

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/118055 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/41 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054870
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012)
- (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 2011-041370 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇山 允人 (UYAMA, Makoto) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 宮原 令二 (MIYAHARA, Reiji) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 井上 かおり (INOUE, Kaori) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 木下 耕一 (KINOSHITA, Koichi) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2

- 2 - 1 株式会社資生堂リサーチセンター
(新横浜) 内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 洋子 (HASEGAWA, Yoko); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 2-2-3 堀口ビル 403 号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TRANSPARENT OR TRANSLUCENT OIL-IN-WATER EMULSIFIED COSMETIC

(54) 発明の名称: 透明乃至半透明な水中油型乳化化粧品

(57) Abstract: [Problem] To provide an oil-in-water emulsified cosmetic in which transparency or translucency can be maintained by stabilizing a system in which a di-long-chain cationic surfactant has been blended, and which can be simply manufactured by a means such as mixing and stirring, regardless of the method used such as high-pressure emulsification. [Solution] Provided is a transparent or translucent oil-in-water emulsified cosmetic containing, (A) 0.1 to 2 mass % of a di-long-chain cationic surfactant, (B) 0.1 to 2 mass % of a non-ionic surfactant with an HLB of 10 to 18, (C) 0.01 to 2 mass % of an oil that is liquid at room temperature (25°C), (D) 1 to 20 mass % of a glycol, and (E) water, wherein the blending quantity of (C) component is not more than 0.65 (mass ratio) of the total blending quantity of the (A) component and the (B) component. The oil-in-water emulsified cosmetic need not contain menthol and/or camphor. No chosen drawing.

(57) 要約: 要約 課題 ジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した系を安定して透明乃至半透明性を維持することができ、しかも高圧乳化等の方法によらずに混合攪拌等の手段で簡便に製造することができる水中油型乳化化粧品を提供する。 解決手段 (A) ジ長鎖型カチオン界面活性剤を 0.1~2 質量%、(B) HLB 10~18 の非イオン界面活性剤を 0.1~2 質量%、(C) 常温 (25°C) で液状の油分を 0.01~2 質量%、(D) グリコール類を 1~20 質量%、および (E) 水含有し、(C) 成分の配合量が、(A) 成分と (B) 成分の合計配合量に対し 0.65 以下 (質量比) である、透明乃至半透明な水中油型乳化化粧品。さらにメントールおよび/またはカンファールを含有してもよい。 選択図 なし

WO 2012/118055 A1

明 細 書

発明の名称：透明乃至半透明な水中油型乳化化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、ジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した系を透明乃至半透明に安定に維持し得る水中油型乳化化粧料に関する。

背景技術

[0002] 化粧水をはじめとする水系皮膚化粧料においては、外観が半透明～透明を呈するものが好まれる傾向がある（例えば、特許文献１～２参照）。化粧水は、皮膚に適度な潤いを与え、皮膚を健康に保つといった本来の機能のほかに、近年、消費者の嗜好の多様化に伴い、冷感・清涼感が得られるようメントール、カンファー等の冷感剤（清涼剤）を配合したのも求められるようになってきた。そして冷感剤（清涼剤）とカチオン型界面活性剤を併用することで、冷感・清涼感効果向上を図る技術が特許文献３に開示されている。

[0003] ところでカチオン型界面活性剤を含む皮膚化粧料を特に顔などに適用する場合、安全性等の点から、モノ長鎖型カチオン界面活性剤よりもジ長鎖型カチオン界面活性剤が好ましく用いられる。しかしながら、ジ長鎖型カチオン界面活性剤は水に溶解難いため、これまでジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した半透明乃至透明系の化粧水を、高圧乳化等の方法によらずに簡便に製造することは難しかった。上記特許文献１にはカチオン界面活性剤としてモノ長鎖型カチオン界面活性剤、ジ長鎖型カチオン界面活性剤のいずれも用いられ得ることが開示されているものの（[0027]）、その調製方法として $6 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^7$ Paの圧力下での高圧乳化法が示されている（[0044]）。また実施例で実際に用いた例として具体的に記載されているのはモノ長鎖型カチオン界面活性剤を用いた例のみである（[0058]）。上記特許文献２で実施例等に具体的に示されるカチオン界面活性剤はモノ長鎖型カチオン界面活性剤のみである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-191503号公報（段落番号[0027]、[0044]、[0058]）

特許文献2：特開平6-271421号公報

特許文献3：特開2002-114649号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記従来の事情に鑑みてなされたもので、ジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した系を安定して透明乃至半透明性を維持することができ、しかも高圧乳化等の方法によらずに混合攪拌等の手段で簡便に製造することができる水中油型乳化化粧料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

[0006] 上記課題を解決するために本発明は、（A）ジ長鎖型カチオン界面活性剤を0.1～2質量%、（B）HLB10～18の非イオン界面活性剤を0.1～2質量%、（C）常温（25℃）で液状の油分を0.01～2質量%、（D）グリコール類を1～20質量%、および（E）水を含む、（C）成分の配合量が、（A）成分と（B）成分の合計配合量に対し0.65以下（質量比）である、透明乃至半透明な水中油型乳化化粧料を提供する。

[0007] また本発明は、メントールおよび／またはカンファーをさらに含む、上記水中油型乳化化粧料を提供する。

発明の効果

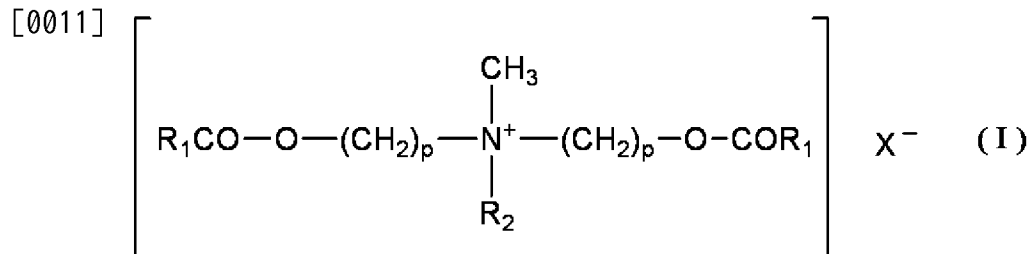
[0008] 本発明により、ジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した系を安定して透明乃至半透明性を維持することができ、しかも高圧乳化等の方法によらずに混合攪拌等の手段で簡便に製造することができる水中油型乳化化粧料が提供される。

発明を実施するための形態

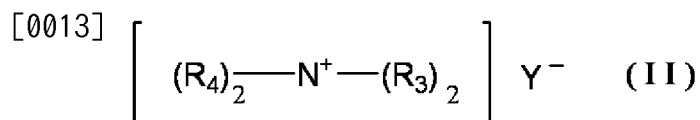
[0009] 以下、本発明について詳述する。なお以下において、POEはポリオキシ

エチレンを、POPはポリオキシプロピレンを、PEGはポリエチレングリコールを、それぞれ示す。

[0010] (A) 成分であるジ長鎖型カチオン界面活性剤としては、下記式 (I) および／または (II) で示されるジ長鎖型カチオン界面活性剤が好ましく用いられる。



[0012] [式 (I) 中、 R_1CO は、それぞれ独立に、炭素原子数が12～22で、二重結合を0～3個有する脂肪族アシル基を表し； p は1～3の整数を表し； R_2 はメチル基、または基 $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ （但し、 p は上記で定義したとおり）を表し； X はハロゲン原子、メトサルフェート、またはメトホスフェートを表す。]



[0014] [式 (II) 中、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素原子数が12～22で、二重結合を0～3個有するアルキル基を表し； R_4 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～3で、二重結合をもたないアルキル基を表し； Y はハロゲン原子、メトサルフェート、またはメトホスフェートを表す。]

[0015] 上記式 (I) で示されるジ長鎖型カチオン界面活性剤として、好ましくはヤシ油脂肪酸系エステルクワットのハロゲン化物またはメトサルフェートが挙げられる。具体的にはジココイルエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート（市販品として「DEHYQUART L80」（コグニスジャパン社製）など）等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0016] 上記式 (II) で示されるジ長鎖型カチオン界面活性剤としては、例えば、塩化ジベヘニルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニ

ウム（市販品として「カチオンDSV」（三洋化成工業（株）製）など）、塩化ジセチルジメチルアンモニウム、塩化ジセトステアリルジメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウムメトサルフェート、ジベヘニルジメチルアンモニウムメトサルフェート、ジセチルジメチルアンモニウムメトサルフェート、塩化ジセトステアリルジメチルアンモニウムメトサルフェート等が挙げられる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0017] (A) 成分の配合量は、本発明の化粧料全量中に0.1～2質量%である。好ましくは0.1～1質量%である。0.1質量%未満では冷感効果向上実感がなくなり、一方、2質量%超では保存時の乳化安定性が不良となり、好ましくない。(A) 成分は1種または2種以上を用いることができる。

[0018] (B) 成分はHLB10～18の非イオン界面活性剤である。HLBは下記数1

[0019] [数1]

$$HLB=7+11.7\cdot\log(MW/MO)$$

[0020] (ただし、MWは親水基部の分子量を表し、MOは親油基部の分子量を表す)

で表される川上式により算出される。HLBが10未満あるいは18超のものでは乳化粒子径を小さくするのが難しくなる。

[0021] (B) 成分としては、例えば

モノラウリン酸ヘキサグリセリル（HLB14.5）、モノミリスチン酸ヘキサグリセリル（HLB11）、モノラウリン酸デカグリセリル（HLB15.5）、モノミリスチン酸デカグリセリル（HLB14.0）、モノステアリン酸デカグリセリル（HLB12.0）、モノイソステアリン酸デカグリセリル（HLB12.0）、モノオレイン酸デカグリセリル（HLB12.0）、ジステアリン酸デカグリセリル（HLB9.5）、ジイソステアリン酸デカグリセリル（HLB10.0）等のポリグリセリン脂肪酸エステル類；

モノステアリン酸POE（15）グリセリル（HLB13.5）、モノオレイン酸POE（15）グリセリル（HLB14.5）等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類；

モノヤシ油脂肪酸POE（20）ソルビタン（HLB16.9）、モノパルミチン酸POE（20）ソルビタン（HLB15.6）、モノステアリン酸POE（20）ソルビタン（HLB14.9）、トリステアリン酸POE（20）ソルビタン（HLB10.5）、モノイソステアリン酸POE（20）ソルビタン（HLB15.0）、モノオレイン酸POE（20）ソルビタン（HLB15.0）、モノオレイン酸POE（6）ソルビタン（HLB10.0）、トリオレイン酸POE（20）ソルビタン（HLB11.0）等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類；

モノラウリン酸POE（6）ソルビット（HLB15.5）、テトラステアリン酸POE（60）ソルビット（HLB13.0）、テトラオレイン酸POE（30）ソルビット（HLB11.5）、テトラオレイン酸POE（40）ソルビット（HLB12.5）、テトラオレイン酸POE（60）ソルビット（HLB14.0）等のPOEソルビット脂肪酸エステル類；

POE（10）ラノリン（HLB12.0）、POE（20）ラノリン（HLB13.0）、POE（30）ラノリン（HLB15.0）、POE（5）ラノリンアルコール（HLB12.5）、POE（10）ラノリンアルコール（HLB15.5）、POE（20）ラノリンアルコール（HLB16.0）、POE（40）ラノリンアルコール（HLB17.0）等のPOEラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体類；

POE（20）ヒマシ油（HLB10.5）、POE（40）ヒマシ油（HLB12.5）、POE（50）ヒマシ油（HLB14.0）、POE（60）ヒマシ油（HLB14.0）、POE（30）硬化ヒマシ油（HLB11.0）、POE（40）硬化ヒマシ油（HLB13.5）、POE（60）硬化ヒマシ油（HLB14.0）、POE（80）硬化ヒマシ油（HLB16.5）、POE（40）硬化ヒマシ油（100）硬化ヒマシ油（HL

B 1 6. 5) 等の P O E ヒマシ油・硬化ヒマシ油類；

P O E (1 0) フィトステロール (H L B 1 2. 5) 、 P O E (2 0) フィトステロール (H L B 1 5. 5) 、 P O E (3 0) フィトステロール (H L B 1 8. 0) 、 P O E (3 0) P O P (7) フィトステロール (H L B 1 3. 5) 、 P O E (2 5) フィスタノール (H L B 1 4. 5) 、 P O E (3 0) コレスタノール (H L B 1 7. 0) 等の P O E ステロール・水素添加ステロール類；

P O E (4. 2) ラウリルエーテル (H L B 1 1. 5) 、 P O E (9) ラウリルエーテル (H L B 1 4. 5) 、 P O E (5. 5) セチルエーテル (H L B 1 0. 5) 、 P O E (7) セチルエーテル (H L B 1 1. 5) 、 P O E (1 0) セチルエーテル (H L B 1 3. 5) 、 P O E (1 5) セチルエーテル (H L B 1 5. 5) 、 P O E (2 0) セチルエーテル (H L B 1 7. 0) 、 P O E (2 3) セチルエーテル (H L B 1 8. 0) 、 P O E (4) ステアリルエーテル (H L B 9. 0) 、 P O E (2 0) ステアリルエーテル (H L B 1 8. 0) 、 P O E (7) オレイルエーテル (H L B 1 0. 5) 、 P O E (1 0) オレイルエーテル (H L B 1 4. 5) 、 P O E (1 5) オレイルエーテル (H L B 1 6. 0) 、 P O E (2 0) オレイルエーテル (H L B 1 7. 0) 、 P O E (5 0) オレイルエーテル (H L B 1 8. 0) 、 P O E (1 0) ベヘニルエーテル (H L B 1 0. 0) 、 P O E (2 0) ベヘニルエーテル (H L B 1 6. 5) 、 P O E (3 0) ベヘニルエーテル (H L B 1 8. 0) 、 P O E (4) (C₁₂~C₁₅) アルキルエーテル (H L B 1 0. 5) 、 P O E (1 0) (C₁₂~C₁₅) アルキルエーテル (H L B 1 5. 5) 、 P O E (5) 2 級アルキルエーテル (H L B 1 0. 5) 、 P O E (7) 2 級アルキルエーテル (H L B 1 2. 0) 、 P O E (9) アルキルエーテル (H L B 1 3. 5) 、 P O E (1 2) アルキルエーテル (H L B 1 4. 5) 等の P O E アルキルエーテル類；

P O E (1 0) P O P (4) セチルエーテル (H L B 1 0. 5) 、 P O E (2 0) P O P (8) セチルエーテル (H L B 1 2. 5) 、 P O E (2 0)

POP (6) デシルテトラデシルエーテル (HLB 11.0)、POE (30) POP (6) デシルテトラデシルエーテル (HLB 12.0) 等の POE・POP アルキルエーテル類；

モノラウリン酸 PEG (10) (HLB 12.5)、モノステアリン酸 PEG (10) (HLB 11.0)、モノステアリン酸 PEG (25) (HLB 15.0)、モノステアリン酸 PEG (40) (HLB 17.5)、モノステアリン酸 PEG (45) (HLB 18.0)、モノステアリン酸 PEG (55) (HLB 18.0)、モノオレイン酸 PEG (10) (HLB 11.0)、ジステアリン酸 PEG (HLB 16.5) 等の PEG 脂肪酸エステル類；

イソステアリン酸 PEG (8) グリセリル (HLB 10.0)、イソステアリン酸 PEG (10) グリセリル (HLB 10.0)、イソステアリン酸 PEG (15) グリセリル (HLB 12.0)、イソステアリン酸 PEG (20) グリセリル (HLB 13.0)、イソステアリン酸 PEG (25) グリセリル (HLB 14.0)、イソステアリン酸 PEG グリセリル (30) (HLB 15.0)、イソステアリン酸 PEG (40) グリセリル (HLB 15.0)、イソステアリン酸 PEG (50) グリセリル (HLB 16.0)、イソステアリン酸 PEG (60) グリセリル (HLB 16.0) 等の イソステアリン酸 POE グリセリル類；

等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0022] 中でも本発明では特に保存時の安定性の点から、POE フィトステロール、POE フィスタノール、POE コレスタノール等の POE ステロール・水素添加ステロール類が好ましい。市販品として「ニッコール BPS-10」、「ニッコール BPS-20」、「ニッコール BPS-30」「ニッコール BPS-3007」（以上、いずれも日光ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。（B）成分は1種または2種以上を用いることができる。

[0023] （B）成分の配合量は、本発明の化粧料全量中に0.1～2質量％である。好ましくは0.1～1質量％である。0.1質量％未満では200nm以

下に乳化粒子径を調製することが困難となり、一方、2質量%超では使用感においてべたつきが生じる。

[0024] (C) 成分である常温(25℃)で液状の油分としては、一般に化粧料に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、例えば、油脂、高級脂肪酸、エステル油、炭化水素油、高級アルコール、シリコン油等の従来から化粧品に使用されているものを用いることができる。具体例として以下のものが例示される。

[0025] 油脂としては、例えば、アマニ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、アボガド油、サザンカ油、ヒマシ油、サフラワー油、キウニン油、シナモン油、ホホバ油、ブドウ油、ヒマワリ油、アーモンド油、ナタネ油、ゴマ油、小麦胚芽油、米胚芽油、米ヌカ油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、月見草油等が挙げられる。

[0026] 高級脂肪酸としては、例えば、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ペンタデカン酸、ヘプタデカン酸、ノナデカン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等が挙げられる。

[0027] エステル油としては、例えば、テトラオクタン酸ペンタエリスリット、オクタン酸セチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、イソステアリン酸イソプロピル、イソパルミチン酸オクチル、オレイン酸イソデシル、エチルヘキサン酸セチル等が挙げられる。

[0028] 炭化水素油としては、例えば、流動パラフィン、スクワラン、スクワレン、パラフィン、イソパラフィン、オクタン、デカン、ドデカン、イソドデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン等が挙げられる。

[0029] 高級アルコールとしては、例えば、オクチルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。

[0030] シリコン油としては、例えば、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、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状シリコン、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等の環状シリコン等が挙げられる。

[0031] 本発明では特に、乳化良好性の点から、エステル油、高級アルコール、炭化水素油等が好ましく用いられる。(C)成分は1種または2種以上を用いることができる。

[0032] (C)成分の配合量は、本発明の化粧料全量中に0.01～2質量%である。好ましくは0.1～1質量%である。0.01質量%未満では乳化ができず、(A)成分が析出する場合があります好ましくなく、一方、2質量%超では乳化粒子径を小さくするのが難しくなる。

[0033] また本発明では、(C)成分が、(A)成分と(B)成分の合計配合量に対し、0.65以下(質量比)となるよう配合する。0.65超では保存時安定性に劣り、乳化粒子径も大きくなり、半透明乃至透明性を得ることができない。なお(A)成分と(B)成分の合計配合量に対する(C)成分の配合比の下限値は、特に限定されるものでないが、水に溶解難い(A)成分を含みながら安定に分散させるという観点から0.05以上とするのが好ましく、より好ましくは0.1以上、特に好ましくは0.2以上である。

[0034] (D)成分であるグリコール類としては、一般に化粧料に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、例えば1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。中でも1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール等が特に好ましく用いられる。(D)成分は1種または2種以上を用いることができる。

[0035] (D)成分の配合量は、本発明の化粧料全量中に1～20質量%である。

好ましくは5～15質量%である。1質量%未満では乳化粒子径を小さくするのが難しくなる。一方、20質量%超ではべたつく等の、使用感触を損なう場合があり好ましくない。

[0036] (E)成分は水である。

[0037] 本発明では上記(A)～(E)成分を必須成分とし、これら成分を上記特定の配合量範囲で配合することにより、水難溶性成分である(A)成分を、高压乳化法等によることなく、水中油型乳化型溶媒に可溶化して安定して透明乃至半透明な基剤とすることができる。

[0038] なお、本発明化粧料において「透明乃至半透明」とは、透明性の指標であるL値が85以上であるものをいう。「L値」は色差計〔例えば、COLOR-EYE 7000A (Gretag Macbeth社製)〕等で測定することができる。L値は100に近いほど透明度が高い。

[0039] また本発明の半透明乃至透明な水中油型乳化化粧料では、乳化粒子径が200nm以下の微粒子径が好ましく、より好ましくは100nm以下である。

[0040] 本発明では上記必須成分の他に、冷感・清涼感効果向上を目的として冷感剤(清涼剤)を配合することができる。冷感剤(清涼剤)としてはメントール、カンファーが好ましく用いられる。冷感剤(清涼剤)を配合する場合、配合量は化粧料全量に対し0.001～1.0質量%程度とするのが好ましく、より好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0041] 本発明化粧料の製造は、従来のように高压乳化等の手段を必要とせず、混合、攪拌等の手段で製造することができる。例えば、(A)～(C)成分を加熱混合し、70℃程度の温度で溶解させる(油相)。次いでこの油相に、(D)成分、および(E)成分の一部からなる混合水相を添加、攪拌した後、(E)成分の残部を添加混合することによって製造することができる。

[0042] なお(D)成分と(E)成分(一部)からなる上記混合水相における両成分の配合比(質量比)は、乳化のしやすさ等の点から、(D)成分:(E)成分(一部)=6:4～9:1が好ましく、より好ましくは7:3～8:2

である。(D)成分に(E)成分(一部)を添加した混合水相を用いることで、微小乳化粒子径を調製しやすくなる。(D)成分と(E)成分(一部)からなる混合水相に代えて、(D)成分のみを添加した後に(E)成分(全量)を添加すると、微細な乳化粒子が得られない。

[0043] また(A)～(D)成分に(E)成分の一部〔(D)成分に対する(E)成分の好適質量比は上記と同じ〕を70℃程度の温度で溶解混合させて均一な系を作成し、ここに(E)成分の残部を添加混合することによって乳化粒子を微細化した本発明化粧料を製造してもよい。

[0044] 本発明の化粧料には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記成分のほかに、通常化粧料に基剤として配合される保湿剤、油分(固体油脂、ロウ類等)、粉末成分、水溶性高分子(天然、半合成、合成)、増粘剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、低級アルコール(エタノール等)、糖類(単糖、オリゴ糖、多糖)、有機アミン、pH調整剤、ビタミン類、酸化防止剤、酸化防止助剤、その他の配合可能成分等を、必要に応じて適宜配合することができる。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0045] 本発明の化粧料の剤型は、皮膚に適用可能であれば特に限定されるものではないが、化粧水、ローション、シート状基剤に含浸させる含浸液等が挙げられる。

実施例

[0046] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。配合量は特記しない限りすべて質量%である。

[0047] [平均粒子径]

乳化滴の平均粒子径はゼータサイザーNanoZS(sysmex社製)を用い、試料を希釈することなくそのまま測定した。

[0048] [L値(透明性)]

調製直後の試料を、COLOR-EYE 7000A(Gretag Macbeth社製)を用いて測定し、コントロールとして蒸留水の透明度を100としてL値を算出した。L

値が 85 ～ 98 未満のものを半透明、98 ～ 100 のものを透明とした。

[0049] [保存時安定性 (L 値変化)]

試料を 0℃、25℃、50℃の各温度で 1 カ月間放置した後の L 値を測定し、製造直後の L 値との差を求め、その平均値により下記評価基準により評価した。

(評価基準)

◎ : L 値変化が ± 5 以内

○ : L 値変化が ± 5 超～± 10

△ : L 値変化が ± 10 超～± 15

— : L 値 (初期値) が 85 未満

[0050] (実施例 1 ～ 6、比較例 1)

下記表 1 に示す試料を調製した。これら試料を用いて上記評価方法により平均乳化粒子径、L 値 (透明性)、保存時安定性 (L 値変化) を評価した。結果を表 1 に示す。

(製法)

(1) ～ (10) を加熱混合し、70℃で溶解させた。ここに、(11) と (12) の一部 (8 : 2 の質量比) である混合水相を添加し、65℃とした。これを十分攪拌させた後、(12) の残部を添加混合して試料を調製した。

[0051]

[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
(1) パルミチン酸エチルヘキシル [(C)成分]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(2) イソステアリアルアルコール [(C)成分]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(3) 塩化ジステアリルジメチルアンモニウム [(A)成分]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6
(4) POE(5)フィトステロール(HLB9.5)	0.6	—	—	—	—	—	—
(5) POE(10)ヘキシルエーテル(HLB10.0) [(B)成分]	—	0.6	—	—	—	—	—
(6) POE(10)フィトステロール(HLB12.5) [(B)成分]	—	—	0.4	—	—	—	—
(7) POE(20)グリセリルモノイソステアレート(HLB14.0) [(B)成分]	—	—	—	0.4	—	—	—
(8) POE(20)フィトステロール(HLB15.5) [(B)成分]	—	—	—	—	0.3	—	—
(9) POE(20)ヘキシルエーテル(HLB16.5) [(B)成分]	—	—	—	—	—	0.3	—
(10) POE(30)フィトステロール(HLB18.0) [(B)成分]	—	—	—	—	—	—	0.2
(11) 1,3-ブチレングリコール [(D)成分]	8	8	8	8	8	8	8
(12) 精製水 [(E)成分]	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
平均乳化粒子径 (nm)	451	78	68	62	101	105	157
L値 (透明性)	13	93	96	95	91	92	87
保存時安定性 (L値変化)	—	○	◎	◎	○	○	△

[0052] 表1の結果から明らかなように、本発明の化粧料（実施例1～6）は乳化粒子径が200nm以下で、L値も高く、保存時安定性にも優れていた。これに対し、HLB値が10未満の非イオン界面活性剤を用いた比較例1では、乳化粒子径が大きく、L値も低く、保存時安定性にも劣るものであった。

[0053] （実施例7～9、比較例2～3）

下記表2に示す試料を調製した。これら試料を用いて上記評価方法により平均乳化粒子径、L値（初期値）、保存時安定性を評価した。結果を表2に示す。

（製法）

（1）～（4）を加熱混合し、70℃で溶解させた。ここに、（5）と（6）の一部（8：2の質量比）である混合水相を添加し、65℃とした。こ

れを十分攪拌させた後、(6)の残部を添加混合して試料を調製した。

[0054] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 2	比較例 3
(1) パルミチン酸エチルヘキシル [(C)成分]	0.12	0.20	0.24	0.28	0.40
(2) イソステアリアルアルコール [(C)成分]	0.12	0.20	0.24	0.28	0.40
(3) 塩化システアリアルシメチルアンモニウム [(A)成分]	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
(4) POE(10)フィトステロール(HLB12.5) [(B)成分]	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
(5) 1,3-ブチレングリコール [(D)成分]	8	8	8	8	8
(6) 精製水 [(E)成分]	残余	残余	残余	残余	残余
平均乳化粒子径 (nm)	42	68	141	341	384
L値	98	96	86	54	49
保存時安定性 (L値変化)	◎	◎	△	—	—

[0055] 表2の結果から明らかなように、(C)成分／[(A)成分＋(B)成分] (質量比)が0.65以下の実施例7～9では、本発明効果が得られた。一方、上記質量比が0.65超の比較例2、3では、本発明効果が得られなかった。

[0056] (実施例10～11)

下記表3に示す試料を調製した。これら試料を用いて上記評価方法により平均乳化粒子径、L値(初期値)、保存時安定性を評価した。結果を表3に示す。

(製法)

(1)(残部)～(5)を混合し、溶解させた。(6)～(9)を混合し、溶解させ、(1)(残部)～(5)の混合物に添加した(A相とする)。次に(10)～(13)を加熱混合し、70℃で溶解させ、ここに(14)と(1)の一部(8:2の質量比)である混合水相を添加し、65℃とした。これを十分攪拌し、均一な相が得られたことを確認した後、さらにここに(1)の他の一部を加え、希釈した(B相とする)。B相は水の希釈より45℃前後に冷却され、微細粒子の形成が確認された。次いでB相をA相に添加混合して試料を調製した。

[0057] [表3]

	実施例 1 0	実施例 1 1
(1) 精製水 [(E)成分]	残余	残余
(2) クエン酸	0.01	0.01
(3) クエン酸ナトリウム	0.04	0.04
(4) エデト酸塩	0.01	0.01
(5) グリセリン	3	3
(6) エタノール	8	8
(7) フェノキシエタノール	0.5	0.5
(8) メントール	—	0.04
(9) カンファー	—	0.02
(10) パルミチン酸エチルヘキシル [(C)成分]	0.2	0.2
(11) イソステアリルアルコール [(C)成分]	0.2	0.2
(12) 塩化ジステアリルジメチルアンモニウム [(A)成分]	0.4	0.4
(13) POE(10)フィトステロール [(B)成分]	0.4	0.4
(14) 1,3-ブチレングリコール [(D)成分]	8	8
平均乳化粒子径 (nm)	68	70
L 値	96	95
保存時安定性 (L 値変化)	◎	◎

[0058] 表 3 に示す実施例 1 0、実施例 1 1 の結果の対比からも明らかなように、冷感剤（清涼剤）を配合した場合であっても半透明乃至透明な試料が得られた。また実施例 1 0 の冷感・清涼効果は優れたものであった。

[0059] （比較例 4 ～ 5）

下記表 4 に示す試料を調製した。これら試料は従来技術の欄で挙げた「特許文献 1」中の実施例 2 に類似の油分量の多い系にジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合したエマルジョン試料である。これら試料を用いて平均乳化粒子径、外観（目視。○：透明～半透明、×：白濁）を評価した。結果を表 4 に示す。

（製法）

（1）～（6）を加熱混合し、70℃で溶解させた。ここに（7）を添加し、攪拌した。ここに、（8）を（9）に溶かしたものを添加し、70℃で攪拌した（比較例 5）。

比較例 4 では、上記攪拌後、55 MPa の圧力下で高圧乳化した。

[0060] [表4]

	比較例4	比較例5
(1) ホホバ油 (Mw600程度)	8.5	8.5
(2) シクロメチコン (Mw=371)	3	3
(3) 香油	3	3
(4) ビタミンEアセテート	0.5	0.5
(5) 塩化ジステアрилジメチルアンモニウム	0.5	0.5
(6) POE(10)ベヘニルエーテル(HLB10.0)	4.5	4.5
(7) エタノール	12.5	12.5
(8) グリセリン	5	5
(9) 精製水	残余	残余
調製方法	高圧乳化	攪拌
平均乳化粒子径 (nm)	56	1000~10000
外観	○	×

[0061] 表4の結果から明らかなように、従来の油分量の多い系にジ長鎖型カチオン界面活性剤を用いたエマルジョンでは、攪拌混合工程だけでは半透明～透明な外観が得られず（比較例5）、高圧乳化によりようやく半透明～透明な外観を得ることができた（比較例4）。

[0062] 以下にさらに実施例を示す。

[0063] （実施例12：透明化粧水）

（配 合 成 分）	（質量％）
（1）精製水 [（E）成分]	残余
（2）EDTA-2Na・2H ₂ O	0.01
（3）クエン酸ナトリウム	0.02
（4）グリセリン	3.0
（5）エタノール	8.0
（6）フェノキシエタノール	0.5
（7）メントール	0.04
（8）カンファール	0.02
（9）1,3-ブチレングリコール [（D）成分]	8.0

(10) イソステアリルアルコール [(C) 成分]	0.2
(11) パルミチン酸オクチル [(C) 成分]	0.2
(12) ジココイルエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート (DEHYQUART L80; コグニスジャパン製) [(A) 成分]	0.56
(13) POE (10) フィトステロール [(B) 成分]	0.4

<製造方法>

1. (1) (残部) ~ (8) を 25℃ で混合し、溶解させた。
2. (1) (一部) と (9) ~ (13) を 75℃ で溶解混合させた。
3. 上記 2. を 1. に徐々に添加し、攪拌混合させた。

[0064] 得られた化粧水は乳化粒子が 28 nm であり、L 値が 98 であった。また保存時安定性も良好であった。

[0065] (実施例 13: 透明化粧水)

(配 合 成 分)	(質量%)
(1) 精製水 [(E) 成分]	残余
(2) EDTA-2Na · 2H ₂ O	0.01
(3) クエン酸	0.01
(4) クエン酸ナトリウム	0.04
(5) グリセリン	3.0
(6) エタノール	8.0
(7) フェノキシエタノール	0.5
(8) ジプロピレングリコール [(D) 成分]	8.0
(9) イソステアリルアルコール [(C) 成分]	0.2
(10) パルミチン酸オクチル [(C) 成分]	0.2
(11) ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド [(A) 成分]	0.4
(12) POE (10) フィトステロール [(B) 成分]	0.4

<製造方法>

1. (1) (残部) ~ (7) を 25℃で混合し、溶解させた。
2. (1) (一部) と (8) ~ (12) を 75℃で溶解混合させた。
3. 上記 2. を 1. に徐々に添加し、攪拌混合させた。

[0066] 得られた化粧水は乳化粒子が 28 nm であり、L 値が 98 であった。また保存時安定性も良好であった。

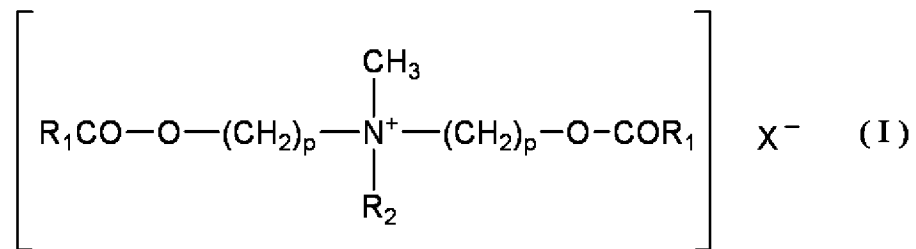
産業上の利用可能性

[0067] 本発明により、ジ長鎖型カチオン界面活性剤を配合した系を安定して透明乃至半透明性を維持することができ、しかも高圧乳化等の方法によらずに混合攪拌等の手段で簡便に製造することができる水中油型乳化化粧料が提供される。

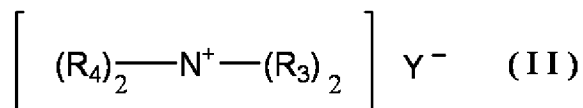
請求の範囲

[請求項1] (A) ジ長鎖型カチオン界面活性剤を0.1～2質量%、(B) HLB10～18の非イオン界面活性剤を0.1～2質量%、(C) 常温(25℃)で液状の油分を0.01～2質量%、(D) グリコール類を1～20質量%、および(E) 水を含有し、(C) 成分の配合量が、(A) 成分と(B) 成分の合計配合量に対し0.65以下(質量比)である、透明乃至半透明な水中油型乳化化粧料。

[請求項2] (A) 成分が下記式(I) および/または(II) で示される化合物である、請求項1記載の水中油型乳化化粧料。



〔式(I)中、 R_1CO は、それぞれ独立に、炭素原子数が12～22で、二重結合を0～3個有する脂肪族アシル基を表し； p は1～3の整数を表し； R_2 はメチル基、または基 $-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$ (但し、 p は上記で定義したとおり)を表し； X はハロゲン原子、メトサルフェート、またはメトホスフェートを表す。〕



〔式(II)中、 R_3 は、それぞれ独立に、炭素原子数が12～22で、二重結合を0～3個有するアルキル基を表し； R_4 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～3で、二重結合をもたないアルキル基を表し； Y はハロゲン原子、メトサルフェート、またはメトホスフェートを表す。〕

[請求項3] (D) 成分が1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリ

コール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ポリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレングリコールの中から選ばれる1種または2種以上である、請求項1または2記載の水中油型乳化化粧料。

[請求項4] L値が85以上である、請求項1記載の水中油型乳化化粧料。

[請求項5] 乳化粒子径が200nm以下である、請求項1記載の水中油型乳化化粧料。

[請求項6] メントールおよび／またはカンファーをさらに含有する、請求項1記載の水中油型乳化化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/41(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

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)

A61K8/41, A61K8/06, A61K8/34, A61K8/37, A61K8/86, A61Q19/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 2007-269740 A (Kose Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0013] to [0017]; example 4 (Family: none)	1-5 6
Y	JP 2003-104846 A (Lion Corp.), 09 April 2003 (09.04.2003), paragraph [0002] (Family: none)	6
A	JP 2000-128733 A (Lion Corp.), 09 May 2000 (09.05.2000), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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
09 May, 2012 (09.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054870

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 2010-254632 A (Shiseido Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text & WO 2010/125783 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/41(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. A61K8/41, A61K8/06, A61K8/34, A61K8/37, A61K8/86, A61Q19/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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
X Y	JP 2007-269740 A (株式会社コーセー) 2007. 10. 18, 特許請求の範囲、【0013】 - 【0017】、実施例4 (ファミリーなし)	1-5 6
Y	JP 2003-104846 A (ライオン株式会社) 2003. 04. 09, 【0002】 (ファミリーなし)	6
A	JP 2000-128733 A (ライオン株式会社) 2000. 05. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川 合 理 恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

4 0 4 6

C (続き) . 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 2010-254632 A (株式会社資生堂) 2010.11.11, 全文 & WO 2010/125783 A1	1-6