンタンガム	0.1	0.1
	アルカシーラン	—	0.02
	セラミド	—	0.01
	カルボキシビニルポリマー	0.05	—
	グライカシル2000	0.1	0.1
	エチルヘキシルグリセリン	0.2	0.2
	ベンチレングリコール	2	2
	モノオレイン酸デカグリセリル	0.2	—
	ショ糖ステアリン酸エステル	0.5	—
	クエン酸	—	0.05
	クエン酸ナトリウム	—	0.1
	コラーゲン	1	1
	N-アセチルヒドロキシプロリン	1	1
	パラオキシ安息香酸メチル	0.05	0.05
	ハウ抽出物油	—	0.001
	香料	適量	適量
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.2	0.2
	精製水	残量	残量

10

20

30

【0172】

[実施例 17]

下記組成を有する乳液を調製した(全量100質量%)。

(成分)

(質量%)

- ・ トマト抽出物
- ・ リコピン分散物(エマルションM)
- ・ ルテイン
- ・ ヘマトコッカス藻抽出物
- ・ アスタキサンチン分散物(エマルションT)
- ・ スクワラン
- ・ ホホバ油
- ・ パラアミノ安息香酸グリセリル
- ・ セチルアルコール
- ・ グリセリンモノステアレート
- ・ ポリオキシエチレンセチルエーテル
- ・ ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート
- ・ 1,3-ブチレングリコール
- ・ グリセリン
- ・ メチルパラベン
- ・ ステアリン酸スクロース
- ・ オレイン酸ポリグリセリル-10

0.1
0.1
0.01
0.5
0.5
8.0
7.0
1.0
1.5
2.0
3.0
2.0
1.0
2.0
0.04
0.1
0.1

40

50

・酢酸トコフェロール	0 . 0 1
・フェノキシエタノール	0 . 2
・コラーゲン	1 . 0
・クエン酸ナトリウム	1 . 0
・香料	適量
・精製水	残量

なお、上記組成において、ルテインに代えてフコキサンチンを用いた場合にも、同様に乳液を調製できること確認した。

【 0 1 7 3 】

[実施例 1 8]

10

下記組成を有するクリームを調製した（全量 1 0 0 質量 % ）。

（成分）	（質量 % ）	
・リコピン分散物（エマルション M ）	0 . 4	
・アスタキサンチン分散物（エマルション T ）	0 . 2	
・セトステアリルアルコール	3 . 0	
・グリセリン脂肪酸エステル	2 . 0	
・モノオレイン酸ポリオキシエチレン（ 2 0 ）ソルビタン	1 . 0	
・モノステアリン酸ソルビタン	1 . 0	
・N - ステアロイル - N - メチルタウリンナトリウム	0 . 5	
・ワセリン	5 . 0	20
・レシチン	0 . 5	
・ジメチルポリシロキサン（ 1 0 0 m P a ・ s ）	3 . 0	
・トリ - 2 - エチルヘキサン酸グリセリル	2 0 . 0	
・乳酸	1 . 0	
・アスコルビン酸リン酸マグネシウム	0 . 5	
・ジプロピレングリコール	1 0 . 0	
・クエン酸ナトリウム	0 . 5	
・酸化チタン	0 . 1	
・香料	適量	
・エデト酸 2 ナトリウム	0 . 0 3	30
・パラオキシ安息香酸エチル	0 . 0 5	
・精製水	残量	

【 0 1 7 4 】

[実施例 1 9]

下記組成を有するジェリー様美容液を常法により調製した（全量 1 0 0 質量 % ）。

（成分）	（質量 % ）	
・リコピン分散物（エマルション M ）	0 . 0 1	
・アスタキサンチン分散物（エマルション T ）	0 . 0 2	
・トコフェロール	0 . 0 1	
・セラミド III、VI	0 . 0 1	40
（ PEG - 240 / デシルテトラデセス - 20 / HDI ）コポリマー	0 . 5	
・加水分解コラーゲン	1 . 0	
・アセチルヒドロキシプロリン	1 . 0	
・エチルヘキシルグリセリン	0 . 0 5	
・オレイン酸	0 . 0 5	
・1 , 3 - ブチレングリコール	1 . 0	
・グリセリン	2 . 0	
・メチルパラベン	0 . 2	
・フェノキシエタノール	0 . 2	
・コラーゲン	1 . 0	50

- ・クエン酸ナトリウム
- ・ダマスクバラ花油
- ・香料
- ・精製水

1 . 0
適量
適量
残量

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 47/06	(2006.01)	A 6 1 K 47/06	
A 6 1 K 47/14	(2006.01)	A 6 1 K 47/14	
A 6 1 K 47/22	(2006.01)	A 6 1 K 47/22	

F ターム(参考) 4C076 AA17 DD08F DD34S DD38 DD46F DD59S FF43
4C083 AA112 AA122 AB242 AC012 AC021 AC022 AC072 AC102 AC112 AC122
AC172 AC182 AC252 AC302 AC331 AC332 AC351 AC352 AC421 AC422
AC432 AC442 AC471 AC472 AC482 AC491 AC492 AC642 AC662 AC792
AD022 AD042 AD092 AD152 AD212 AD222 AD352 AD432 AD572 AD621
AD622 AD641 AD642 AD661 AD662 CC03 CC04 CC05 DD33 EE01
FF05