(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
2023年4月6日(06.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/053959 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/365 (2006.01) *A61K 8/89* (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) *A61K 8/92* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61Q 1/14* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) *A61Q 19/10* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) *C11D 1/72* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *C11D 3/43* (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01) *C11D 17/06* (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034341

(22) 国際出願日： 2022年9月14日(14.09.2022)

(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 2021-157381 2021年9月28日(28.09.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 資生堂 (**SHISEIDO COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座七丁目５番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 増田 収希 (**MASUDA, Kazuki**); 〒1040061 東京都中央区銀座７丁目５番５号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田 直人 (**UCHIDA, Naoto**); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町１－３７－４ 友田三和ビル３０２ ウィングリーン特許事務所 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/053959 A1

(54) **Title:** SKIN EXTERNAL AGENT CONTAINING 12-HYDROXYSTEARIC ACID AND HAVING BICONTINUOUS MICROEMULSION STRUCTURE

(54) 発明の名称： １２－ヒドロキシステアリン酸を含みバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a gel- or solid-form skin external agent that has sufficient viscosity or hardness and stability while retaining the cleansing power inherent to a bicontinuous microemulsion. The skin external agent according to the present invention is characterized by containing (A) water, (B) a water-soluble organic solvent, (C) a surfactant, (D) an oily component and (E) 12-hydroxystearic acid, having a bicontinuous microemulsion structure, and being in the form of a gel or solid.

(57) 要約：バイコンティニュアスマイクロエマルション本来の洗浄力を保持したまま、十分な粘度又は硬度と安定性を有する、ゲル状もしくは固形状の皮膚外用剤を提供することを目的とする。本発明に係る皮膚外用剤は、（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤、（Ｄ）油分、及び（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を含有し、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有し、ゲル状もしくは固形状であることを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ：

１２－ヒドロキシステアリン酸を含みバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤

技術分野

[0001]　本発明は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤に関する。より詳しくは、１２－ヒドロキシステアリン酸を含むことにより、バイコンティニュアスマイクロエマルション本来の洗浄力を保持したまま十分な粘度又は硬度と安定性を有し、垂れ落ちを防止できハンドリング性に優れた、ゲル状もしくは固形状の皮膚外用剤に関する。

背景技術

[0002]　クレンジング化粧料は、一般に油性クレンジング化粧料と水性クレンジング化粧料に大別される。油性クレンジンング化粧料は、多量の油性成分を含有することから、メーク汚れとの馴染みが良く優れたクレンジング力を発揮するものの、油性成分によるべたつき感が顕著であり使用感に劣る。一方、水性クレンジング化粧料は、油性成分の配合量が少量であることからさっぱりとした使用感を有するものの、メーク汚れとの馴染みが悪くクレンジング力に劣る傾向がある。

[0003]　そこで、これらの利点を兼ね備えた技術として、油相と水相とが連続相を形成したバイコンティニュアスマイクロエマルション構造（等方性界面活性剤連続相）を有するクレンジング化粧料が多数提案されている。

例えば、特許文献１には、両性界面活性剤とアニオン界面活性剤を特定の比率で含み、さらに、液状アルコール及び／又は液状脂肪酸、及び、水を含有する洗浄剤組成物が開示されており、等方性界面活性剤連続相、すなわちバイコンティニュアス相を形成することにより優れた洗浄力を有するとされている。

また、特許文献２には、非イオン性界面活性剤、極性油、シリコーン油、

水を特定の配合量で含むメーク落としが開示されており、等方性界面活性剤連続相を有するためメークとのなじみが良くメーク落とし効果が高いことが記載されている。

[0004] バイコンティニュアスマイクロエマルションは、水性成分の層と油性成分の層が三次元的に入り組んで両連続をなした構造であり、光学等方性で透明な一液相の性質を示す。バイコンティニュアスマイクロエマルションをクレンジング化粧料に応用することで、油／水の界面張力が小さくなるためメーク汚れとの馴染みが良好となり高い洗浄性能が得られ、しかも、連続相が油、水となるためメーク汚れの洗い流し効果に優れ、さっぱりとした使用感が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－２０７９１号公報

特許文献2：特開２０００－２５６１３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤は低粘度で液体のように流動性が高いため、塗布の際に、垂れ落ちを生じるなどハンドリング性に劣ることがあった。また、配合する成分によっては、適切な温度から外れると水相や油相が相分離してしまい、安定性に劣ることがあった。

[0007] 本発明は、前記実情に鑑みてなされたものであり、バイコンティニュアスマイクロエマルション本来の洗浄力を保持したまま、十分な粘度又は硬度と安定性を有する、ゲル状もしくは固形状の皮膚外用剤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] 本発明者は上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、１２－ヒドロ

キシステアリン酸を配合することにより、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有しながらも、十分な粘度又は硬度及び安定性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

（Ａ）水、

（Ｂ）水溶性有機溶媒、

（Ｃ）界面活性剤、

（Ｄ）油分、及び

（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸

を含有し、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する、ゲル状もしくは固形状の皮膚外用剤を要旨とするものである。

発明の効果

[0010] 本発明に係る皮膚外用剤は、上記構成とすることにより、十分な粘度又は硬度及び安定性を備えたバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤を実現することができる。これは、１２－ヒドロキシステアリン酸が、油層と水層の間に並んだ界面活性剤の二分子膜に楔のように入り込み、構造を物理的に支えることによるものと考えられる。

本発明に係る皮膚外用剤は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有するにもかかわらずゲル状もしくは固形状であることから、優れた洗浄力とハンドリング性を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の皮膚外用剤は、

（Ａ）水、

（Ｂ）水溶性有機溶媒、

（Ｃ）界面活性剤、

（Ｄ）油分、及び

（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸

を含有する。以下に詳しく説明する。

なお、以下において、ポリオキシエチレンを「ＰＯＥ」、ポリオキシプロピレンを「ＰＯＰ」、ポリエチレングリコールを「ＰＥＧ」と略記する場合がある。

[0012] ＜（Ａ）水＞

本発明に配合される（Ａ）水（以下、「（Ａ）成分」と称する場合がある）は、特に限定されず、精製水、イオン交換水、蒸留水等を使用することができる。

[0013] （Ａ）水の配合量は、特に限定されないが、皮膚外用剤の全量に対して１０～７０質量％が好ましく、２０～５０質量％がより好ましい。配合量が１０質量％未満ではみずみずしい使用感が得られない場合があり、配合量が７０質量％を超えると製剤の安定性や洗浄性が悪くなる場合がある。

[0014] ＜（Ｂ）水溶性有機溶媒＞

本発明に配合される（Ｂ）水溶性有機溶媒（以下、「（Ｂ）成分」と称する場合がある）は、（Ｃ）界面活性剤の会合状態に影響を与え、（Ｃ）界面活性剤の疎水部への（Ｄ）油分および（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸の可溶化量を増大することができる。

このような（Ｂ）水溶性有機溶媒としては、低級アルコール、多価アルコール、ブロック型アルキレンオキシド誘導体を使用するのが好ましい。

[0015] 低級アルコールとしては、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等を挙げることができる。

多価アルコールとしては、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、１，４－ブチレングリコール、１，２－ペンタンジオール（ペンチレングリコール）、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等を挙げることができる。

また、ブロック型アルキレンオキシド誘導体としては、ＰＯＥ（９）ＰＯＰ（２）ジメチルエーテル、ＰＯＥ（１４）ＰＯＰ（７）ジメチルエーテル、ＰＯＥ（１０）ＰＯＰ（１０）ジメチルエーテル、ＰＯＥ（６）ＰＯＰ（１４）ジメチルエーテル、ＰＯＥ（７）ＰＯＰ（１４）ジメチルエーテル、ＰＯＥ（１７）ＰＯＰ（４）ジメチルエーテル等（ＰＯＥ、ＰＯＰの後ろのカッコ内の数字は、それぞれの付加モル数を表す）の、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンのランダムまたはブロック共重合体のジメチルエーテル（本明細書において単に「ＰＯＥ／ＰＯＰジメチルエーテル」と表記する場合がある）を挙げることができる。

[0016] 特に好ましい（Ｂ）水溶性有機溶媒は、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ＰＯＥ／ＰＯＰジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、及び、グリセリンからなる群から選択される１種以上である。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0017] （Ｂ）水溶性有機溶媒の配合量は、特に限定されないが、皮膚外用剤の全量に対して３　～６０質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましい。配合量が３質量％未満ではバイコンティニュアスマイクロエマルション構造が得られない場合があり、配合量が６０質量％を超えると製剤の安定性や洗浄性が悪くなる場合がある。

[0018] ＜（Ｃ）界面活性剤＞

本発明に配合される（Ｃ）界面活性剤（以下、「（Ｃ）成分」と称する場合がある）は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を形成できるものであれば特に限定されないが、なかでも親水性の非イオン性界面活性剤が好ましい。

（Ｃ）界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール

アルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールヒマシ油誘導体、ポリエチレングリコール硬化ヒマシ油誘導体、グリセリン脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

[0019] 具体的には、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ＰＥＧ－１０水添ヒマシ油、イソステアリン酸ＰＥＧ－８グリセリル、ヤシ油脂肪酸ＰＥＧ－７グリセリル、トリイソステアリン酸ＰＥＧ－２０グリセリル、イソステアリン酸ＰＥＧ－６０グリセリル等を挙げることができる。

また、（Ｃ）界面活性剤としてＨＬＢ値の異なる界面活性剤を複数種配合する場合には、平均ＨＬＢが８．５～１４であることが好ましく、９～１２であることがより好ましい。なお、本明細書において「平均ＨＬＢ」とは加重平均を指す。

[0020] （Ｃ）界面活性剤の配合量は、特に限定されないが、皮膚外用剤の全量に対して１０～４５質量％が好ましく、２０～４０質量％がより好ましい。配合量が１０質量％未満では洗浄力が低下する場合があり、配合量が４５質量％を超えると使用時にべたつきが生じる場合がある。

[0021] ＜（Ｄ）油分＞

本発明に配合される（Ｄ）油分（以下、「（Ｄ）成分」と称する場合がある）は、特に限定されるものではなく、皮膚外用剤に広く用いられている種々の油分を配合できる。なかでも、液体油脂、炭化水素油、エステル油、シリコーン油からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

具体的には、アボカド油、月見草油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、ヒマワリ油、アーモンド油、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、胚芽油等の液体油脂；イソドデカン、流動パラフィン、スクワレン、プリスタン

、ポリブテン等の炭化水素油；パルミチン酸オクチル、オクタン酸セチル、セチル２－エチルヘキサノエート、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、エチルラウレート、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、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、２－エチルヘキシルパルミテート、パルミチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸２－ヘプチルウンデシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、オレイン酸デシル、ドデシルオレエート、オレイン酸オレイル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、１２－ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、コハク酸２－エチルヘキシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸２－ヘキシルデシル、アジピン酸ジ－２－ヘプチルウンデシル、セバチン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ－２－エチルヘキシル、ジ－２－エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、アセトグリセライド、ジ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリ－２－エチルヘキサン酸グリセリン、トリミリスチン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、トリ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセライド、トリ－２－エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラオクタン酸ペンタエリスリトール、テトラ－２－エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール等のエステル油；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、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ンシロキサン等の環状ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の各種変性ポリシロキサン等のシリコーン油が挙げられる。

[0022] （Ｄ）油分の配合量は、特に限定されないが、皮膚外用剤の全量に対して

５～２５質量％が好ましく、１０～２０質量％がより好ましい。配合量が５質量％未満では洗浄効果が低下する場合があり、配合量が２５質量％を超えると製剤の安定性が悪くなる場合がある。

[0023] ＜（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）成分の好適な組合せの選択条件＞

本発明に係る皮膚外用剤に配合される（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分の組合せは、下記の条件（ｉ）及び（ｉｉ）：

（ｉ）（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分からなる混合物を調製した場合に、界面活性剤会合体により形成される液晶相、等方性界面活性剤連続相のいずれかの１相系であるか、あるいは液晶相、等方性界面活性剤連続相のいずれかと他の１相との共存系を形成すること、

（ｉｉ）当該混合物の２５℃における粘度が２５０ｍＰａ・ｓ以下であること

を満たすように選択されることが好ましい。

[0024] ＜条件（ｉ）＞

本発明に係る皮膚外用剤に配合される必須成分のうち、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を除いた成分、すなわち（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分のみからなる混合物が液晶相又は等方性界面活性剤連続相の１相系を形成するか、液晶相と等方性界面活性剤連続相の共存系を形成することが好ましい。当該条件を満たす（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分の組合せであれば、優れた洗浄効果を得ることができる。

[0025] この混合物における各成分の配合比率は、皮膚外用剤における各成分の配合比率と同じであることが好ましい。具体的には、混合物全量において、（Ａ）水が２０～５０質量％、（Ｂ）水溶性有機溶媒が１０～３０質量％、（Ｃ）界面活性剤が２０～４０質量％、（Ｄ）油分が１０～２０質量％であるのが好ましい。

[0026] 混合物が液晶相及び／又は等方性界面活性剤連続相を形成するか否かは、

典型的には２５℃の温度条件下で、偏光板による光透過試験、水性及び油性色素の分散試験、透過型電子顕微鏡観察、電気伝導度測定などの公知の手法によって調べることができる。

なお、液晶相は光学的異方性であるため、偏光板による光透過試験により等方性界面活性剤連続相から区別できる。

[0027] ＜条件（ｉｉ）＞

（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分からなる混合物が２５℃において２５０ｍＰａ・ｓ以下の粘度を有することが好ましい。当該粘度を満たす（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分の組合せであれば、良好な洗浄性が得られる。

この混合物の「粘度」とは混合物を２５℃で３０分以上保持した後に、Ｂ型粘度計を用いて、ローターＮｏ．２、回転数３０ｒｐｍ、１分間の条件で測定した値である。

[0028] ＜（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸＞

本発明に配合される（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸（以下、「（Ｅ）成分」と称する場合がある）は、リシノール酸に水素添加したものであり、１２位の炭素に不斉水酸基を有する飽和脂肪酸である。ヒマシ油を水素添加して得られる水添ヒマシ油を加水分解する、あるいは、ヒマシ油を加水分解することにより得られるヒマシ油脂肪酸に水素添加することによっても得られる。

[0029] （Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸は、本発明の皮膚外用剤をゲル化し、十分な粘度又は硬度と安定性を付与するが、一般的な増粘剤と違ってぬめりやべたつきを生じることがない。これは、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸が、油層と水層の間に並んだ界面活性剤の二分子膜に楔のように入り込み、三次元的に入り組んだ水層と油層を連結させてバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を物理的に支えるためであると考えられる。

[0030] （Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸の配合量は、皮膚外用剤の全量に対して０．５～１０質量％とする必要があり、１～５質量％がより好ましい。

配合量が０．５質量％未満では十分なゲル化効果が得られない場合があり、１０質量％を超えると強固な固形物になりハンドリング性が悪くなる場合がある。

[0031] ＜任意配合成分＞

本発明の皮膚外用剤には、上記（Ａ）～（Ｅ）成分以外に、本発明の効果を妨げない範囲で、皮膚外用剤に通常用いられる成分を配合することができる。例えば、アニオン性界面活性剤のような洗浄成分、キレート剤、防腐剤、酸化防止剤、粉体、香料、色剤、色素等を必要に応じて適宜配合することができる。

[0032] ＜バイコンティニュアスマイクロエマルション構造＞

本発明の皮膚外用剤は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する。バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有するか否かは、偏光板による光透過試験、水性及び油性色素の分散試験、凍結割断レプリカ法により作成した試料の透過型電子顕微鏡観察などの公知の手法によって調べることができる。

[0033] 本発明の皮膚外用剤は、２５℃における粘度（Ｂ型粘度計）が４００ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは１０００～１００００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは２０００～３００００ｍＰａ・ｓであるか、あるいは、２５℃における硬度（レオメータ）が５～５００ｇｆ、好ましくは５～４００ｇｆ、より好ましくは５～３００ｇｆである。粘度は皮膚外用剤が液状～ゲル状である場合の指標であり、硬度は皮膚外用剤のゲル化がさらに進んで粘度の測定上限を超えた場合、すなわちゲル状～固体状である場合の指標である。

このような粘度又は硬度の条件を満たすことにより、皮膚外用剤が適度なゲル状もしくは固体状となり、たれ落ちしない優れたハンドリング性を示す。

[0034] ＜製法＞

バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する皮膚外用剤の製法としては、常温で固体の原料については一度溶解したうえで、全成分を均

一に混合し、冷却するのが一般的である。

しかし、本発明の皮膚外用剤に配合される（Ａ）～（Ｅ）成分を単純に加熱混合・冷却してしまうと、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸の結晶が析出して分離を生じてしまい、適切な粘度又は硬度が得られないことがある。

[0035] （Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を油層と水層の間に並んだ界面活性剤の二分子膜に組み込み、適度な粘度又は硬度及び安定性を有するバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を形成するには、先ず（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を（Ｃ）界面活性剤の疎水部に可溶化させ、その後に水と混合し、冷却する必要がある。

具体的な製造方法としては、以下の工程（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤、（Ｄ）油分、及び（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を６０～９０℃まで加熱して均一溶解させて中間組成物を調製する工程、

（ｉｉ）（Ａ）水を含む水性媒体に工程（ｉ）で得られた中間組成物を攪拌しながら添加して混合物を調製する工程、あるいは、（Ａ）水を含む水性媒体を工程（ｉ）で得られた中間組成物に攪拌しながら添加して混合物を調製する工程、及び

（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）で得られた混合物を室温まで冷却する工程

を含むことが好ましい。

[0036] ＜用途＞

本発明の皮膚外用剤は、主にクレンジング剤として使用可能であり、特に洗顔料等として適用するのが好ましい。また、本発明の皮膚外用剤を不織布等の基材に含浸させたシート状洗浄料とし、メークアップ汚れや皮脂汚れを拭き取るように使用することもできる。

実施例

[0037] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。配合量は特記しない限り、その成分が配合さ

れる系に対する質量％で示す。各実施例について具体的に説明する前に、採用した評価方法について説明する。

[0038] （１）粘度

調製した皮膚外用剤を２５℃で３０分以上保持した後の粘度を、Ｂ型粘度計を用いて、ローターＮｏ．３、回転数１２ｒｐｍ、１分間の条件で測定した。

[0039] （２）硬度

調製した皮膚外用剤を２５℃で３０分以上保持した後の硬度を、レオメータ（サン科学社製）を用いて、負荷重：２００ｇ、測定端子：８ｍｍφ、針入深度：１０ｍｍ、上昇速度：３００ｍｍ／ｍｉｎ、測定温度：２５℃で測定した。

[0040] （３）安定性

調製した皮膚外用剤を５０℃、１ヶ月保存した後、皮膚外用剤の状態を目視で観察し、下記基準に従って安定性を評価した。

Ａ：結晶析出及び／又は相分離が全く認められなかった。

Ｂ：結晶析出及び／又は相分離がごくわずかに認められたが、使用上問題無いレベルであった。

Ｃ：結晶析出及び／又は相分離が認められ、使用に耐えないレベルであった。

[0041] （４）使用性

化粧品評価専門パネル２０名に実施例及び比較例の皮膚外用剤を使用してもらい、使用性（たれ落ちの無さ・ハンドリングの良さ）を以下の基準に従って５段階評価し、全パネルの評点の平均点を以下の３段階の判断基準に従って判定した。

（評価基準）

評価結果	：	評点
非常に良好	：	５点
良好	：	４点

普通　　：　３点

やや不良　　：　２点

不良　　：　１点

（判定基準）

判定　　：　評点の平均点

Ａ　　：　４以上

Ｂ　　：　３以上～４未満

Ｃ　　：　３未満

[0042] ＜実施例１～６及び比較例１～２＞

下記の表１に記載の組成を有する皮膚外用剤を調製し、上記評価方法に従って粘度又は硬度、安定性及び使用性を評価した。

[0043] [表1]

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
A	イオン交換水	37	36.5	36.25	36	34	32	29	22
B	エタノール	3	3	3	3	3	3	3	3
	ジプロピレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5
	1，3－ブチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5
C	イソステアリン酸ＰＥＧ－８グリセリル(HLB:10)	22	22	22	22	22	22	22	22
	ヤシ油脂肪酸ＰＥＧ－７グリセリル (HLB:12)	10	10	10	10	10	10	10	10
D	パルミチン酸オクチル	8	8	8	8	8	8	8	8
	イソドデカン	10	10	10	10	10	10	10	10
E	12-ヒドロキシステアリン酸	－	0.5	0.75	1	3	5	8	15
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	粘度(mPa・s)	190	560	1800	8500	－	－	－	－
	硬度(gf)	－	－	－	－	113	280	420	－
	安定性	A	A	A	A	A	A	A	C
	使用性	C	B	A	A	A	A	B	C

[0044] 上記表１に示されるように、（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤、（Ｄ）油分を含み、さらに０．５～１０質量％の範囲の（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を含む場合に、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造が形成されるとともに、優れた安定性と使用性が得られた（実施例１～６）。一方、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を配合しな

い場合には、たれ落ちを生じてしまい使用性が著しく劣っていた（比較例１）。また、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸の配合量が多すぎると、結晶性が強くなり、安定性と使用性の両方が不十分な結果となった（比較例２）。なお、比較例２はバイコンティニュアスマイクロエマルション構造を形成せずに結晶析出が確認されたため、粘度又は硬度の測定を行っていない。

[0045] ＜実施例７～９及び比較例３＞

下記の表２に記載の組成を有する皮膚外用剤を調製し、上記評価方法に従って粘度、安定性及び使用性を評価した。

[0046] [表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
A	イオン交換水	55.5	55.5	69.5	75.5
B	エタノール	3	3	3	3
	ジプロピレングリコール	5	5	5	5
	1，3－ブチレングリコール	5	5	5	5
C	イソステアリン酸ＰＥＧ－８グリセリル(HLB:10)	17	17	10	5
	ヤシ油脂肪酸ＰＥＧ－７グリセリル(HLB:12)	5	5	2	1
D	パルミチン酸オクチル	4	4	2	2
	イソドデカン	4	－	2	2
	シクロペンタシロキサン	－	4	－	－
	12-ヒドロキシステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	合計	100	100	100	100
評価	平均HLB	10.5	10.5	10.3	10.3
	粘度(mPa・s)	8800	10100	5600	－
	安定性	A	A	B	C
	使用性	A	A	B	C

[0047] 上記表２に示されるように、（Ｃ）界面活性剤や（Ｄ）油分の組成を変更してもバイコンティニュアスマイクロエマルション構造が形成され、十分な安定性と使用性が得られた（実施例７～９）。一方、（Ｃ）界面活性剤の配合量が少なすぎると、相分離してしまい、安定性と使用性に劣る結果となっ

た（比較例３）。これは、（Ｃ）界面活性剤の配合量が少なすぎて（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸および（Ｄ）油分を十分に可溶化できなくなったためと考えられる。なお、比較例３は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を形成せずに相分離を生じたため、粘度の測定を行っていない。

[0048] ＜実施例１０～１２及び比較例４～５＞

下記の表３に記載の組成を有する皮膚外用剤を調製し、上記評価方法に従って粘度、安定性及び使用性を評価した。

[0049] [表3]

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5
A	イオン交換水	26	36.1	36.1	36	36
B	エタノール	3	3	3	3	3
	ジプロピレングリコール	5	5	5	5	5
	1，3－ブチレングリコール	5	5	5	5	5
C	トリイソステアリン酸PEG-20グリセリル(HLB:8)	16	－	16	32	－
	イソステアリン酸ＰＥＧ－８グリセリル(HLB:10)	－	16	16	－	－
	ヤシ油脂肪酸ＰＥＧ－７グリセリル(HLB:12)	10	16	－	－	－
	イソステアリン酸PEG-60グリセリル(HLB:16)	16	－	－	－	32
D	トリエチルヘキサノイン	－	－	－	－	－
	パルミチン酸オクチル	8	8	8	8	8
	イソドデカン	10	10	10	10	10
E	12-ヒドロキシステアリン酸	1	0.9	0.9	1	1
	合計	100	100	100	100	100
評価	平均HLB	12	11	9	8	16
	粘度(mPa・s)	8500	10900	1600	－	－
	安定性	A	A	A	C	C
	使用性	A	A	B	C	C

[0050] 上記表３に示されるように、平均ＨＬＢが８．５～１４となる範囲で（Ｃ）界面活性剤の組成を変更してもバイコンティニュアスマイクロエマルショ

ン構造が形成され、十分な安定性と使用性が得られた（実施例１０～１２）。一方、平均ＨＬＢが８および１６である界面活性剤を用いると、（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸および（Ｄ）油分を十分に可溶化できず、相分離を生じた（比較例４及び５）。なお、比較例４及び５は、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を形成せずに相分離を生じたため、粘度の測定を行っていない。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）水、

（Ｂ）水溶性有機溶媒、

（Ｃ）界面活性剤、

（Ｄ）油分、及び

（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸

を含有し、バイコンティニュアスマイクロエマルション構造を有する、ゲル状もしくは固形状の皮膚外用剤。

[請求項2] （Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分が、下記条件（ｉ）及び（ｉｉ）：

（ｉ）（Ａ）水、（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤及び（Ｄ）油分からなる混合物を調製した場合に、界面活性剤会合体により形成される液晶相、等方性界面活性剤連続相のいずれかの１相系であるか、あるいは液晶相、等方性界面活性剤連続相のいずれかと他の１相との共存系を形成すること、

（ｉｉ）当該混合物の２５℃における粘度が２５０ｍＰａ・ｓ以下であること

を満たす、請求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項3] 皮膚外用剤全量に対する（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸の配合量が０．５～１０質量％である、請求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項4] （Ｃ）界面活性剤が、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールヒマシ油誘導体、ポリエチレングリコール硬化ヒマシ油誘導体、グリセリン脂肪酸エステルの酸化エチレン誘導体からなる群から選択される１種以上の非イオン性界面活性剤である、請求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項5] 皮膚外用剤全量に対する（Ｃ）界面活性剤の配合量が１０～４５質量％であり、（Ｃ）界面活性剤の平均ＨＬＢが８．５～１４である、請

求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項6] （Ｂ）水溶性有機溶媒が、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ＰＯＥ／ＰＯＰジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、及び、グリセリンからなる群から選択される１種以上である、請求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項7] （Ｄ）油分が、液体油脂、炭化水素油、エステル油、シリコーン油からなる群から選択される１種以上である、請求項１に記載の皮膚外用剤。

[請求項8] 請求項１に記載の皮膚外用剤の製造方法であって、下記工程（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）（Ｂ）水溶性有機溶媒、（Ｃ）界面活性剤、（Ｄ）油分、及び（Ｅ）１２－ヒドロキシステアリン酸を６０～９０℃まで加熱して均一溶解させて中間組成物を調製する工程、

（ｉｉ）（Ａ）水を含む水性媒体に工程（ｉ）で得られた中間組成物を攪拌しながら添加して混合物を調製する工程、あるいは、（Ａ）水を含む水性媒体を工程（ｉ）で得られた中間組成物に攪拌しながら添加して混合物を調製する工程、及び

（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）で得られた混合物を室温まで冷却する工程

を含む、皮膚外用剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/365(2006.01)i; ***A61K 8/02***(2006.01)i; ***A61K 8/06***(2006.01)i; ***A61K 8/31***(2006.01)i; ***A61K 8/34***(2006.01)i; ***A61K 8/37***(2006.01)i; ***A61K 8/39***(2006.01)i; ***A61K 8/86***(2006.01)i; ***A61K 8/89***(2006.01)i; ***A61K 8/92***(2006.01)i; ***A61Q 1/14***(2006.01)i; ***A61Q 19/10***(2006.01)i; ***C11D 1/72***(2006.01)i; ***C11D 3/43***(2006.01)i; ***C11D 17/06***(2006.01)i; ***C11D 17/08***(2006.01)i

FI: A61K8/365; A61Q19/10; A61Q1/14; A61K8/39; A61K8/86; A61K8/92; A61K8/31; A61K8/37; A61K8/89; A61K8/02; A61K8/34; C11D17/08; C11D17/06; C11D3/43; C11D1/72; A61K8/06

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)

A61K8/365; A61K8/02; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/37; A61K8/39; A61K8/86; A61K8/89; A61K8/92; A61Q1/14; A61Q19/10; C11D1/72; C11D3/43; C11D17/06; C11D17/08

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-217640 A (KAO CORP) 05 August 2004 (2004-08-05) claims, paragraphs [0030]-[0031], [0038], table 1	1-8
Y	KAWANO, Shintaro et al. Construction of Continuous Porous Organogels, Hydrogels, and Bicontinuous Organo/Hydro Hybrid Gels from Bicontinuous Microemulsions. Macromolecules. 2010, vol. 43, pp. 473-479 p. 474, "Gelation"	1-8
Y	JP 2018-172362 A (VITAMIN C60 BIORESEARCH CORPORATION, NIPPON FINE CHEMICAL CO) 08 November 2018 (2018-11-08) paragraphs [0025], [0030]	1-8
Y	JP 2013-79291 A (MANDOM CORP) 02 May 2013 (2013-05-02) claims, paragraphs [0015], [0017], [0022], [0048]-[0049]	1-8

☑ 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	Date of mailing of the international search report
08 November 2022	**22 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-43586 A (POLA CHEM IND INC) 02 March 2017 (2017-03-02) entire text	1-8
A	JP 2011-178769 A (SHISEIDO CO LTD) 15 September 2011 (2011-09-15) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034341

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2004-217640 A	05 August 2004	EP 1433476 A2 claims, paragraphs [0032]-[0033], [0040], table 1 US 2004/0136943 A1	
JP 2018-172362 A	08 November 2018	WO 2018/180009 A1 CN 110769800 A	
JP 2013-79291 A	02 May 2013	(Family: none)	
JP 2017-43586 A	02 March 2017	(Family: none)	
JP 2011-178769 A	15 September 2011	US 2012/0321576 A1 entire text EP 2543356 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034341

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 8/365(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/31(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/39(2006.01)i; A61K 8/86(2006.01)i; A61K 8/89(2006.01)i; A61K 8/92(2006.01)i; A61Q 1/14(2006.01)i; A61Q 19/10(2006.01)i; C11D 1/72(2006.01)i; C11D 3/43(2006.01)i; C11D 17/06(2006.01)i; C11D 17/08(2006.01)i
FI: A61K8/365; A61Q19/10; A61Q1/14; A61K8/39; A61K8/86; A61K8/92; A61K8/31; A61K8/37; A61K8/89; A61K8/02; A61K8/34; C11D17/08; C11D17/06; C11D3/43; C11D1/72; A61K8/06

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））

A61K8/365; A61K8/02; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/37; A61K8/39; A61K8/86; A61K8/89; A61K8/92; A61Q1/14; A61Q19/10; C11D1/72; C11D3/43; C11D17/06; C11D17/08

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN); Japio-GPG/FX

C. 関連すると認められる文献

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 2004-217640 A (花王株式会社) 05.08.2004 (2004-08-05) 特許請求の範囲,[0030]-[0031],[0038],表1	1-8
Y	KAWANO Shintaro et al., Construction of Continuous Porous Organogels, Hydrogels, and Bicontinuous Organo/Hydro Hybrid Gels from Bicontinuous Microemulsions, Macromolecules, 2010, vol.43, pp.473-479 474頁「Gelation」	1-8
Y	JP 2018-172362 A (ビタミンＣ６０バイオリサーチ株式会社,日本精化株式会社) 08.11.2018 (2018-11-08) [0025],[0030]	1-8
Y	JP 2013-79291 A (株式会社マンダム) 02.05.2013 (2013-05-02) 特許請求の範囲,[0015],[0017],[0022],[0048]-[0049]	1-8

☑ 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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.11.2022	22.11.2022

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
駒木　亮一 4D 5807
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C.　関連すると認められる文献

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
A	JP 2017-43586 A (ポーラ化成工業株式会社) 02.03.2017 (2017-03-02) 全文	1-8
A	JP 2011-178769 A (株式会社　資生堂) 15.09.2011 (2011-09-15) 全文	1-8

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/JP2022/034341

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2004-217640 A	05.08.2004	EP 1433476 A2 Claims,[0032]-[0033], [0040],Table1 US 2004/0136943 A1	
JP 2018-172362 A	08.11.2018	WO 2018/180009 A1 CN 110769800 A	
JP 2013-79291 A	02.05.2013	（ファミリーなし）	
JP 2017-43586 A	02.03.2017	（ファミリーなし）	
JP 2011-178769 A	15.09.2011	US 2012/0321576 A1 全文 EP 2543356 A1	