

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-514391**(P2005-514391A)**

(43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷**A61K 7/00**

F I

A61K 7/00

C

テーマコード (参考)

4C083

A61K 7/00

F

A61K 7/00

H

A61K 7/00

J

A61K 7/00

N

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-554132 (P2003-554132)

(86) (22) 出願日 平成14年12月3日 (2002.12.3)

(85) 翻訳文提出日 平成16年6月11日 (2004.6.11)

(86) 国際出願番号 PCT/US2002/038430

(87) 国際公開番号 W02003/053372

(87) 国際公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(31) 優先権主張番号 10/024, 983

(32) 優先日 平成13年12月19日 (2001.12.19)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596012272

ダウ・コーニング・コーポレーション

アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド

ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード

2200

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74) 代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン油中水 (W/O) 型エマルションにおけるビタミンの安定化

(57) 【要約】

連続油相に不連続水相を分散させた油中水(W/O)型エマルションは、その連続油相中に、直鎖シリコンポリエーテル、
、-ジエン架橋シリコンエラストマー、および非イオン性有機乳化剤を有する。W/O型エマルションは、他には、ケイ素原子を含む不飽和化合物を使用して調製したシリコンエラストマーを含まない。W/O型エマルションの不連続水相またはW/O型エマルションの連続油相は、ビタミンなどの水溶性または油溶性活性成分を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続油相に不連続水相を分散させた油中水(W/O)型エマルションを含む組成物であって、前記W/O型エマルションの連続油相は、直鎖シリコーンポリエーテル、 α -ジエン架橋シリコーンエラストマー、および非イオン性有機乳化剤を含み、前記W/O型エマルションは、ケイ素原子を含む不飽和化合物を使用して調製したシリコーンエラストマーを含まない組成物。

【請求項 2】

前記W/O型エマルションの不連続水相またはW/O型エマルションの連続油相が、それぞれ水溶性活性成分または油溶性活性成分を含む、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記活性成分が、ビタミンB₁、ビタミンB₂、ビタミンB₆、ビタミンB₁₂、ナイアシン、葉酸、ピオチン、パントテン酸、ビタミンE、トコフェロール、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、トコフェルゾラン、酢酸トコフェリル、パルミチン酸トコフェリル、リノール酸トコフェリル、ニコチン酸トコフェリル、コハク酸トコフェリル、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記W/O型エマルションの連続油相が、直鎖シリコーンポリエーテル0.2~3.0重量%、 α -ジエン架橋シリコーンエラストマー0.2~10重量%、および非イオン性有機乳化剤0.1~4.0重量%を含み、前記W/O型エマルションの残量として溶媒および水を含む、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記溶媒が、式(R'¹'₂SiO)_dを有する揮発性環状アルキルシロキサンまたは式R'¹'₃SiO(R'¹'₂SiO)_eSiR'¹'₃(式中、R'¹'は1~6個の炭素原子を含むアルキル基、dは3~6、およびeは0~5)を有する揮発性直鎖アルキルシロキサンである請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

前記溶媒が、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、およびヘキサデカメチルヘプタシロキサンからなる群から選択される、請求項5に記載の組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーン油中水(W/O)型エマルション中に、ビタミンEなどのビタミンを取り込み安定化する組成物および方法に関する。詳細には、本発明はW/O型エマルション中のビタミンを安定化するために、一般的に直鎖シリコーンポリエーテルを、シリコーン乳化剤として、有機乳化剤と組み合わせて使用することを含む。

40

【背景技術】

【0002】

ビタミンAおよびビタミンCは、スキンケア用途でシリコーン油中水(W/O)型組成物中に取り込んで使用することが知られており、市場である程度の成功をおさめている。

【0003】

しかし、ビタミンEの活性型、すなわちトコフェロールは、一般にこのようなW/O系で、分解および不安定化の徴候を示した。したがって、パーソナルケア領域では、安定化されたビタミン、特に安定化ビタミンEを含むシリコーン油中水型エマルション(W/O)が必要とされている。

【0004】

50

国際公開WO 00/72817 AI(2000年12月7日)が、ビタミンを含むある種のW/O型エマルジョンを記載しているが、W/O型エマルジョンを調製するのに使用されるシリコーンエラストマー成分は、ケイ素原子を含む不飽和化合物、すなわちビニルを末端に有するシリコーンである架橋剤を使用して得られる組成物である。

【特許文献1】国際公開WO 00/72817 AI(2000年12月7日)

【特許文献2】米国特許第5,654,362号(1997年8月5日)

【特許文献3】米国特許第4,742,142号(1988年5月3日)

【特許文献4】米国特許第4853474号(1989年8月1日)

【特許文献5】米国特許第5136068号(1992年8月4日)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

しかし、本発明によると、このようなシリコーンエラストマー組成物を省き、その代わりに、ケイ素原子を含まない不飽和化合物である架橋剤を使用して得られるシリコーンエラストマー組成物、すなわち、 γ -ジエン架橋シリコーンエラストマーを使用した場合、新規の改良されたW/O型エマルジョンが得られることを、思いがけず発見した。

【0006】

本発明は、連続油相に不連続水相を分散させた油中水(W/O)型エマルジョンなどの組成物を対象とする。W/O型エマルジョンの連続油相は、直鎖シリコーンポリエーテル、 γ -ジエン架橋シリコーンエラストマー、および非イオン性有機乳化剤を含む。このW/O型エマルジョンは、ケイ素原子を含む不飽和化合物を使用して調製されたシリコーンエラストマーを含まない。

【0007】

好ましくは、W/O型エマルジョンの不連続水相またはW/O型エマルジョンの連続油相は、それぞれビタミンなどの水溶性活性成分または油溶性活性成分を含む。

【0008】

W/O型エマルジョンの連続油相は、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、およびヘキサデカメチルヘプタシロキサンなど1種または複数種の溶媒を含む。

【0009】

これらおよび本発明のその他の特徴は、詳細な説明の考察から明らかになるだろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明による組成物を調製するために使用される直鎖、すなわち非架橋のシリコーンポリエーテルは、一般に油相中に分散可能であり、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのコポリマー単位が、シロキサン骨格上にグラフトされている熊手タイプの構造を有することができ、またはSPE(シリコーンポリエーテル)がABAブロックコポリマー構造(式中、AはABA構造のポリエーテル部分、Bはシロキサン部分を表す)を有することができる。

【0011】

本発明の使用に適する非架橋のシリコーンポリエーテルは、式 $MD_{0.1-100}D'_{1-100}M$ 、もっとも好ましくは、式 $MD_{0.5-500}D'_{1-50}M$ (式中、Mは1官能性単位 $R_3SiO_{1/2}$ を表し、Dは2官能性単位 $R_2SiO_{2/2}$ を表し、D'は2官能性単位 $RR'SiO_{2/2}$ を表す)を有する。これらの式で、Rは1~6個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、R'は、オキシアルキレンを含む部分である。R'基は、オキシエチレン(E0)単位;オキシエチレン(E0)とオキシプロピレン(P0)単位の組合せ;またはオキシエチレン(E0)単位、オキシプロピレン(P0)単位、およびオキシブチレン単位の組合せのみを含む。好ましいR'基は、オキシアルキレン単位をおよそ $E0_{3-100}P0_{0-100}$ の比で、もっとも好ましくは、 $E0_{3-30}P0_{1-30}$ で含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

R'部分は、通常、R'のオキシアルキレン部分をシロキサン骨格に結合させるための $-C_mH_{2m}-$ (式中、mは2から8)などの2価の基を含む。このR'部分はまた、水素、水酸基、またはアルキル、アリール、アルコキシ、アセトキシ基などR'のオキシアルキレン部分の末端を形成する基を含む。

【 0 0 1 3 】

本発明で有用な非架橋シリコーンポリエーテルは、式 $M'D_{10-1,000}D'_{0-100}M'$ 、もっとも好ましくは、式 $M'D_{10-500}D'_{0-50}M'$ (式中、M'は1官能性単位 $R_2R'SiO_{1/2}$ を表し、Dは、2官能性単位 $R_2SiO_{2/2}$ を表し、D'は2官能性単位 $RR'SiO_{2/2}$ を表す)を有するタイプのものでよい。これらの式で、Rは1~6個の炭素原子を含むアルキル基、またはアリール基であってよく、R'はまたオキシアルキレンを含む部分を表す。前述したように、R'基は、通常、オキシエチレン(EO)単位のみか、オキシエチレン(EO)とオキシプロピレン(PO)単位の組合せを含む。このようなR'基は、これらのオキシアルキレン単位を、 $EO_{3-100}PO_{0-100}$ の比、もっとも好ましくは、 $EO_{3-30}PO_{1-30}$ の比で含む。

10

【 0 0 1 4 】

前にも述べたように、R'部分は、通常、R'のオキシアルキレン部分をシロキサン骨格に結合させるための $-C_mH_{2m}-$ (式中、mは2から8)の2価の基を含む。加えて、R'部分は、水素、水酸基、アルキル、アリール、アルコキシ、またはアセトキシ基など、R'のオキシアルキレン部分の末端を形成する基を含む。

【 0 0 1 5 】

本発明で有用な非架橋シリコーンポリエーテルは、式 $MD_{0-1,000}D'_{0-100}D''_{1-1,000}M$ (式中、D''は、2官能性単位 $RR''SiO_{2/2}$ を表し、R''は1~40個の炭素原子を含むアルキル基、M、D、D'およびRは、上記に定義したものと同一である)を有することができる。

20

【 0 0 1 6 】

表1は、本発明によるエマルジョンを調製する際に使用できるこれらの式にあてはまる、代表的ないくつかの直鎖、すなわち非架橋シリコーンポリエーテルを示す。

【 0 0 1 7 】

【表1】

表1

30

直鎖シリコーン ポリエーテル	直鎖すなわち非架橋シリコーンポリエーテルの 公称構造
A	$MD_{8.6}D'_{3.6}M$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{12}OH$ である)
B	$MD_{108}D'_{10}M$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{10}(PO)_4OH$ である)
C	$M'D'_{75}M'$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{18}(PO)_{18}OAc$ である)
D	$M'D'_{50}M'$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{18}(PO)_{18}OH$ である)
E	$M'D'_{13}M'$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{12}OH$ である)
F	$MD_{22}D'_2M$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{12}(PO)_{12}OH$ である)
G	$MD_{396}D'_4M$ (Rは $-CH_3$ であり、R'は $-(CH_2)_3(EO)_{18}(PO)_{18}OH$ である)

40

【 0 0 1 8 】

本発明で使用される溶媒は、揮発性シリコーン、一般に、低分子量のシリコーン油であ

50

り、もっとも一般的には、式 $(R''''_2SiO)_d$ の環状アルキルシロキサンまたは式 $R''''_3SiO(R''''_2SiO)_eSiR''''_3$ (式中、 R'''' は1~6個の炭素原子を含むアルキル基、 d は3~6、および e は0~5) の直鎖アルキルシロキサンである。しかし、もっとも好ましいのは、式 $\{(CH_3)_2SiO\}_d$ の揮発性環状メチルシロキサンおよび式 $(CH_3)_3SiO\{(CH_3)_2SiO\}_eSi(CH_3)_3$ (式中、それぞれ、 d は3~6、および e は0~5) の揮発性直鎖メチルシロキサンである。揮発性メチルシロキサンは、250 未満の沸点および0.65~5.0センチストークス (mm^2/s) の粘度を有することが好ましい。

【0019】

代表的な直鎖メチルシロキサンのいくつかを挙げると、沸点100 、粘度0.65 mm^2/s および式 $Me_3SiOSiMe_3$ を有するヘキサメチルジシロキサン (MM); 沸点152 、粘度1.04 mm^2/s および式 $Me_3SiOMe_2SiOSiMe_3$ を有するオクタメチルトリシロキサン (MDM); 沸点194 、粘度1.53 mm^2/s および式 $Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$ を有するデカメチルテトラシロキサン (MD_2M); 沸点229 、粘度2.06 mm^2/s および式 $Me_3SiO(Me_2SiO)_3SiMe_3$ を有するドデカメチルペンタシロキサン (MD_3M); 沸点245 、粘度2.63 mm^2/s および式 $Me_3SiO(Me_2SiO)_4SiMe_3$ を有するテトラデカメチルヘキサシロキサン (MD_4M); ならびに沸点270 、粘度3.24 mm^2/s および式 $Me_3SiO(Me_2SiO)_5SiMe_3$ を有するヘキサデカメチルヘプタシロキサン (MD_5M) である。これらおよび下記式中の Me は、メチル基 CH_3 を表す。

10

【0020】

代表的な環状揮発性メチルシロキサンのいくつかを挙げると、室温で固体、沸点134 、および式 $(Me_2SiO)_3$ を有するヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3); 沸点176 、粘度2.3 mm^2/s および式 $(Me_2SiO)_4$ を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4); 沸点210 、粘度3.87 mm^2/s および式 $(Me_2SiO)_5$ を有するデカメチルシクロペンタシロキサン (D_5); 沸点245 、粘度6.62 mm^2/s および式 $(Me_2SiO)_6$ を有するドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D_6) である。

20

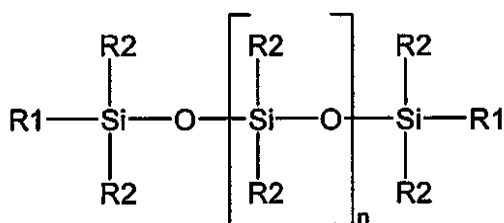
【0021】

シリコーンゴムは、高分子量の、最も典型的には、シラノール官能性ポリマーであるが、ポリジメチルシロキサンゴムも同様に含まれる。このようなゴムは当技術分野に周知で、ダウコーニング社 (Midland, Michigan) などの供給業者から市場で容易に入手可能である。このような材料は、一般的に下記式に対応する構造を有する。

【0022】

30

【化1】



【0023】

(式中、 n は5,000~50,000、好ましくは10,000~50,000の整数である。 $R1$ は、-OH基; メチル、エチルまたはプロピルなどの1~6個の炭素原子を有するアルキル基; フェニルまたはキシニルなどのアリール基; トリルまたはキシリルなどのアルカリル基; あるいはベンジル、フェニルエチルまたは2-フェニルプロピルなどのアラルキル基を表す。 $R2$ は、メチル、エチルまたはプロピルなどの1~6個の炭素原子を有するアルキル基; フェニルまたはキシニルなどのアリール基; トリルまたはキシリルなどのアルカリル基; あるいはベンジル、フェニルエチルまたは2-フェニルプロピルなどのアラルキル基を表す。)シリコーンゴム(式中、 $R1$ が、ビニルなどのアルケニル基である)も使用できる。しかし、もっとも好ましいのは、 $R1$ が-OHで $R2$ がメチルのシリコーンゴム、および、 $R1$ も $R2$ もどちらもメチルのシリコーンゴムである。

40

【0024】

50

本明細書で、用語「 --Si-- 架橋シリコーンエラストマー」は、その構造中にオキシアルキレン単位を持たない --Si-- 架橋シリコーンエラストマーを意味するものである。これらは、当分野では一般的に「乳化しないシリコーンエラストマー」と呼ばれ、これはポリオキシアルキレン単位が存在しないことを意味する。一方、本発明による使用に適した --Si-- 架橋シリコーンエラストマーは、米国特許第5,654,362号(1997年8月5日)中に記載されている組成物である。

【0025】

'362号特許に詳しく記載されているように、 --Si-- 架橋シリコーンエラストマーは、(A) Si--H を含む、式 $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_a(\text{R}'\text{HSiO})_b\text{SiR}_3$ のポリシロキサン、および、場合によっては式 $\text{HR}_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_c\text{SiR}_2\text{H}$ または式 $\text{HR}_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_a(\text{R}'\text{HSiO})_b\text{SiR}_2\text{H}$ (式中 R 、 R' および R'' は炭素原子1~6を有するアルキル基、 a は0~250; b は1~250および c は0~250)の Si--H を含むポリシロキサンと、(B)式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中、 x は1~20)の --ジエン-- とを反応させて調製する。反応は、白金触媒の存在下、および(C)低分子量のシリコーン油または他の溶媒の存在下で行なう。この反応系は、シリコーンゴム粉末を調製するために使用される反応系とは対照的に、非水系である。

10

【0026】

本明細書で、用語「シリコーンゴム粉末」は、米国特許第4,742,142号(1988年5月3日)に記載の方法にしたがって一般に調製される組成物を意味するものである。

【0027】

シリコーンゴム粉末は、時にはE粉末と呼ばれるが、加硫処理されたシリコーンゴム、すなわち架橋ポリジメチルシロキサン(PDMS)の0.1~200 μm 程度の平均粒径分布を有する球状粉末である。水性乳濁重合法は、粒子の球状化をもたらし、望ましい粒径分布を提供するので、シリコーンゴム粉末を調製するために使用される。要するに、乳化プロセスは、硬化可能な液体シリコーンエラストマー組成物を、水中で、1種または複数種の表面活性剤によって乳化することからなり、その後、硬化工程と最終的な水分除去が続く。乳化プロセスには、粒子の球状化、およびある領域内に比較的良好に制御された粒径分布が必ず伴う。

20

【0028】

シロキサンポリマーを架橋するために2つの硬化反応が一般に利用される。その1つは、白金触媒の存在下で、水素化ケイ素(SiH)をビニル官能性シロキサンに付加する反応、すなわちヒドロシリル化であり、もう1つは、シラノール官能性シロキサンと反応性ケイ素との縮合である。シリコーンゴム粉末を製造するために使用されるポリマーは、架橋工程に、縮合またはヒドロシリル化のどちらを使用するかに応じて、OHまたはビニル官能性ポリマーのどちらかとなる。これらのポリマーは、通常やや低い分子量(MW)であり、それらは低粘度であるため、従来技術で容易に乳化する。シリコーンゴム粉末を調製するために、約1000cP(センチポイズ)未満の粘度を有するポリマーが好ましい。

30

【0029】

架橋剤は、実用的には、ポリマーに溶解可能であるどんな多官能反応性シロキサンまたはシランでもよい。水素化ケイ素(SiH)官能性シロキサンは、その高い反応性および副生成物が無いことを理由に選択される架橋剤である。これらは、直鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサンまたはポリジメチルシロキサンとポリメチルヒドロジェンシロキサンとのコポリマーのどちらかであり得る。 SiH のビニル官能性シロキサンへの付加が関与するヒドロシリル化反応は、副生成物が形成されないという利点がある。対照的に、 SiH と SiOH の反応がかかわる縮合ルートからは、大量の水素が発生する。

40

【0030】

乳化の手順は、ホモジェナイザーやコロイドミルなど標準の乳化高速剪断装置を使用し行なう。使用する表面活性剤は、イオン性または非イオン性、あるいは両方の組合せでよいが、非イオン性が好ましい。好ましい非イオン性表面活性剤は、アルキルエトキシレートである。表面活性剤の濃度は、シリコーンポリマーの0.5~5重量%程度である。表面活性剤は、水が除去されるとシリコーン粉末と一緒に残ることを理解すべきである。

50

【0031】

シリコーンゴム粉末において、架橋は粒子が形成された後に起こらなければならない。しかし、架橋は、3種の基本的成分、(i)官能性ポリマー、(ii)架橋剤、および(iii)触媒を混合するとすぐに始まる。したがって、相当量の架橋が開始される前に粒子形成を確実に完了させるために、何かの手だてを講じなければならない。これは、触媒阻害剤を使用することによって、または乳化の後に触媒を添加することによって達成できる。場合によっては、架橋反応の速度を増加させるためにエマルジョンを加熱する。架橋が完了すれば、水を除去して粒子を採集する。水の除去は、真空蒸発やスプレードライのような方法を使用して達成できる。真空蒸発では、真空下で熱を付与し攪拌を行なうためにミキサーを使用する。しかし、スプレードライが、効率が高く、連続的に操作が可能なので、好ましい方法である。

10

【0032】

本出願中の実施例に使用される第2のケイ素系の乳化剤は、一般に米国特許第4853474号(1989年8月1日)および第5136068号(1992年8月4日)(どちらもこのような部分的に架橋された組成物を製造する方法を教示している)に詳細に記載されるシリコーン組成物である。これらの組成物は、ダウコーニング社(Midland, Michigan)などの供給業者から商業ベースで容易に入手することも可能である。

【0033】

本明細書で、用語「有機乳化剤」は、ケイ素原子を含む乳化剤を除外するものとする。有機乳化剤は、一方では非イオン性表面活性剤である。適切な非イオン性表面活性剤のタイプを挙げると、カルボキシル化アルコールエトキシレート、カルボキシル化アルキルフェノールエトキシレート、エトキシ化アルコール、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、エトキシ化油脂、グリセロールエステル、ポリグリセロール脂肪酸エステル、エトキシ化グリセロールエステル、ソルビタン誘導体、スクロースエステルおよび誘導体、ならびにグルコースエステルおよび誘導体がある。本発明のもっとも代表的な有機乳化剤の例を挙げると、EMULSYNT1055などのエトキシ化脂肪酸エステル、およびツイーン20などのソルビタン誘導体がある。EMULSYNT1055は、具体的にはポリグリセロール脂肪酸エステルとエトキシ化脂肪酸エステル、すなわちポリグリセロール-4オレートおよびPEG-8プロピレングリコールココエートの混合物である。一方、ツイーン20は、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートである。

20

30

【0034】

水溶性ビタミンおよび水溶性薬物は、本発明による組成物中に取り込むことができる代表的な活性成分の例である。その中には、ビタミンB₁、ビタミンB₂、ビタミンB₆、ビタミンB₁₂、ナイアシン、葉酸、ピオチン、およびパントテン酸がある。

【0035】

更に、配合物はビタミンおよび薬物などの油溶性活性成分も含むことができる。その中には、ビタミンE、トコフェロール、ビタミンEのエステル、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール、トコフェルゾラン、酢酸トコフェリル、パルミチン酸トコフェリル、リノール酸トコフェリル、ニコチン酸トコフェリル、コハク酸トコフェリル、およびそれらの混合物がある。

40

【0036】

本明細書で、用語「塩」は、電解質と一般に呼ばれる化合物を含む無機塩または有機塩を意味するものである。

【0037】

適切な無機塩の例をいくつか挙げると、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、硫酸鉄、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム水和物、塩化アルミニウム三水和物、二塩化アルミニウム水和物、四塩化アルミニウムジルコニウムハイドレックスグリシン、三塩化アルミニウムジルコニウム水和物、四塩化アルミニウムジルコニウム水和物、五塩化アルミニウムジルコニウム水

50

和物、および六塩化アルミニウムジルコニウム水和物がある。

【0038】

適切な有機塩の例をいくつか挙げると、乳酸ナトリウムアルミニウム、酢酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ブトキシエトキシ酢酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ジヒドロキシグリシンナトリウム、グルコン酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、ヒドロキシメタン硫酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、石灰酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、サッカリンナトリウム、サリチル酸ナトリウム、サルコシンナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、アスパラギン酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム、サッカリンカルシウム、d-サッカリン酸カルシウム、チオグリコール酸カルシウム、カプリル酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、二酢酸アルミニウム、グリシンアルミニウム、乳酸アルミニウム、メチオニンアルミニウム、フェノスルホン酸アルミニウム、アスパラギン酸カリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウム、グリコ硫酸カリウム、ソルビン酸カリウム、チオグリコール酸カリウム、トルエンスルホン酸カリウム、および乳酸マグネシウムがある。

10

【0039】

エマルションは微生物汚染を受けやすいので、組成物の任意選択成分として保存剤が必要となり得る。いくつかの使用可能な代表例を挙げると、ホルムアルデヒド、サリチル酸、フェノキシエタノール、DMDMヒダントイン(1,3-ジメチロール-5,5-ジメチルヒダントイン)、5-ブromo-5-ニトロ-1,3-ジオキサン、メチルパラベン、プロピルパラベン、ソルビン酸、イミダゾリジニルウレア(GERMALL(登録商標)IIの名前でSutton Laboratories(Chat ham, New Jersey)により販売)、安息香酸ナトリウム、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(KATHON CG(登録商標)の名前でRohm & Haas Company(Philadelphia, Pennsylvania)により販売)、およびカルバミン酸ヨードプロピニルブチル(GLYCACIL(登録商標)Lの名前でLonza Incorporated(Fair Lawn, New Jersey)により販売)がある。

20

【0040】

凍結/解凍安定剤を、組成物の任意選択成分として含むことが可能であり、これにはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、およびトリメチレングリコールなどの化合物が含まれる。

【0041】

エマルションに含めることができる別の任意選択成分は、腐食防止剤でありアルカノールアミン、ジチオリン酸亜鉛などの無機リン酸塩、無機亜リン酸塩、亜硝酸ナトリウムなどの無機硝酸塩、シリケート、シリコネート、アルキルリン酸アミン、ドデセニルコハク酸無水物などの無水コハク酸、コハク酸アミン、スルホン酸ナトリウムやスルホン酸カルシウムなどのアルカリ土類のスルホン酸塩などがある。

30

【0042】

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)やニトリロ三酢酸(NTA)などのキレート剤も含めることが可能である。

【0043】

本発明による組成物は、油相Aと水相Bの様々な成分を重量%で表して下記の代表的な量で混合して形成することができる。(i)シリコーン乳化剤0.2~3.0%(溶媒を含めず、乳化剤100%に対して);(ii)揮発性シリコーン20~80%;(iii)シリコーンゴム0~8%(溶媒を含めず、ゴム100%に対して);(iv)シリコーンエラストマー0.2~10%(溶媒を含めず、エラストマー100%に対して);(v)本発明によらない組成物用のシリコーンゴム粉末0~5%;(vi)油相と水相に使用される乳化剤を含めた有機乳化剤0.1~4%;(vii)水15~75%;(viii)電解質(たとえば塩化ナトリウム)0.1~3%;(ix)キレート剤(たとえばEDTA)または任意選択の成分0.1~3%、および(x)活性成分(たとえばビタミン)0.1~8%。

40

【0044】

本発明による組成物は、機械的に調製することができる。これは、単に油相と水相を互いに混合し、実験室用ホモジェナイザーまたは強い攪拌を与えるその他の装置を使用して相混合物を均一化するものである。

50

【 0 0 4 5 】

下記実施例は、本発明をより詳細に例示するために示したものである。

【 0 0 4 6 】

表2に記載したように、3種のビタミンEのW/O組成物を調製した。組成物を製造するために使用した成分を、その量(重量%)で表してある。比較例IおよびIIは、ほとんどすぐに分離の徴候を示し、または約2日以内に色変化を呈した。しかし、本発明による実施例IIIのW/O組成物は、50℃で貯蔵した場合は約7週間の期間、室温で貯蔵した場合は5カ月の長期間安定であった。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

表2

相A	説明-油相	I-比較例	II-比較例	III-本発明
第1シリコーン乳化剤	直鎖、すなわち非架橋のシリコーンポリエーテル10%、D ₅ 90%	8.5	10.0	8.5
揮発性シリコーン	デカメチルシクロペンタシロキサン(D ₅)	16.25	20.0	18.0
シリコーンゴムおよび揮発性シリコーン	OHで末端ブロックされたポリシロキサン15%、D ₅ 85%	1.0	1.0	2.0
シリコーンエラストマー	α,ω-ジエン架橋シリコーンエラストマー12%、D ₅ 88%	3.0	5.0	3.0
シリコーンパウダー	シリコーンゴム粉末	2.5	0.5	無
第1有機乳化剤	非イオン性表面活性剤、Emulsynt 1055、ポリグリセロール-4 オレアート、PEG-8プロピレングリコールコエート	無	無	2.0
第2シリコーン乳化剤	一部架橋されたシリコーンポリエーテル	無	1.0	無
相B	説明-水相	I-比較例	II-比較例	III-本発明
H ₂ O	水	66.5	60.7	64.7
第2有機乳化剤	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート:ツイーン20	0.5	0.5	0.5
電解質	塩化ナトリウム	1.0	1.0	1.0
キレート剤	エチレンジアミン四酢酸、EDTA	0.1	0.1	0.1
ビタミンE	トコフェロール	0.7	0.7	0.7

【0048】

比較例Iでは、トコフェロールを添加した場合、粘度が低下し、ほとんどすぐに分離を起こすことが観察された。比較例IIでは、粘度に若干の低下が観察されただけであった。比較例IIで使用したシリコーンゴム粉末は、後で添加したことを指摘しておく。しかし、

10

20

30

40

50

比較例IIのW/O組成物は、わずか数日間しか安定性を保持しなかった。本発明による実施例IIIでは、W/O組成物の粘度は、組成物を調製する全プロセスを通して安定性を保持した。W/O組成物は、プラスチック容器中室温での5カ月間の貯蔵の間、安定性を保持した。

【0049】

表2に示した3種のW/O組成物の調製には、分量100gを使用した。これらW/O組成物を、シリコン乳化剤と揮発性シリコン、シリコンゴム、シリコンエラストマー、および/または、一部の組成物で油相Aを形成するために使用したシリコンゴム粉末、第1有機乳化剤を混ぜ合せて調製した。水相Bを形成するために使用した成分は、別の容器中に分散させた。水相Bをゆっくり油相Aに添加し、渦巻き状態で攪拌した。相Bを油相Aに添加する時間は、約15～20分であった。次に、合わせた相AとBを、さらに15～20分間互いに混合して、最終的なW/O組成物を形成した。

10

【0050】

比較例IおよびIIはそれぞれ、シリコン成分、すなわちシリコンゴム粉末が、ケイ素原子、すなわち末端にビニル基をもつシリコンを含む不飽和化合物である架橋剤を使用して得た組成物である、W/O乳濁剤を示すことに留意されたい。対照的に、本発明による実施例の実施例IIIは、シリコンゴム粉末は省いてあり、その代わり、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -ジエン架橋シリコンエラストマーを使用している。

【0051】

本発明に従って調製した組成物は、様々な一般用医薬品(OTC)パーソナルケア用品に使用できる。制汗剤、消臭剤、スキนครリーム、スキンケアローション、保湿剤、アクネまたは皴取り剤などの美顔用処置剤、パーソナルおよび美顔用クレンジング剤、バスオイル、香水、コロソ、におい袋、日焼け止め、プレおよびアフターシェーブローション、液体石鹸、髭剃り石鹸、髭剃り剃刀、頭髮シャンプー、頭髮コンディショナー、頭髮スプレー、ムース、パーマメント剤、脱毛剤、キューティクルコート剤、メイクアップ品、カラー化粧品、ファンデーション、ブラッシャー、口紅、リップクリーム、アイライナー、マスカラ、オイルリムーバー、カラー化粧品リムーバー、およびパウダーに使用できる。これらの組成物はまた、薬剤、殺虫剤、除草剤、農薬の担体として、また様々なタイプの水溶性および油溶性物質を、親水性の系および疎水性の系に取り込むために有用である。

20

【0052】

本発明の本質的特徴から逸脱せずに、本明細書に記載した化合物、組成物および方法に他の変更を加えることができる。本明細書に具体的に例示した本発明の実施の形態は、単なる例示であって、添付の特許の請求の範囲に定義されたもの以外、その範囲を制限するものではない。

30

【手続補正書】

【提出日】平成15年10月29日(2003.10.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続油相に不連続水相を分散させた油中水(W/O)型エマルションを含む組成物であって、前記W/O型エマルションの連続油相は、

ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのコポリマー単位がシロキサン骨格上にグラフトされている熊手タイプの構造を有するか、または、ABAブロックコポリマー構造(式中、Aはポリエーテル部分、Bはシロキサン部分を表す)を有する直鎖シリコンポリエーテル、

その構造中にオキシアシルキレン単位を有さない非乳化性 $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -ジエン架橋シリコンエ

ラストマー、および

カルボキシル化アルコールエトキシレート、カルボキシル化アルキルフェノールエトキシレート、エトキシ化アルコール、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、エトキシ化油脂、グリセロールエステル、ポリグリセロール脂肪酸エステル、エトキシ化グリセロールエステル、ソルビタン誘導体、スクロースエステルおよび誘導体、ならびにグルコースエステルおよび誘導体からなる群から選択される非イオン性有機乳化剤

を含み、前記W/O型エマルションは、ケイ素原子を含む不飽和化合物を使用して調製したシリコンエラストマーを含まない組成物。

【請求項2】

前記W/O型エマルションの不連続水相またはW/O型エマルションの連続油相が、それぞれ水溶性活性成分または油溶性活性成分を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記活性成分が、ビタミンB₁、ビタミンB₂、ビタミンB₆、ビタミンB₁₂、ナイアシン、葉酸、ピオチン、パントテン酸、ビタミンE、トコフェロール、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、トコフェルゾラン、酢酸トコフェリル、パルミチン酸トコフェリル、リノール酸トコフェリル、ニコチン酸トコフェリル、コハク酸トコフェリル、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

前記W/O型エマルションの連続油相が、直鎖シリコンポリエーテル0.2～3.0重量%、 α -ジエン架橋シリコンエラストマー0.2～10重量%、および非イオン性有機乳化剤0.1～4.0重量%を含み、前記W/O型エマルションの残量として溶媒および水を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記溶媒が、式 $(R''''_2SiO)_d$ を有する揮発性環状アルキルシロキサンまたは式 $R''''_3SiO(R''''_2SiO)_eSiR''''_3$ (式中、R''''は1～6個の炭素原子を含むアルキル基、dは3～6、およびeは0～5)を有する揮発性直鎖アルキルシロキサンである請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記溶媒が、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、およびヘキサデカメチルヘプタシロキサンからなる群から選択される、請求項5に記載の組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 02/38430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/00

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)

IPC 7 A61K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 72817 A (NEUTROGENA CORP) 7 December 2000 (2000-12-07) cited in the application	1-6
Y	examples	1-6
Y	EP 0 869 142 A (DOW CORNING) 7 October 1998 (1998-10-07) examples; page 6, lines 42-43	1-6
X	EP 1 097 968 A (DOW CORNING) 9 May 2001 (2001-05-09) examples 1-4; paragraphs '0022!-'0024!', '0026!', '0029!'	1-3
X	EP 1 020 175 A (DOW CORNING) 19 July 2000 (2000-07-19) part D of example 3	1-3
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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

11 March 2003

Date of mailing of the international search report

21/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/38430

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 062 942 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 27 December 2000 (2000-12-27) example 7	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/38430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0072817	A	07-12-2000	AU	5146100 A	18-12-2000
			WO	0072817 A1	07-12-2000
EP 0869142	A	07-10-1998	US	5880210 A	09-03-1999
			EP	0869142 A2	07-10-1998
EP 1097968	A	09-05-2001	US	6221979 B1	24-04-2001
			EP	1097968 A1	09-05-2001
			JP	2001187842 A	10-07-2001
EP 1020175	A	19-07-2000	US	5948855 A	07-09-1999
			EP	1020175 A2	19-07-2000
			JP	2000281796 A	10-10-2000
EP 1062942	A	27-12-2000	JP	2001002555 A	09-01-2001
			EP	1062942 A2	27-12-2000
			US	2003031641 A1	13-02-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ, GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE, ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,M Z,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 パートレイ・マクソン

アメリカ合衆国・ミシガン・48880・セント・ルイス・ギッディングス・プレイス・226

(72)発明者 マイケル・スターク

アメリカ合衆国・ミシガン・48462-8896・ミッドランド・セダリッジ・ドライブ・27
69

Fターム(参考) 4C083 AB332 AC131 AC391 AC421 AC442 AC532 AC851 AD041 AD151 AD152
AD161 AD162 AD171 AD172 AD201 AD221 AD631 AD661 AD662 CC01
CC02 CC28 CC31 DD32