

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/170646 A1

(51) 国際特許分類:

A61Q 19/00 (2006.01) *A61K 8/92* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61K 47/10* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) *A61K 47/12* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) *A61K 47/14* (2006.01)
A61K 8/36 (2006.01) *A61K 47/16* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *A61K 47/34* (2017.01)
A61K 8/64 (2006.01) *A61K 47/42* (2017.01)
A61K 8/86 (2006.01) *A61K 47/44* (2017.01)
A61K 8/89 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/000685

(22) 国際出願日: 2020年1月10日(10.01.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-027779 2019年2月19日(19.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 辻 忠夫(TSUJI, Tadao); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 柳澤 恵広(YANAGISAWA, Satohiro); 〒1076028 東京都港区赤坂1-12-3 株式会社カネカ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪

府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 乳化組成物の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method capable of easily producing an emulsion composition having an unprecedented feeling of use. This method for producing an emulsion composition is characterized in that the emulsion composition contains two or more oily components, and is also characterized by including: a step for dissolving a surfactant in a polyhydric alcohol or a mixed solvent of water and a polyhydric alcohol to obtain a surfactant solution; a step for mixing each of two or more oily components with the surfactant solution to obtain two or more gel-like compositions; and a step for dispersing the two or more gel-like compositions in an aqueous solvent.

(57) 要約: 本発明は、これまでにない使用感を示す乳化組成物を簡便に製造できる方法を提供することを目的とする。本発明に係る乳化組成物の製造方法は、前記乳化組成物が2種以上の油性成分を含むものであり、界面活性剤を多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒に溶解して界面活性剤溶液を得る工程、2種以上の油性成分をそれぞれ前記界面活性剤溶液と混合することにより、2種以上のゲル状組成物を得る工程、および、前記2種以上のゲル状組成物を水系溶媒中に分散させる工程を含むことを特徴とする。

WO 2020/170646 A1

明 細 書

発明の名称：乳化組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、これまでにない独特な使用感のある乳化組成物を簡便に製造することができる方法に関するものである。

背景技術

[0002] 本来混ざりえない水性成分と油性成分を界面活性剤により安定に混合させた乳化組成物は、様々な分野で利用されている。その混合方法はこれまで様々な手法が開発されており、例えば、強攪拌や強せん断といった強分散を必要としないD相乳化法や液晶乳化法が挙げられる。

[0003] D相乳化法は、界面活性剤を水と多価アルコールに溶解して得られた溶液に油性成分を分散させてO/Dゲルエマルションを得た後、このO/Dゲルエマルションに水を添加してO/Wエマルションを得る方法である（特許文献1，非特許文献1）。液晶乳化法は、例えば、界面活性剤のラメラ液晶中に油相を分散保持させたゲル状のO/LCエマルションを形成した後、当該O/LCエマルションに水を添加してO/Wエマルションを得る方法である（特許文献2）。

[0004] しかしこれら方法でエマルションを得るには、各成分の配合比率や配合条件が極めて限定的である。例えば、油性成分の配合量を比較的少なくし、且つ界面活性剤の配合量を比較的多くする必要があるため、使用感が悪いといえる。よって、乳化組成物の製造には、いまだ機械的攪拌法が一般的に用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭63-072335号公報

特許文献2：特開平9-124432号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：鷺谷広道ら，油化学，第40巻，第11号，第988～994頁（1991）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、乳化組成物の製造には機械的攪拌法が一般的に用いられている。しかし機械的攪拌法には、昇温、真空引、攪拌、冷却などの複雑な工程が必要なことが多いこと、強攪拌を要するため電力等のエネルギー消費が大きいこと、乳化組成物を得る工程は中断できないこと等の欠点がある。また、乳化組成物は化粧品など皮膚に接する組成物としても利用されており、より優れた使用感の乳化組成物が求められているが、機械的攪拌法で得られた乳化組成物の特性は成分組成のみに依存するため、機械的攪拌法により新たな使用感の乳化組成物を開発することは難しいといえる。

そこで本発明は、これまでにない使用感を示す乳化組成物を簡便に製造できる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、2種以上の油性成分からそれぞれ別のゲル状組成物を調製し、それら2種以上のゲル状組成物を水系溶媒に分散させた場合、意外にもゲル状組成物の液滴が互いに一体化せず、独立して安定化することにより、これまでにない使用感を示す乳化組成物を簡便に製造できることを見出して、本発明を完成した。

以下、本発明を示す。

[0009] [1] 乳化組成物を製造するための方法であって、
前記乳化組成物が2種以上の油性成分を含むものであり、
界面活性剤を多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒に溶解して界面活性剤溶液を得る工程、
前記2種以上の油性成分をそれぞれ前記界面活性剤溶液と混合することにより、2種以上のゲル状組成物を得る工程、および、

前記 2 種以上のゲル状組成物を水系溶媒中に分散させる工程を含むことを特徴とする方法。

[0010] [2] 前記ゲル状組成物に対する前記界面活性剤の割合が 0.01 質量%以上、10 質量%以下である上記 [1] に記載の方法。

[0011] [3] 前記乳化組成物に対する前記界面活性剤の割合が 0.01 質量%以上、5 質量%以下である上記 [1] または [2] に記載の方法。

[0012] [4] 前記乳化組成物に対する前記界面活性剤の割合が 0.01 質量%以上、2 質量%未満である上記 [1] または [2] に記載の方法。

[0013] [5] 前記界面活性剤がバイオサーファクタントである上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の方法。

[0014] [6] 前記バイオサーファクタントが、サーファクチン、アルスロファクチン、イチュリン、およびそれらの塩から選択される 1 以上の環状リポペプチドバイオサーファクタントである上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の方法。

[0015] [7] 前記多価アルコールが、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ソルビトール、およびキシリトールから選択される 1 以上である上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の方法。

[0016] [8] 前記多価アルコールがグリセリンを含む上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の方法。

[0017] [9] 前記油性成分が、炭化水素類、ロウ類、油脂類、エステル類、脂肪酸類、シリコーンオイル類、高級アルコール類およびアルキルグリセリルエーテル類から選択される 1 以上である上記 [1] ～ [8] のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0018] 本発明方法によれば、互いに異なる油性成分をそれぞれ含む 2 種以上の液滴が分散した乳化組成物を簡便に製造することができる。また、互いに異なる油性成分をそれぞれ含む 2 種以上の液滴が分散した本発明に係る乳化組成

物は、たとえ2種以上の油性成分を含むものであっても、それらが1つの液滴に含まれてしまっている従来の乳化組成物に比べて、より一層優れた使用感を示す。よって本発明方法は、使用感に極めて優れ、例えば化粧料や皮膚外用剤に利用できる乳化組成物を簡便に製造できる技術として、産業上非常に優れている。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明に係る乳化組成物の製造方法を、具体例を挙げつつ説明するが、本発明は以下の態様に限定されるものではない。

[0020] 1. 界面活性剤溶液の調製工程

本工程では、界面活性剤を多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒に溶解して界面活性剤溶液を得る。

[0021] 界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤を特に制限なく使用することができる。

[0022] 陰イオン界面活性剤は、カルボキシ基やスルホン酸基などのアニオン性基を含む親水性部分と、長鎖アルキル基などの非親水性部分とを有する界面活性剤である。例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸マグネシウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ミリスチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩；POE（2）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、POE（3）ミリスチルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸エステル塩；ヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、ラウロイルメチルタウリンナトリウム等のN-アシルメチルタウリン塩；ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸等のN-アシルグルタミン酸塩；ラウロイルメチルアラニンナトリウム等のN-アシルメチルアラニン塩；ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン塩；ステアロイル乳酸ナトリウム等のアシル乳酸塩；ヤシ油脂肪酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸塩などが挙げられる。なお、「POE」はポリオキシエチレンの略であり、カッコ内の数字は付加モル数

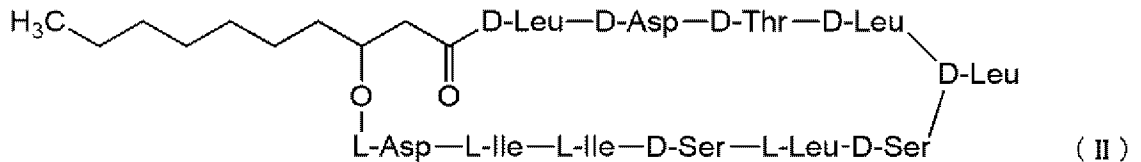
を示す。

- [0023] 陽イオン界面活性剤は、アンモニウム基などのカチオン性基を含む親水性部分と、長鎖アルキル基などの非親水性部分とを有する界面活性剤である。例えば、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム等のアルキル4級アンモニウム塩；ジメチルステアリルアミン、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド等のアミン塩が挙げられる。
- [0024] 非イオン界面活性剤は、カチオン性基とアニオン性基を有しないが、親水性部分と非親水性部分とを有する界面活性剤である。例えば、POEラウリルエーテル、POEセチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；モノステアリン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル；モノラウリン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。
- [0025] 両性界面活性剤は、カチオン性基とアニオン性基の両方を有し、親水性部分と非親水性部分とを有する界面活性剤である。例えば、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、ラルリルアミノプロピオン酸ナトリウム等のアミノ酸型両性界面活性剤；ヤシ油アルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン等のベタイン型両性界面活性剤が挙げられる。
- [0026] その他、界面活性剤としてバイオサーファクタントを用いてもよい。バイオサーファクタントとは、微生物により生産される天然の界面活性剤であり、一般に生分解性が高く、人体に対する皮膚刺激性が低いという特徴を持つ。また、他の界面活性剤に比べてより少ない量のバイオサーファクタントで本発明に係る乳化組成物を製造できる傾向がある。本発明で用いられるバイオサーファクタントとしては、リポペプチド化合物のサーファクチン、アルスロファクチン、イチュリン；糖脂質のマンノシルエリスリトールリピッド、ソホロリピッド、トレハロースリピッド、ラムノリピッド；脂肪酸のスピクリスボール酸；ポリマーのエマルゼンなど；およびこれらの塩が挙げられるが、これらに限られるものではない。

ンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

[0033] アルスロファクチンは、一般式 (I I) で表される。

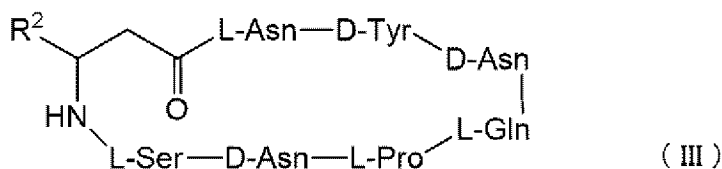
[化2]



[0034] アルスロファクチンは、構造中、D-アスパラギン酸とL-アスパラギン酸をそれぞれ1つずつ有し、アルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを形成していてもよい。

[0035] イチュリンは、一般式 (I I I) で表される。

[化3]



式 (I I I) 中、 R^2 は C_{9-18} アルキル基を示し、例えば、 $-(CH_2)_{10}CH_3$ 、 $-(CH_2)_8CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_9CH(CH_3)_2$ を示す。

[0036] 本発明においては、陰イオン界面活性剤または陽イオン界面活性剤を用いることが好ましく、陰イオン界面活性剤を用いることがより好ましい。本発明に係る乳化組成物においては、これら界面活性剤の静電的な反発力により、液滴がより安定的に存在すると考えられる。なお、バイオサーファクタントの多くは、カルボキシ基やフェノール性水酸基などのアニオン性基を有する陰イオン界面活性剤である。

[0037] 本工程では、溶媒として多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒を用い、界面活性剤を溶解する。「多価アルコール」とは、分子中に2以上の水酸基を有する有機化合物である。例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘ

プタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール等の脂肪族ジオール；グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、キシリトール等の3価以上の多価アルコール等が挙げられる。多価アルコールとしては、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ソルビトール、およびキシリトールから選択される1以上が好ましい。また、多価アルコールとしては、グリセリン、または、グリセリン以外の多価アルコールとグリセリンとの混合物が好ましい。かかる混合物としては、例えば、ジグリセリン、ソルビトール、およびキシリトールから選択される多価アルコールとグリセリンとの混合物を挙げることができる。グリセリンと他の多価アルコールを混合して用いる場合、それらの割合は適宜調整すればよく、グリセリン以外の多価アルコールが常温で固体であるか液体であるかにも依存するが、例えば、グリセリンと他の多価アルコールとの合計に対する他の多価アルコールの割合を1質量%以上、95質量%以下とすることができる。

[0038] 特に常温常圧で固体である多価アルコールを用いるような場合には、水と多価アルコールの混合溶媒を用いることが好ましい。但し、常温常圧で液体である多価アルコールを用いる場合にも、水と多価アルコールの混合溶媒を用いてもよい。当該混合溶媒における多価アルコールの濃度は特に制限されず、適宜調整すればよいが、例えば、5質量%以上、95質量%以下とすることができる。

[0039] 界面活性剤溶液、即ち、界面活性剤と多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒との合計に対する界面活性剤の割合は、適宜調整すればよいが、例えば、0.01質量%以上、50質量%以下とすることができる。当該割合としては、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、また、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0040] 界面活性剤溶液を調製するには、界面活性剤を多価アルコールまたは水と

多価アルコールの混合溶媒に添加した後、界面活性剤が溶解するまで混合物を攪拌すればよい。界面活性剤が溶解し難い場合には、混合物を40℃以上、90℃以下程度に加熱してもよい。

[0041] 2. ゲル状組成物の調製工程

本工程では、2種以上の油性成分を、上記工程1で得た界面活性剤溶液とそれぞれ混合することにより、2種以上のゲル状組成物を得る。なお、ゲル状組成物とは、3000 mPa・s以上の粘度を有するものをいい、粘度はJIS Z 8803:2011に準じて測定するものとする。

[0042] 本発明方法で用いる油性成分は、水と任意の割合では混合しないものであれば特に限定はされない。より具体的には、1000 mL以上の水に入れて20±5℃で5分ごとに強く30秒間振り混ぜるとき、30分以内に溶けない1 gまたは1 mLの物質をいう。油性成分としては、例えば、スクワラン、流動パラフィン、軽質流動イソパラフィン、セレシン、ポリエチレン末、スクワレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン、流動イソパラフィン、ポリブテン、ミネラル油などの炭化水素類；ミツロウ、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、ホホバ油、ラノリン、鯨ロウ等のロウ類；マカデミアナッツ油、オリーブ油、綿実油、大豆油、アボガド油、コメヌカ油、米油、コメ胚芽油、パーム核油、ヒマシ油、ローズヒップ油、月見草油、ツバキ油、馬油、グレープシード油、ヤシ油、メドウホーム油、シアバター、コーン油、サフラワー油、ゴマ油などの油脂類；パルミチン酸エチルヘキシル、イソノナン酸イソノニル、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸エチル、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリル、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、セバシン酸ジイソプロピル、ヒドロキシステアリン酸コレステリル等のエステル類、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸類；メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン等のシリコーンオイル類；セタノール、オレイルアルコール等の高級アルコール類；バチルアルコール、キミルアルコール等のアルキルグリセリルエーテル類を挙げることができる。

[0043] 本発明では、2種以上の油性成分を用いる。2種以上の油性成分は、互いに異なるものであれば特に制限されない。例えば、本発明では油性成分ごとにゲル状組成物を調製し、水系溶媒中に分散させるため、シリコンオイルと他の油性成分との組み合わせや、炭化水素類と植物油との組み合わせなど、従来方法では併用が難しかった組み合わせの油性成分を用いることができる。

[0044] 使用する油性成分の数の上限は特に制限されないが、例えば、40種以下とすることができ、20種以下が好ましく、10種以下がより好ましく、5種以下がより更に好ましい。

[0045] 本発明方法では、油性成分ごとにゲル状組成物を調製する。よって、上記工程1で得られた界面活性剤溶液を、用いる油性成分の数に応じて分割し、各界面活性剤溶液に油性成分を添加し混合することにより、2種以上のゲル状組成物を得る。

[0046] 各ゲル状組成物における界面活性剤の割合は、適宜調整すればよいが、例えば、0.01質量%以上、20質量%以下とすることができる。当該割合としては、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、また10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0047] 各ゲル状組成物における油性成分の割合も適宜調整すればよいが、例えば、20質量%以上、95質量%以下とすることができる。当該割合としては、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。

[0048] ゲル状組成物の調製条件は特に制限されないが、例えば、攪拌した界面活性剤溶液に油性成分を少量ずつ断続的または連続的に添加すればよい。全量の油性成分を添加した後も、ゲル状組成物が均一になるよう十分に攪拌または混練することが好ましい。

[0049] 3. 乳化組成物の製造工程

本工程では、上記工程2で得た2種以上のゲル状組成物を水系溶媒中に分散させることにより、乳化組成物を得る。従来、2種以上の油性成分を含む乳化組成物を、2種以上の乳化組成物を調製して混合して調製した例があっ

た。しかし一般的に乳化組成物の調製には強撹拌が必要であり、大量合成では大規模な設備が必要である。一方、本発明方法では先ずゲル状組成物を調製するが、ゲル状組成物の調製には比較的弱い撹拌力で十分である上に、ゲル状組成物を水系溶媒中に分散させる際にも比較的弱い撹拌力で十分である。

- [0050] 本発明においてゲル状組成物を分散させる水系溶媒は、水その他、水と水混和性有機溶媒の混合溶媒を挙げることができる。水混和性有機溶媒とは、水と無制限に混和できる有機溶媒を意味し、例えば、エタノールやイソプロパノール等のC₁₋₄アルコールを挙げることができる。水と水混和性有機溶媒の混合溶媒における水混和性有機溶媒の割合は、適宜調整すればよいが、例えば、0.01質量%以上、50質量%以下とすることができ、0.1質量%以上が好ましく、また、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。
- [0051] 使用する水系溶媒の量は適宜調整すればよいが、例えば、乳化組成物に対する界面活性剤の割合が0.01質量%以上、20質量%以下となるよう調整することが好ましい。当該割合としては、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上がより更に好ましく、また10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がより更に好ましい。
- [0052] 機械的撹拌法による乳化組成物の製造には強撹拌力や強せん断力が必要となるが、本工程では比較的弱い撹拌力やせん断力でも乳化組成物を得ることができる。例えば、ディスパーミキサーやパドルミキサー等を用いて500rpm以下の弱い撹拌力でも問題無く乳化組成物が得られるが、均一に分散できれば撹拌条件は特に制限されない。
- [0053] 本発明に係る乳化組成物にその他の成分を配合する場合には、上記工程1（界面活性剤溶液の調製工程）、上記工程2（ゲル状組成物の調製工程）および本工程（乳化組成物の製造工程）のいずれか1以上の工程で配合すればよい。必須成分である上記界面活性剤、多価アルコール、油性成分、および

水系溶媒以外に本発明に係る乳化組成物へ配合してもよい任意の成分としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等の C_{1-4} アルコール類；増粘剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、エモリエント剤、可溶化剤、抗炎症剤、保湿剤、防腐剤、殺菌剤、色素、香料、粉体類などが挙げられる。

[0054] 本発明に係る乳化組成物は、2種以上の油性成分を含み、それぞれが別の液滴に含まれており、各液滴が安定的に独立しているため、たとえ2種以上の油性成分を含むものであっても、その2種以上の油性成分が1つの液滴中に存在している従来の乳化組成物とは異なる優れた使用感を示す。よって本発明に係る乳化組成物は、特に皮膚へ直接塗布する化粧品や皮膚外用剤として有用である。

[0055] 本願は、2019年2月19日に出願された日本国特許出願第2019-27779号に基づく優先権の利益を主張するものである。2019年2月19日に出願された日本国特許出願第2019-27779号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0056] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0057] 実施例1： 乳化組成物の製造

(1) ゲル状組成物Aの調製

表1に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをグリセリンに添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にスクワランを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Aを得た。

[0058] (2) ゲル状組成物Bの調製

表1に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをグリセリンに添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にジメチルポリシロキサンオイル

(信越化学社製，運動粘度：20 c s) を添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物 B を得た。

[0059] (3) 乳化組成物の製造

表 2 に示す質量割合で、精製水にゲル状組成物 A とゲル状組成物 B を添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することにより乳化組成物を得た。

[0060] 比較例 1 : 乳化組成物の製造

表 2 に示す質量割合で、精製水にゲル状組成物 A のみを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することにより乳化組成物を得た。

[0061] 比較例 2 : 乳化組成物の製造

表 2 に示す質量割合で、精製水にゲル状組成物 B のみを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することにより乳化組成物を得た。

[0062] 比較例 3 : 乳化組成物の製造

(1) ゲル状組成物 C の調製

表 1 に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをグリセリンに添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にスクワランとジメチルポリシロキサンオイル (信越化学社製，運動粘度：20 c s) を添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物 C を得た。

[0063] (2) 乳化組成物の製造

表 2 に示す質量割合で、精製水にゲル状組成物 C を添加し、常温で攪拌することによって、乳化組成物を得た。

[0064]

[表1]

ゲル状組成物	A	B	C
サーファクチンナトリウム	1	1	1
グリセリン	20	20	20
スクワラン	79		40
シリコーンオイル		79	39
計	100	100	100

[0065] [表2]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
ゲル状組成物A	5	10		
ゲル状組成物B	5		10	
ゲル状組成物C				10
精製水	90	90	90	90
計	100	100	100	100

[0066] 試験例 1

6名の被験者に、実施例1または比較例1～3の乳化組成物約1gを上腕部内側、手首内側、または手の甲に塗布してもらい、使用感に関する項目を5段階で評価してもらった。結果を表3に示す。なお、「タッチの複雑さ」とは、単に油を塗ったような感触ではなく、奥行きや深みのある複雑ではあるが良好な感触をいう。また、「総合評価」とは、各項目を考慮した上で、化粧品として使用したときの総合的な満足度とした。

[0067] [表3]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
油性感	4	5	2	3
さっぱり感	4	1	5	3
しっとり感	3	1	2	3
肌なじみ	3	1	2	4
タッチの複雑さ	5	1	1	3
総合評価	5	3	3	4

[0068] 被験者の具体的な意見によれば、比較例1の組成物は油性感は強く感じるが、その油性感が強過ぎて肌になじまないとのことであった。

一方、比較例2の組成物はシリコーンオイルによりさっぱり感が高かった。比較例3の組成物は、比較例1の組成物と比較例2の組成物との中間の使用感があるとのことであった。

それに対して実施例1の組成物は、比較例3の組成物と同様にスクワランの油性感とシリコンオイルによるさっぱり感が両立しているが、それぞれの油性成分の優れた特徴が最大限に発揮されており、深みのあるこれまでにない独特の使用感があり、総合評価が高かった。

[0069] 実施例2～6，比較例4，5： 乳化組成物の製造

(1) ゲル状組成物Dの調製

表4に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをグリセリンに添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にスクワランを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Dを得た。

[0070] (2) ゲル状組成物Eの調製

表4に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをグリセリンに添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にトリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリルを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Eを得た。

[0071] (3) 乳化組成物の製造

表5に示す質量割合で、精製水にゲル状組成物Dとゲル状組成物Eを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することにより乳化組成物を得た。

[0072] [表4]

ゲル状組成物	D	E
サーファクチンナトリウム	1	1
グリセリン	20	20
スクワラン	79	
トリ(カプリル酸/カプリン酸)グリセリル		79
計	100	100

[0073] [表5]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
ゲル状組成物D	32	28	20	12	8	40	—
ゲル状組成物E	8	12	20	28	32	—	40
精製水	60	60	60	60	60	60	60
計	100	100	100	100	100	100	100

[0074] 試験例 2

6名の被験者に、実施例2～6または比較例4, 5の乳化組成物約1gを上腕部内側、手首内側、または手の甲に塗布してもらい、使用感に関する項目を5段階で評価してもらった。結果を表6に示す。

[0075] [表6]

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
さっぱり感	5	4	3	3	2	5	1
しっとり感	2	3	3	4	5	1	5

[0076] 表6に示す結果の通り、ゲル状組成物Dからなる乳化組成物はさっぱり感が強いものであり、ゲル状組成物Eからなる乳化組成物はしっとり感が強いものであった。

実施例2～6はゲル状組成物Dとゲル状組成物Eの配合割合を段階的に変え、実施例2から実施例6にかけて、さっぱり感が強い乳化組成物Dの割合を減らしてしっとり感が強い乳化組成物Eの割合を増やしたものであり、それに従い、使用感が、さっぱり感が強いものからしっとり感が強いものへと段階的に変化した。

[0077] 実施例7, 比較例6～8: 乳化組成物の製造

(1) ゲル状組成物Fの調製

表7に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをジグリセリンと精製水との混合溶媒に添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にリンゴ酸ジイソステアリルを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Fを得た。

[0078] (2) ゲル状組成物Gの調製

表7に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをジグリセリンと精製水との混合溶媒に添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にパルミチン酸エチルヘキシルを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Gを得た。

[0079] (3) ゲル状組成物Hの調製

表7に示す質量割合で、サーファクチンナトリウムをジグリセリンと精製

水との混合溶媒に添加し、常温で攪拌して溶解した。得られた溶液にリンゴ酸ジイソステアリルとパルミチン酸エチルヘキシルを添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することによりゲル状組成物Hを得た。

[0080] (4) 乳化組成物の製造

表8に示す質量割合で、ゲル状組成物Fとゲル状組成物G、または、ゲル状組成物F、ゲル状組成物Gもしくはゲル状組成物Hを精製水に添加し、常温で攪拌棒を使って人手でゆっくり攪拌し、完全に均一分散することにより乳化組成物を得た。

[0081] [表7]

ゲル状組成物	F	G	H
サーファクチンナトリウム	1.2	1.2	1.2
ジグリセリン	16	16	16
精製水	2.8	2.8	2.8
リンゴ酸ジイソステアリル	80		40
パルミチン酸エチルヘキシル		80	40
計	100	100	100

[0082] [表8]

	実施例7	比較例6	比較例7	比較例8
ゲル状組成物F	10	20		
ゲル状組成物G	10		80	
ゲル状組成物H				20
精製水	80	80	80	80
計	100	100	100	100

[0083] 試験例3

6名の被験者に、実施例7または比較例6～8の乳化組成物約1gを上腕部内側、手首内側、または手の甲に塗布してもらい、使用感に関する項目を5段階で評価してもらった。結果を表9に示す。

[0084] [表9]

	実施例7	比較例6	比較例7	比較例8
さっぱり感	3	2	3	2
しっとり感	3	4	2	3
べたつきのなさ	4	2	4	3

[0085] 表9に示す結果の通り、比較例6は油性成分を1種含むゲル状組成物Fの

みから調製された乳化組成物で、しっとり感が強いがべたつきが非常に強いものであった。比較例 7 は油性成分を 1 種含むゲル状組成物 G のみから調製された乳化組成物で、さっぱり感が強く、反面しっとり感が弱く、べたつかないものであった。比較例 8 は油性成分を 2 種含むゲル状組成物 H のみから調製された乳化組成物で、べたつきの軽減を目的としたが、あらかじめ混合した油分ではべたつきを抑えることができなかった。

それに対して実施例 7 は、それぞれ油性成分を 1 種含むゲル状組成物 F とゲル状組成物 G を混合して調製した乳化組成物で、異なる使用感の乳化組成物が共存することで適度なしっとり感とさっぱり感を有し、かつべたつきのなさを両立することができた。

請求の範囲

- [請求項1] 乳化組成物を製造するための方法であって、
前記乳化組成物が2種以上の油性成分を含むものであり、
界面活性剤を多価アルコールまたは水と多価アルコールの混合溶媒に溶解して界面活性剤溶液を得る工程、
前記2種以上の油性成分をそれぞれ前記界面活性剤溶液と混合することにより、2種以上のゲル状組成物を得る工程、および、
前記2種以上のゲル状組成物を水系溶媒中に分散させる工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記ゲル状組成物に対する前記界面活性剤の割合が0.01質量%以上、10質量%以下である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記乳化組成物に対する前記界面活性剤の割合が0.01質量%以上、5質量%以下である請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記乳化組成物に対する前記界面活性剤の割合が0.01質量%以上、2質量%未満である請求項1または2に記載の方法。
- [請求項5] 前記界面活性剤がバイオサーファクタントである請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記バイオサーファクタントが、サーファクチン、アルスロファクチン、イチュリン、およびそれらの塩から選択される1以上の環状リポペプチドバイオサーファクタントである請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記多価アルコールが、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ソルビトール、およびキシリトールから選択される1以上である請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- [請求項8] 前記多価アルコールがグリセリンを含む請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- [請求項9] 前記油性成分が、炭化水素類、ロウ類、油脂類、エステル類、脂肪

酸類、シリコンオイル類、高級アルコール類およびアルキルグリセリルエーテル類から選択される 1 以上である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. A61Q19/00(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/36(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/64(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61K8/89(2006.01)i, A61K8/92(2006.01)i, A61K47/10(2006.01)i, A61K47/12(2006.01)i, A61K47/14(2006.01)i, A61K47/16(2006.01)i, A61K47/34(2017.01)i, A61K47/42(2017.01)i, A61K47/44(2017.01)i
 FI: A61K8/31, A61K8/06, A61K8/64, A61K8/34, A61K8/86, A61Q19/00, A61K47/42, A61K47/10, A61K47/34, A61K47/44, A61K47/16, A61K47/14, A61K47/12, A61K8/36, A61K8/37, A61K8/92, A61K8/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. A61Q19/00, A61K8/06, A61K8/31, A61K8/34, A61K8/36, A61K8/37, A61K8/64, A61K8/86, A61K8/89, A61K8/92, A61K47/10, A61K47/12, A61K47/14, A61K47/16, A61K47/34, A61K47/42, A61K47/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-069075 A (KRACIE HOME PRODUCTS KK) 27 March 2008, paragraphs [0021], [0031], table 1, example 1	1-9
Y	JP 2004-323490 A (LION CORP.) 18 November 2004, claim 1, paragraphs [0001], [0011]	1-9
A	WO 2018/181538 A1 (KANEKA CORP.) 04 October 2018	1-9
A	JP 2017-197494 A (KANEKA CORP.) 02 November 2017	1-9
A	JP 2003-176211 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 24 June 2003	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27.02.2020

Date of mailing of the international search report
17.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000685

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-222586 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 December 2017	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000685

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-069075 A	27.03.2008	(Family: none)	
JP 2004-323490 A	18.11.2004	(Family: none)	
WO 2018/181538 A1	04.10.2018	(Family: none)	
JP 2017-197494 A	02.11.2017	(Family: none)	
JP 2003-176211 A	24.06.2003	US 2004/0219125 A1	
		WO 2003/013446 A1	
		EP 1414389 A1	
JP 2017-222586 A	21.12.2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/31(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A61K 8/36(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/64(2006.01)i; A61K 8/86(2006.01)i; A61K 8/89(2006.01)i; A61K 8/92(2006.01)i; A61K 47/10(2006.01)i; A61K 47/12(2006.01)i; A61K 47/14(2006.01)i; A61K 47/16(2006.01)i; A61K 47/34(2017.01)i; A61K 47/42(2017.01)i; A61K 47/44(2017.01)i FI: A61K8/31; A61K8/06; A61K8/64; A61K8/34; A61K8/86; A61Q19/00; A61K47/42; A61K47/10; A61K47/34; A61K47/44; A61K47/16; A61K47/14; A61K47/12; A61K8/36; A61K8/37; A61K8/92; A61K8/89																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61Q19/00; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/36; A61K8/37; A61K8/64; A61K8/86; A61K8/89; A61K8/92; A61K47/10; A61K47/12; A61K47/14; A61K47/16; A61K47/34; A61K47/42; A61K47/44 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-069075 A（クラシエホームプロダクツ株式会社）27.03.2008（2008-03-27） [0021], [0031], 表1, 実施例1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-323490 A（ライオン株式会社）18.11.2004（2004-11-18） 請求項1, [0001], [0011]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/181538 A1（株式会社カネカ）04.10.2018（2018-10-04）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-197494 A（株式会社カネカ）02.11.2017（2017-11-02）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-176211 A（昭和電工株式会社）24.06.2003（2003-06-24）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-222586 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）21.12.2017（2017-12-21）</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> ☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2008-069075 A（クラシエホームプロダクツ株式会社）27.03.2008（2008-03-27） [0021], [0031], 表1, 実施例1	1-9	Y	JP 2004-323490 A（ライオン株式会社）18.11.2004（2004-11-18） 請求項1, [0001], [0011]	1-9	A	WO 2018/181538 A1（株式会社カネカ）04.10.2018（2018-10-04）	1-9	A	JP 2017-197494 A（株式会社カネカ）02.11.2017（2017-11-02）	1-9	A	JP 2003-176211 A（昭和電工株式会社）24.06.2003（2003-06-24）	1-9	A	JP 2017-222586 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）21.12.2017（2017-12-21）	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
Y	JP 2008-069075 A（クラシエホームプロダクツ株式会社）27.03.2008（2008-03-27） [0021], [0031], 表1, 実施例1	1-9																					
Y	JP 2004-323490 A（ライオン株式会社）18.11.2004（2004-11-18） 請求項1, [0001], [0011]	1-9																					
A	WO 2018/181538 A1（株式会社カネカ）04.10.2018（2018-10-04）	1-9																					
A	JP 2017-197494 A（株式会社カネカ）02.11.2017（2017-11-02）	1-9																					
A	JP 2003-176211 A（昭和電工株式会社）24.06.2003（2003-06-24）	1-9																					
A	JP 2017-222586 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）21.12.2017（2017-12-21）	1-9																					
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																						
27.02.2020	17.03.2020																						
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																						
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	松井 一泰 4D 5805 電話番号 03-3581-1101 内線 3421																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000685

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-069075	A	27.03.2008	(ファミリーなし)	
JP	2004-323490	A	18.11.2004	(ファミリーなし)	
WO	2018/181538	A1	04.10.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-197494	A	02.11.2017	(ファミリーなし)	
JP	2003-176211	A	24.06.2003	US	2004/0219125 A1
				WO	2003/013446 A1
				EP	1414389 A1
JP	2017-222586	A	21.12.2017	(ファミリーなし)	