(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3939821号
(P3939821)
(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.　F I
A61K 8/06 (2006.01)　A61K 8/06
A61Q 19/00 (2006.01)　A61Q 19/00

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-220854
(22)出願日　平成9年8月1日(1997.8.1)
(65)公開番号　特開平11-49638
(43)公開日　平成11年2月23日(1999.2.23)
審査請求日　平成13年11月5日(2001.11.5)
審判番号　不服2004-2313(P2004-2313/J1)
審判請求日　平成16年2月5日(2004.2.5)

(73)特許権者　000113470
ポーラ化成工業株式会社
静岡県静岡市駿河区弥生町６番４８号
(74)代理人　100100549
弁理士　川口　嘉之
(74)代理人　100090516
弁理士　松倉　秀実
(74)代理人　100089244
弁理士　遠山　勉
(72)発明者　作山　秀
神奈川県横浜市神奈川区高島台２７番地１
ポーラ化成工業株式会社　横浜研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｏ／Ｗ／Ｏ型エマルション

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）Ｏ／Ｗ／Ｏ型エマルション全量に対して０．０１～０．５重量％の親水性界面活性剤、Ｂ）油分、Ｃ）水を含有する成分に４００気圧以上の高圧ホモジナイザー処理に相当する剪断力を与えることによって得られる平均粒子径が０．０１～０．２μｍのＯ／Ｗ型マイクロエマルションを、水及びグリセリンと共に、親油性界面活性剤の存在下、油相に分散して得られるＯ／Ｗ／Ｏ型エマルション。
【請求項２】
水相成分の量がＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの全量に対して４０重量％以上である請求項１に記載のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルション。
【請求項３】
請求項１又は２に記載のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを配合してなる化粧料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、Ｏ／Ｗ／Ｏ型エマルションに関し、詳しくは親水性界面活性剤の含有量が少ないにもかかわらず、水相成分を多量に含有でき、きわめて安定なＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションに関する。
【０００２】
【従来の技術】

従来より、化粧料や皮膚外用剤において、乳化型のクリームや乳液が多用されている。このような乳化の形態には大別してＷ／Ｏエマルションタイプと Ｏ／Ｗエマルションタイプがあるが、Ｗ／Ｏ型エマルションは外相が油相なので、皮膚に塗布した際の保護実感の高いクリームや乳液が得られるが、反面塗布時の伸びが悪いという欠点を有している。近年ではシリコーン系油剤やシリコーン系界面活性剤を配合することで塗布時の伸びの悪さを軽減できるようになったが、Ｏ／Ｗ型エマルションに比べるとまだ十分に改善されたとはいえない状況である。逆にＯ／Ｗ型エマルションは外相が水相であるため、塗布時のクリームや乳液の伸びは良好であるものの、塗布後の皮膚の保護効果や保湿効果が今一つ高くないという欠点を有する。

【０００３】

このような両者の特性を生かす方法としてＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの形態とすることが提案されている。このようなＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの製法としては、第１段階でＯ／Ｗ型エマルションを作成し、ついで第２段階としてこのＯ／Ｗ型エマルションを油相に分散する方法が一般的に用いられている。しかしながら、第１段階のＯ／Ｗ型エマルションの平均粒子径は、一般に知られている乳化方法では１μｍ程度が限界であるため、このＯ／Ｗ型エマルションを油相に分散して得られるＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの平均粒子径はさらに大きくなってしまい、温度的、経時的に不安定なものとなりやすい。そのため、相当大量の界面活性剤を配合して第１段階のＯ／Ｗ型エマルションを微粒子化する必要があるが、こうした場合には目的とする微粒子のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションが製造できたにしても製造に使用した界面活性剤の量が多いため、界面活性剤と他の相との相互作用が強く働き、やはり不安定なエマルションになってしまうという問題があった。

【０００４】

また、従来のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを得る方法では、さっぱり感を出すために水相の含有量を多くするには、エマルションのサイズを小さくすることにより水相の含有量を増やす方法が考えられる。しかしこのためには従来の技術では親水性界面活性剤の量を増やす必要があり、前述のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの安定性の悪化の問題のほかに、界面活性剤の量が多くなるため、塗布時の感触が悪化し、せっかく水相量を増やして塗布時のさっぱり感を出そうとしてもキャンセルされてしまい、結局はさっぱり感のあるＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを提供することが難しいものであった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、本発明は４０重量％以上の大量の水相を含有することができる上、きわめて安定なＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者等はこの点について、鋭意研究を進めた結果、４００気圧以上の高圧ホモジナイザー処理に相当する剪断力を与えることによって得られるＯ／Ｗ型マイクロエマルションでは親水性界面活性剤がごく少量でも０．１μｍ以下のマイクロエマルションを製造でき、これをさらに油相中に分散してやれば、温度的、経時的にきわめて安定なＯ／Ｗ／Ｏ型複合エマルションが得られること、またこのＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションには水相を４０重量％以上の量で含有させることができるため、従来にないさっぱりした感触のエマルションが得られることを見い出し、本発明を完成させるに至った。

【０００７】

すなわち、本発明はごく少量の親水性界面活性剤で水相を多量に含有でき、しかも経時的、温度的に安定なＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションに関するものである。

【０００８】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【０００９】

本発明において第１段階のＯ／Ｗ型エマルションの製造に用いられるＡ成分の親水性界面

活性剤としては、Ｏ／Ｗ型のマイクロエマルションを得るために、ＨＬＢが親水性のものを用いる必要があるが、それ以外は通常の親水性界面活性剤を用いることができ、特に限定はされない。
具体的に例を挙げると、陰イオン界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム等の脂肪酸セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（以下、ＰＯＥという）ラウリル硫酸トリリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルザルコシンナトリウム等のＮ－アシルサルコシン酸、Ｎ－ミリストイル－Ｎ－メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、ＰＯＥオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ＰＯＥステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩、ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、Ｎ－ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、Ｎ－ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、Ｎ－ミリストイル－Ｌ－グルタミン酸モノナトリウム等のＮ－アシルグルタミン酸塩等があげられる。
陽イオン界面活性剤としては、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル四級化アンモニウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

【００１０】
両性界面活性剤としては、例えば、２－ウンデシル－Ｎ,Ｎ-（ヒドロキシエチルカルボキシメチル）－２－イミダゾリンナトリウム、２－ココイル－２－イミダゾリニウムヒドロキサイド－１－カルボキシエチロキシ２ナトリウム塩等のイミダゾリン系両面界面活性剤、２－ヘプタデシル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤、Ｎ－ラウリルβ－アラニン、Ｎ－ステアリルβ－アラニン等のアミノ酸塩等が挙げられる。

【００１１】
これら親水性界面活性剤は１種または２種以上を組合せて用いることができる。
本発明での第１段階として製造されるＯ／Ｗ型マイクロエマルションに用いられるＢ成分の油分は、通常化粧料に用いられる油分であれば特には限定されず、具体的な例としては、例えば流動パラフィン、スクワラン、スクワレン、プリスタン、パラフィン、ワセリン等の炭化水素類等、ジオクチルエーテル等のエーテル類等、エチレングリコールジオクチルエーテル等のジエーテル類等、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、オレイン酸オレイル等のモノエステル類、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール類等、オレイルアルコールやラノリンアルコール等の不飽和高級アルコール類等、エイコセン酸等の高級脂肪酸類、セバシン酸ジ－２－エチルヘキシル、アジピン酸ジ－２－エチルヘキシル等のジエステル類等、グリセロールモノオレイルエーテル等のグリセリルモノエーテル類、ラウロイルラウリルアミン等の酸アミド類等、アボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、カカオ脂、ヤシ油等の植物、動物油脂類等が挙げられる。これらの油分のなかでも、流動パラフィンや、スクワランのような炭化水素系油分のごとき極性の低い油分を用いると、得られるＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションがさらに安定化するので特に好ましい。本発明ではこれら油分の一種または二種以上を用いるものである。

【００１２】
本発明における第１段階で製造されるＯ／Ｗ型マイクロエマルションは、親水性界面活性

剤が最終的に得られるＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの全量に対して０．０１～１重量％、好ましくは０．０１～０．５重量％の配合量となる量を用いて製造される。最終的に得られるＯ／Ｗ／Ｏエマルション全量に対して１重量％を越える量の親水性界面活性剤を配合してＯ／Ｗ型マイクロエマルションを製造した場合は、かかるＯ／Ｗ型マイクロエマルションを油相に分散してＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを製造した場合には、Ｏ／Ｗ型エマルションのままでＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションにならないか、なったとしてもエマルション中の親水性界面活性剤が他相に影響を与え、得られたエマルションの温度的、経時的安定性がきわめて悪化してしまう。０．０１重量％～０．５重量％の範囲であればより安定に製造でき、特に好ましい。

【００１３】

このような親水性活性剤の配合量が少量であるＯ／Ｗ型マイクロエマルションは、Ａ成分の親水性界面活性剤とＢ成分の油分とＣ成分の水とを、強力な剪断力を与えうる乳化機、例えば高圧ホモジナイザー、あるいは超音波乳化機等を用いて調整が可能である。高圧ホモジナイザーを用いる場合には、４００気圧以上の圧力下で乳化するのが好ましいが、さらに好ましくは、５０℃以上の温度と６００気圧以上の圧力下で乳化するのが良い。このようにして得られたＯ／Ｗ型マイクロエマルションの平均粒子径は０．０１～０．２μｍの範囲にあることが好ましい。

【００１４】

本発明に用いられるＯ／Ｗ型マイクロエマルションには、前記親水性界面活性剤、油分、水の他に、任意成分として化粧料に一般に使用される各種の成分を配合することができる。

例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール類、ソルビタン、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール等の糖類、ヒアルロン酸ナトリウム、トレハロース、硫酸化トレハロース等の多糖類やその誘導体、アスコルビン酸、アスコルビン酸燐酸エステル、トコフェロール、酢酸トコフェロール、ビタミンＡ等のビタミン類、パラベン類やグルコン酸クロルヘキシジン等の防腐剤類、ブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤、アラビアゴム、カルボキシビニルポリマー等の増粘剤、クエン酸塩、酢酸塩等のｐＨ調整剤、パラアミノ安息香酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体等の紫外線吸収剤、酸化チタン、シリカゲル、タルク等の粉体類、香料、色素等、ヒアルロン酸、胎盤抽出物、朝鮮人参エキス、ステロール配糖体、β－カロチン、スーパーオキシドデスムターゼ等の各種目的に応じた薬効成分等を任意に選択して用いることができる。

また、本発明の効果を損なわない範囲で、Ａ成分の親水性界面活性剤の他に、親油性界面活性剤を少量併用することも可能である。

【００１５】

本発明ではこのＯ／Ｗ型マイクロエマルションを、さらに油相に分散させてＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを製造する。ここでの分散は通常の剪断力を与え得る乳化機、例えばディスパー等で十分である。Ｏ／Ｗ型マイクロエマルションを分散させる油相の成分としては、通常化粧料に使用される油分であれば特に限定はされず、例えばＯ／Ｗ型マイクロエマルションで例示した油分や、揮発性シリコーン油、ポリジメチルシロキサン、有機変性ポリシロキサン等を使用することができる。この油相にはこの他、シリコーン系界面活性剤や蔗糖脂肪酸エステル等の親油性界面活性剤を適量配合してやると良好に複合エマルションを製造できるのでさらに好ましい。

【００１６】

以下、製造例及び実施例をもって本発明を説明する。

＜Ｏ／Ｗ型マイクロエマルション＞

表１～３の成分を用いて本発明に適用される製造例１～３のＯ／Ｗ型エマルションを製造した。

【００１７】
【製造例１】
【００１８】
【表１】

A	スクワラン	１０
	ステアリン酸	１．５
	ステアリルアルコール	３
	ビタミンＥ	０．１
B	グリセリン	１０
	水酸化カリウム	０．15
	水	７５．25

【００１９】
【製造例２】
【００２０】
【表２】

A	スクワラン	１０
	ラウリルリン酸Ｎａ	０．１
	POE(30)ラウリルエーテル	０．１
B	グリセリン	５
	１，３－ＢＧ	５
	水	７９．８

【００２１】
【製造例３】
【００２２】
【表３】

A	スクワラン	１０
	Ｎ－ミリストイル－Ｌ－グルタミン酸Ｋ	０．１
	ステアリン酸	１
	セタノール	３
B	グリセリン	１０
	水酸化カリウム	０．１
	水	７５．８

【００２３】
製造例１～３とも、Ａ成分とＢ成分をマイクロフルイダイザー（みづほ工業製）を用いてＯ／Ｗ型マイクロエマルションとした。得られたマイクロエマルションの平均粒子径は光学顕微鏡で観察したところ、製造例１では７０ｍμ、製造例２では１５０ｍμ、製造例３では１００ｍμであった。
【００２４】
＜本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの実施例＞
製造例１～３のＯ／Ｗ型エマルションを用いて、表４～６の組成のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを製造した。
【００２５】
【実施例１】
【００２６】

【表４】

A	シリコーンＤＣ３４５	３０
	塩化ジメチルジセトステアリルアンモニウム処理ヘクトライト	１．５
	蔗糖脂肪酸エステル	０．５
	ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体	３
B	製造例１のマイクロエマルション	３０
	グリセリン	１０
	水	２５

【００２７】
Ａ成分とＢ成分をディスパーで混合し、５０００ｒｐｍで撹拌してＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを得た。
【００２８】
【実施例２】
【００２９】
【表５】

A	シリコーンＤＣ３４５	２０
	塩化ジメチルジセトステアリルアンモニウム処理ヘクトライト	１．５
	蔗糖脂肪酸エステル	０．５
	ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体	３
B	製造例２のマイクロエマルション	４０
	グリセリン	１０
	水	２５

【００３０】
Ａ成分とＢ成分をディスパーで混合し、５０００ｒｐｍで撹拌してＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを得た。
【００３１】
【実施例３】
【００３２】
【表６】

A	塩化ジメチルジセトステアリルアンモニウム	１．５
	モノイソステアリン酸ソルビタン	３
	スクワラン	２０
B	製造例３のマイクロエマルション	５０
	グリセリン	５
	水	２０．５

【００３３】
Ａ成分とＢ成分をディスパーで混合し、５０００ｒｐｍで撹拌してＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを得た。
【００３４】
得られた実施例１のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションの電子顕微鏡写真を図１に示す。
【００３５】
【図１】
【００３６】
＜Ｏ／Ｗ／Ｏ型エマルションの安定性試験＞
次に実施例１のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションと、通常のディスパーを用いて製造した製造例１と同一組成のＯ／Ｗ型マイクロエマルションを用いて製造したＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを比較例１、Ｏ／Ｗ型マイクロエマルションの脂肪酸と水酸化カリウムの量を１０倍に増量（増量分は水で調整）してマイクロフルイダイザーで乳化して得られたＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを比較例２として、これらの経時安定性を比較した。結果を表７に示す。
【００３７】
【表７】

４０℃での安定性	１ヶ月	３ヶ月
実施例１	変化無し	変化無し
比較例１	一部分離	完全分離
比較例２	一部分離	完全分離

【００３８】
表７の結果に明らかなように、本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションは非常に安定であった。
【００３９】
＜Ｏ／Ｗ／Ｏ型エマルションの使用テスト＞
実施例３のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションに対して、製造例３のマイクロエマルションの代わりに純水を用いて製造したＷ／Ｏ型エマルションを比較例３とし、女性専門パネラー１０名による使用感触の官能評価を実施した。評価項目は塗布時ののびの軽さと塗布後の保護感の２項目とし、それぞれ５段階で評価をつけてもらい、１０人の平均値で評価した。得られた結果を表８に示す。
【００４０】
【表８】

	実施例３	比較例３
のびの軽さ	４．７	２．３
塗布後の保護感	４．６	４．３

【００４１】
表８の結果から、本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションは、Ｗ／Ｏ型エマルションに比べてきわめてのびが軽いにもかかわらず、塗布後の保護感はＷ／Ｏ型エマルションと同等以上であることが証明された。
【００４２】
また、本発明の実施例１のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルション中のスクワランをスクワレンに全量置換したＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを製造し、別途同量のスクワレンを含有するＯ／Ｗ型エマルションを製造し、それぞれを４０℃の温度条件でキセノンテスターで１２時間処理してＴＢＡ法により、過酸化物の生成率を調べた。その結果、本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションでは最内相に不飽和化合物であるスクワレンが存在するため、ＴＢＡ値は３と低かったが、Ｏ／Ｗ型エマルションではＴＢＡ値が５３まで上昇していた。この結果、本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションでは不飽和化合物のような酸素に対する安定性の低い物質をきわめて安定に配合しうることが判明した。
【００４３】
【発明の効果】
本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションは親水性界面活性剤の含有量が少ないにもかかわらず、水相成分を多量に含有でき、きわめて安定なＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを製造することができる。その結果、きわめてのびが軽く、Ｗ／Ｏ型エマルションに匹敵する塗布後の保護感を与えるエマルションを提供することが可能となった。また、本発明のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションは最内相に酸素に不安定な物質を安定に配合することが可能である。
【００４４】
【図面の簡単な説明】
実施例１のＯ／Ｗ／Ｏ型エマルションを凍結割断後、走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図１】



フロントページの続き

合議体
審判長　森田　ひとみ
審判官　弘實　謙二
審判官　谷口　博

(56)参考文献　特開平１１－７６７９８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－７６７９９（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１６５３１７（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２７１４２１（ＪＰ，Ａ）
特開平３－４７１０８（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１５１１２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K8/00-8/99