

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年1月3日 (03.01.2008)

PCT

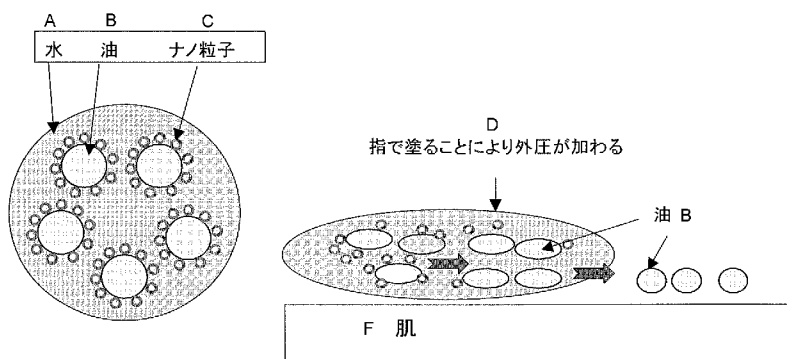
(10) 国際公開番号  
WO 2008/001902 A1

- (51) 国際特許分類:  
 A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/89I (2006.01)  
 A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/92 (2006.01)  
 A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/97 (2006.01)  
 A61K 8/31 (2006.01) A61K 8/98 (2006.01)  
 A61K 8/34 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)  
 A61K 8/37 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)  
 A61K 8/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063145
- (22) 国際出願日: 2007年6月29日 (29.06.2007)
- (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2006-182306 2006年6月30日 (30.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 伯東株式会社 (HAKUTO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1608910 東京都新宿区新宿一丁目1番13号 Tokyo (JP). 学校法人神奈川大学 (KANAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2218686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田嶋 和夫 (TAJIMA, Kazuo) [JP/JP]; 〒2330001 神奈川県横浜市港南区上大岡東1丁目9番22号 Kanagawa (JP). 今井 洋子 (IMAI, Yoko) [JP/JP]; 〒1540091 東京都世田谷区中町1丁目20番9号 Tokyo (JP). 堀内 照夫 (HORIUCHI, Teruo) [JP/JP]; 〒3501308 埼玉県狭山市中央1丁目33番11号 Saitama (JP). 野畑 靖浩 (NOHATA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5100007 三重県四日

[続葉有]

(54) Title: COSMETIC AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 化粧品及びその製造方法



A WATER  
 B OIL  
 C NANOPARTICLE  
 D EXTERNAL PRESSURE IS APPLIED BY SPREADING WITH FINGERS  
 F SKIN

(57) Abstract: Disclosed is an emulsion cosmetic comprising a titanium oxide microparticle having hydrous silicic acid and/or a hydrous silicate compound coated on the surface, a higher alcohol component, an oily component other than a higher alcohol, and a polysaccharide, wherein the polysaccharide is composed of at least one member selected from fucose, glucose, glucuronic acid and rhamnose as a constituent monosaccharide, and a polysaccharide having fucose and/or rhamnose in a side chain is contained in an amount of 0.01 to 1% by weight relative to the total amount of the cosmetic. The higher alcohol component comprises at least two higher alcohols having different molecular weights and is contained in an amount of 1 to 20% by weight relative to the total amount of the cosmetic. The oily component is contained in an amount of 1 to 20% by weight relative to the total amount of the cosmetic. Also disclosed are: a cosmetic comprising a higher alcohol, an oily component and a polysaccharide in an emulsified state, wherein the polysaccharide mentioned above is contained in an amount of 0.01 to 1% by weight relative to the total amount of the cosmetic; and a method for producing the cosmetic.

(57) 要約: 表面に含水ケイ酸及び/又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタン、高級アルコール、高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を含有し、多糖類はフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコース及び/又はラムノースを側鎖に

[続葉有]

WO 2008/001902 A1



市市別名六丁目 6 番 9 号 伯東株式会社 四日市研究所内 Mie (JP).

(74) 代理人: 糟谷 敬彦 (KASUYA, Takahiko); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 10 番 19 号名古屋商工会議所ビル 8 階 Aichi (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

含む多糖類が化粧料の全量に対して 0.01 重量%~1 重量%含有される乳化状態の化粧料である。また、高級アルコールは、分子量の異なる 2 種以上の高級アルコールを含有し、化粧料の全量に対して 1 重量%~20 重量%含有される。油性成分は、化粧料の全量に対して 1 重量%~20 重量%含有される。さらに、上記多糖類を、化粧料の全量に対して 0.01 重量%~1 重量%含有する、高級アルコール、油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧料及びその製造方法である。

## 明 細 書

### 化粧品及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、表面を含水ケイ酸およびその化合物にて被覆した微粒子酸化チタンを安定に分散及び乳化させ、白浮きが少なく、耐水性に優れ、感触が良い化粧品に関する。

さらに、本発明は、一般的に界面活性剤に分類される有機物を含まないで、しかも被乳化成分の種類を問わないで、経時安定性に優れた乳化分散状態を維持し、更に滑らかな感触を有する化粧品及びこの化粧品の製造方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 近年、紫外線が肌の老化を促進することが言われており、紫外線防止を目的として紫外線吸収剤や紫外線散乱剤を配合した化粧品や皮膚用外用剤が多く使用されるようになってきた。紫外線散乱剤としては、酸化チタンを、特に微粒子化した微粒子酸化チタンが主に用いられ、目的に応じて、固型粉末状、乳液状、オイル状等各種剤型に配合されている。これらの紫外線防止化粧品の殆どは、界面活性剤を使用したW/O型乳化化粧品である。

[0003] 紫外線防止化粧品の紫外線を防止する効果の主な部分は、化粧品に含まれる微粒子酸化チタンが紫外線を反射させることで得られる。したがってより効率的に紫外線を反射させるためには、酸化チタンを含んだ化粧品が、塗布後に皮膚表面にて均一となり、その状態を保つ必要がある。一般的に乳化型の化粧品は、塗布後に水分が蒸発あるいは皮膚に浸透し、残った油性成分と分散した酸化チタンが、皮膚上に均一に残り、密着する。

[0004] ところが、乳化型の化粧品は各成分を乳化させるために、その成分に界面活性剤が含まれているため、汗をかくと、汗と界面活性剤、さらに界面活性剤と油性成分及び酸化チタンが馴染んでしまい、汗とともに皮膚における酸化チタンの均一性が崩れてしまう。こうして、皮膚上にて酸化チタンの均一性が崩れてまだら状態になると、紫外

線の反射率が著しく低下し、紫外線防止化粧料としての働きを成さなくなる。

- [0005] そこで多くの紫外線防止化粧料はW/O型乳化を採用し、界面活性剤と馴染みにくい高粘度シリコーンを配合することで、配合された界面活性剤はW/O型紫外線防止化粧料の内部に局在し、さらに最外部に高粘度シリコーンが局在するため、汗と馴染むことがなくなる。このようにして、紫外線防止化粧料の耐水性が向上し、汗をかいても、皮膚における酸化チタンの均一性が保たれ、紫外線防止効果が十分に持続される。
- [0006] ところが、このように耐水性を向上させることにより、石鹸や洗顔フォームをつかった通常の洗顔で落とすことが困難になる。そして、紫外線防止化粧料を落とすには、専用のオイルでふき取った後、石鹸や洗顔フォームをつかった洗顔が行われている。一般の成人女性が顔に紫外線防止化粧料を使用した場合には、前述のように2段階の洗浄を行なうことで、洗浄できずに残存した紫外線防止化粧料によるトラブルは少ないが、紫外線防止化粧料を腕や足に塗布する場合や子供が使用する場合には、石鹸による洗浄のみで紫外線防止化粧料を落とそうとすることが多く、十分に紫外線防止化粧料を除去することは困難なのが現状である。その結果、紫外線防止化粧料の洗浄が不十分となり、毛穴等に残ってしまい、肌荒れや吹き出物等の原因となる問題点があった。また、上記のように従来紫外線防止化粧料は、洗い流し易さを犠牲にして紫外線防止化粧料の耐水性を上げていたために耐水性があり、洗い流しが容易ではない紫外線防止化粧料が多くを占めていた。
- [0007] このため、石鹸や洗顔フォームをつかった通常の洗顔で落とすことが容易な化粧料として、界面活性剤を使用しない乳化方法で乳化したO/W型の化粧料が考えられている。界面活性剤を用いない乳化方法としては、ナノ分散等の技術を用いて界面活性剤を添加しないで油性成分を乳化させる技術が知られている(例えば、非特許文献5、6及び特許文献1参照)。これは、例えば本発明で用いる多糖類が「油/両親媒性化合物/水」系の中で独立相として存在する多糖類から構成されるナノ粒子がファンデルワールス力によって油性成分表面に付着させることで乳化を行なう三相乳化法である。この乳化は界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性が長時間保たれる乳化

方法として優れている。

- [0008] しかしながら、紫外線防止効果を有する、微粒子酸化チタンの乳化分散は、必ずしも十分ではなかった。その理由として、化粧品に配合する微粒子酸化チタンは光活性を有することから、安全性のために微粒子酸化チタンが直接肌に触れないように各種無機化合物及び有機化合物による微粒子酸化チタン表面の被覆処理を行っている。
- [0009] その被覆処理に用いられる化合物も多種にわたっており、例えば水酸化アルミニウム、ステアリン酸、含水ケイ酸、ジメチルポリシロキサン及びメチルヒドロジェンポリシロキサン等が挙げられる。例えば、これらの化合物にて表面処理を行った酸化チタンと本発明で用いる多糖類を配合することにより、紫外線防御作用を有する感触の良い化粧品を得ることができるが上述の多糖類の構成単糖にカルボキシル基を有しているグルクロン酸が構成単糖の場合は使用できる酸化チタンの表面処理が限定されてしまう。
- [0010] すなわち、酸化チタンの表面処理に多価金属イオンあるいは多価金属イオン化合物が含まれていると、微量ながら経時により金属イオンが溶出してくる。溶出した多価金属イオンは、多糖類のカルボキシル基と結合し多糖類に凝集作用をもたらす。凝集力を持った多糖類は徐々に縮まり、均一に化粧品化されている化粧品は固化し、場合によっては離水を生じてしまう。また、表面処理剤として多価金属が含まれていなくても、表面処理工程において多価金属系の表面処理剤が使用され、その残留物が混入した場合も同様な現象が生じてしまう。
- [0011] したがって、酸化チタンの表面処理工程において、酸化チタン粉末に直接ケイ酸ナトリウム溶液を反応させて製造する。あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理するという方法を用いることにより、多価金属が残留しない表面処理を行った微細酸化チタン粒子を使用することが必要となる。
- [0012] 化粧品には、化粧料の種類に応じて極めて多様な成分が含まれており、例えば油性成分として、有機溶剤、油性成分、保湿剤、収れん剤、美白剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、香料等の成分が含まれている。ここで油性成分とは、皮膚面に対し清浄化、

保水性、エモリエント効果、保護効果を有するものや、化粧料の展延性、滑沢性、光沢性、付着性等を向上させる機能を有するものである。

[0013] この化粧料に含まれる被乳化成分である油性成分を化粧料に使用する場合は、従来これらの成分を、界面活性剤を使用して精製水に乳化および分散させている。油性成分の場合には、油性成分の所要HLB値や顆粒表面の性質に応じて界面活性剤を選択し、多種類の界面活性剤を使用して、乳化および分散を行っていた。また、乳化分散剤として用いられる界面活性剤の所要HLB値は、水中油滴型(O/W型)エマルションを作る場合と油中水滴型(W/O型)エマルションを作る場合とのそれぞれに応じて使い分ける必要があり、しかも、熱安定性や経時安定性が十分でないため、多種多様な界面活性剤を混合して用いていた(例えば、非特許文献1~4参照。)

[0014] 従来の界面活性剤を用いた乳化法では、油と水との界面に界面活性剤が吸着し、その界面エネルギーを低下させることを乳化法の基本としていたので、その界面張力を低下させるために多量の乳化剤(界面活性剤)を必要とするものであった。

しかし、界面活性剤は、生分解性が低く、泡立ちの原因となるので、環境汚染などの問題があり、その使用の削減が必要となっている。

[0015] また、油性成分の乳化剤の調製法として、HLB法、転相乳化法、転相温度乳化法、ゲル乳化法等の物理化学的な乳化方法が一般に行われているが、いずれも油/水界面の界面エネルギーを低下させ、熱力学的に系を安定化させる作用をエマルション調製の基本としている。このため、化粧料のための最適な乳化剤を選択するために非常に煩雑かつ多大な労力を有しており、まして化粧料においては、多種類の油性成分が混在しているため、安定して乳化させることは困難な場合が多かった。

[0016] また、化粧料において、極めて多機能な効能を求められることから、界面張力が多様な多くの物質(被乳化成分)を一つの化粧料の中に安定化させる必要性がある。特に、シリコンオイルは、化学的に安定で、反応性がほとんどなく安全性が高く、無臭でべたつきが少なく、表面張力が低く伸びが良く、なめらかな感触があることから、一般のクリーム、乳液、ローション、ジェル等の多くの化粧料に配合されている。

[0017] しかしながら、シリコンオイルは、非常に疎水的で界面張力が低いことから、水溶

液中に安定化させることが困難であった。また、シリコンオイルを乳化させる界面活性剤を使用すると、ステアリン酸等の有機酸や、セタノール等の高級アルコールの乳化が不安定になるという問題があり、更に、化粧品に二酸化チタン粒子や、酸化鉄粒子のような有機化合物と界面張力が極端に違う物質の場合は、一層困難となるという問題点があった。

また、油性成分を水に対して大量に混入すると、エマルジョンの「型」の転相が生じ、界面活性剤を使用する場合は、油性成分相と水相が分離する場合もあった。

[0018] そこで、界面活性剤を用いた乳化の問題点を解決するために、ナノ分散等の技術により、界面活性剤を添加しないで油性成分を乳化させる技術が知られている。(例えば、非特許文献5～6及び特許文献1参照。)

これは、油／両親媒性化合物／水系の中で独立相として存在するナノ粒子をファンデルワールス力によって油性成分表面に付着させることで乳化を行なう三相乳化法である。この乳化は界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれるものであり乳化方法としては優れている。

[0019] しかし、この技術を利用した化粧品は感触が悪く実用的ではなかった。すなわち、図1に示すように、実際に化粧品を使用してみると肌に塗布する際に指等の圧力や肌との摩擦力等で油性成分が変形し、ナノ粒子と油性成分との間にあったファンデルワールス力が減少更に消滅してしまい、油性成分表面からナノ粒子が遊離する。これにより分散していた油性成分は肌上で合一し大きな油滴となり水から分離する。分離した油性成分はそのままの状態での肌表面存在することになり、肌に対してのなじみが悪くなっていた。したがって三相乳化法を用いた化粧品は、肌馴染みを改善するために界面活性剤あるいは、水素添加レシチン等のリン脂質やスフィンゴ糖脂質等のセラミド誘導体等の実質的に界面活性効果を有する化合物を添加しており、界面活性剤を添加しない化粧品は実質的に製造することは出来なかった。

[0020] 非特許文献1:“Emulsion Science” Edited by P. Sherman, Academic Press Inc. (1969)

非特許文献2:“Microemulsions—Theory and Practice” Edited by Leon

M. price, Academic Press Inc. (1977)

非特許文献3:「乳化・可溶化の技術」辻薦, 工学図書出版(1976)

非特許文献4:「機能性界面活性剤の開発技術」シー・エム・シー出版(1998)

非特許文献5:第43回日本油化学年次大会、大阪大学コンベンションセンター 要旨(11/1-11/2, 2004)

非特許文献6:日本化学会、第57回 コロイドおよび界面化学討論会要旨(9/9-9/11, 2004)、

特許文献1:特開2004-130300号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0021] このような問題を解決するために本発明者らは、界面活性剤および高粘度シリコーンのように石鹼等と馴染みにくい油性成分を配合しない紫外線防止化粧料を提供することで十分な耐水性を持ちながら、しかも洗い流しが容易な紫外線防止化粧料及びその製造方法を提供することを目的とする。

さらに、特定の多糖類と特定の高級アルコールを配合し、70℃以上で乳化させた後、攪拌したまま40℃まで冷却させることで、肌になじみが良い乳化状態の化粧料を得ることを見出した。

[0022] また、油性成分の乳化方法において、本発明者らは、新規な乳化技術を使用した化粧料を開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定の多糖類と特定の高級アルコールの2種類以上を配合し、70℃以上で乳化させた後、さらに攪拌したまま40℃まで冷却させることで、肌になじみが良い乳化状態の化粧料を得ることを見出した。そしてさらに、油性成分の中から特定の油性成分を選び2区分に分類しそれぞれの区分から1種以上を選び加えることによりその乳化系が格段に安定化することを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成したものである。本発明の化粧料は、界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれるものである。

[0023] そこで、本発明においては、化粧料に特定の多糖類と融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上及び2区分に分類された油性成分それぞれの区分から1種類以

上を選び配合することで、熱安定性や経時安定性に優れた乳化を形成し、さらに使用感の良い化粧料及び、この化粧料の製造方法を提供することを主たる課題としている。

#### 課題を解決するための手段

- [0024] 上記課題を解決するための請求項1の本発明は、高級アルコール、該高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧料において、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンが含有され、油性成分は、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコース及び／又はラムノースを側鎖に含む多糖類が化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されることを特徴とする乳化状態の化粧料である。
- [0025] 請求項1の本発明では、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンを有する。含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物は、その構成成分にカルボキシル基を有するグルクロン酸を含む多糖類に対して最も反応性がない物質である。このため、この含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物で表面処理された酸化チタンは、化粧料中に広がっている多糖類による凝集が生じ難いので、化粧料中で高い安定性が得られる。
- [0026] 本発明の化粧料は、高級アルコール、高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を含有し、多糖類はフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコース及び／又はラムノースを側鎖に含む多糖類が化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されている。このため、この多糖類が化粧料中にランダムに細分化したナノ粒子を、ファンデルワールス力によって油性成分の表面に付着させることができ、この油性成分を三相乳化法により乳化することができる。したがって、化粧料中に界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなくてもよく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれることができる。

[0027] 請求項2の本発明は、高級アルコール、油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧品において、

高級アルコールは、融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上含有し、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、油性成分は、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類を、化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されることを特徴とする乳化状態の化粧品である。

[0028] 請求項2の本発明では、融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上含有し、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有されている。融点が45℃以上の高級アルコールが2種類以上含まれると、高級アルコールと多糖類の会合体の大きさが不均一となり、結晶化しにくくなることで乳化がより安定になる。高級アルコールが1種類でも乳化はできるが、40℃等の高温で静置すると離水を生じる。高級アルコールが1種類の場合は他の油と水との間で高級アルコールが規則正しい状態(液晶化状態)になり、経時と共に上記会合体の結晶化が進み、それに伴い水の吐き出し現象が起きると考えられる。

高級アルコールが化粧料の全量に対して、1重量%以下であると十分な乳化は得られず、20重量%以上においても安定した乳化は可能であるが、本発明の高級アルコールは融点が45℃以上であり、配合割合を上げると常温以上の成分が増えるため、塗布後の感触が硬くなり使用感が悪くなる。

[0029] 油性成分は、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有されている。油性成分が1%重量以下であると肌に対して、化粧品として十分な滑らかさを与えることができなく、20重量%以上では、高級アルコールと本発明の多糖類により安定した乳化状態を得ることができない。

[0030] 多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類を、化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有される。下記の特定の多糖類と高級アルコールを使用すると親水性部分と疎水性部分を持った擬似活性剤が生成し、この擬似活

性剤が油性成分を安定的に乳化させることができる。この多糖類が0.01重量%以下では十分な安定性は得られず、1重量%以上では添加量に見合う安定性能の向上が見られず、コスト的に好ましくない。

- [0031] 請求項3の本発明は、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、微粒子酸化チタンに直接含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物にて直接表面処理、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理する微粒子酸化チタンを含有する乳化状態の化粧品である。
- [0032] 請求項3の本発明では、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンが、微粒子酸化チタンに直接含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物にて直接表面処理、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理する。このため、微粒子酸化チタンの表面に多価金属が残留しなくなり、この表面処理を行った微細酸化チタン粒子を使用することで、化粧品内に、プラスにチャージする成分の持込を減らすこととなり、多糖類がランダムに細分化したナノ粒子に凝集力が生じないので、化粧品の乳化状態がより安定にすることができる。
- [0033] 請求項4の本発明は、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンを含有する乳化状態の化粧品である。
- [0034] 請求項4の本発明では、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンを含有する。このため、多糖類がランダムに細分化したナノ粒子に凝集力が生じないので、化粧品の乳化状態がより安定にすることができる。
- [0035] 請求項5の本発明は、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、化粧品の全量に対して1重量%～20重量%含有され、高級アルコールは化粧品の全量に対して1重量%～15重量%含有され、高級アルコールを除く油性成分は化粧品の全量に対して0.5重量%～30重量%含有された乳化状態の化粧品である。

[0036] 請求項5の本発明では、微粒子酸化チタンは、化粧料の全量に対して1重量%~20重量%含有されているため、化粧料が十分な紫外線防止効果を有することができる。1重量%以下では、紫外線防止効果が十分ではなく、20重量%以上含有しても増加量に見合う効果が期待できないため、コスト的に好ましくない。

高級アルコールは化粧料の全量に対して1重量%~15重量%含有され、高級アルコールを除く油性成分は化粧料の全量に対して0.5重量%~30重量%含有された。このため、油性成分が十分に乳化される。高級アルコールが化粧料の全量に対して、1重量%以下であると十分な乳化は得られず、15重量%以上においても安定した乳化は可能であるが、配合割合を上げると常温以上の成分が増えるため、塗布後の感触が硬くなり使用感が悪くなる。

高級アルコールを除く油性成分は化粧料の全量に対して0.5重量%~30重量%含有されている。油性成分が0.5重量%以下であると肌に対して、化粧料として十分な滑らかさを与えることができなく、30重量%以上では、高級アルコールと本発明の多糖類により安定した乳化状態を得ることができない。

[0037] 請求項6の本発明は、高級アルコールは、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有した乳化状態の化粧料である。

[0038] 請求項6の本発明では、高級アルコールは、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有したため、高級アルコールと多糖類の会合体の大きさが不均一となり、結晶化しにくくなることで乳化がより安定になる。高級アルコールが1種類でも乳化はできるが、40℃等の高温で静置すると離水を生じる。高級アルコールが1種類の場合は他の油と水との間で高級アルコールが規則正しい状態(液晶化状態)になり、経時と共に上記会合体の結晶化が進み、それに伴い水の吐き出し現象が起きると考えられる。

そしてさらに、融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上含有させることで、肌馴染みを良くするとともに安定性もさらに向上させた。

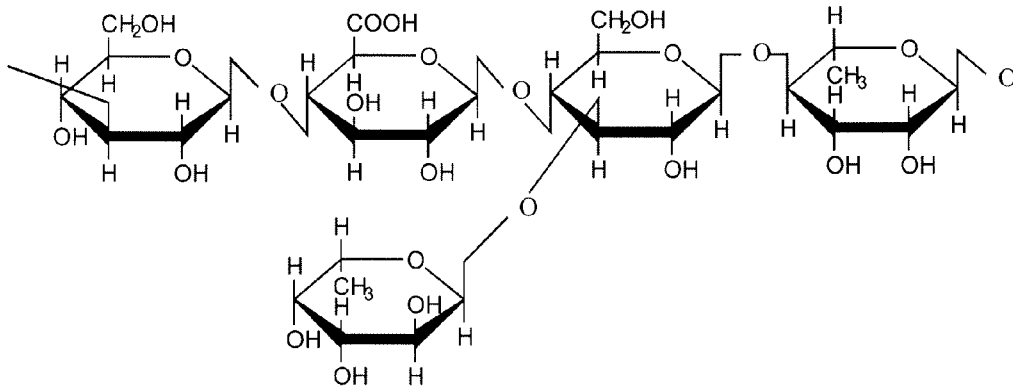
[0039] 請求項7の本発明は、2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1~5:1の範囲である乳化状態の化粧料である。

- [0040] 請求項7の本発明では、2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲であるため、2種以上混合された高級アルコールは、1つの高級アルコールが少なくとも他の1つの高級アルコールに対して五分の一以上混合されているので、分子量の異なる高級アルコールと多糖類の会合体が実質的に相当量の異なる大きさの会合体を形成して、均一な粒子構造を形成することを防止して、乳化状態を安定化させることができる。
- [0041] 請求項8の本発明は、高級アルコールは、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上であり、選ばれた2種以上の各々が上記化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が上記化粧料の全量に対して0.8重量%～20重量%含有されている乳化状態の化粧料である。
- [0042] 請求項8の本発明では、上記特定の高級アルコールを2種類以上使用するため、水酸基を持った化合物が複数含まれることにより多糖類と高級アルコールから生じる会合体が多様な大きさを有して、分子量の異なる高級アルコールと多糖類の会合体が均一な粒子構造を形成することを防止して、乳化状態を安定化させることができる。また、それぞれの高級アルコールを0.4重量%以上使用しないと実質的に2種類以上の高級アルコールを使用した効果が得られない。また、2種類以上の高級アルコールの混合物が化粧料の全量に対して0.8重量%以下では、多糖類と十分な粒子構造を形成することができなく、20重量%以上混入しても、混入量に見合う効果が生じなく、コスト的に好ましくない。
- [0043] 請求項9の本発明は、化粧料は、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸からなる群より選ばれる1種以上を化粧料の全量に対して0.05重量%～5重量%含有する乳化状態の化粧料である。
- [0044] 請求項9の本発明では、化粧料は、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリ

ン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸からなる群より選ばれる1種以上を化粧料の全量に対して0.05重量%~5重量%含有する。このため、化粧料にプラスにチャージする成分を配合しても、上記のリン酸塩(イオン)、クエン酸塩(イオン)、ホスホン酸化合物(イオン)、酢酸化合物(イオン)がいち早く反応、中和するとともに、乳化物の見かけのチャージをマイナスにすることで乳化状態の安定性を向上させることができる。

[0045] 請求項10の本発明は、多糖類は、少なくとも下記の一般式(化1)で表される多糖が含まれている乳化状態の化粧料である。

[化1]



[0046] 請求項10の本発明では、多糖類は、少なくとも上記の一般式(化1)で表される多糖が含まれているため、上記の一般式(化1)で表される多糖類及び特定の高級アルコール2種類以上で他の油性成分である被乳化成分を乳化すると、乳化状態が安定した化粧料を得ることができる。上記多糖類と特定の高級アルコールを2種類以上を使用すると、その多糖類と高級アルコールが、水素結合にて結合し、更に会合体(塊)を生じることで粒子構造を形成し、安定した乳化状態を有する化粧料を得ることができる。

[0047] 請求項11の本発明は、上記油性成分が、少なくとも

油性成分(A)として、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素

、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C未満)、液体ロウから選ばれた1種以上のものと、

油性成分(B)として、固体ロウ、2価の高級アルコール、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C以上)、リン脂質から選ばれた1種以上のものを

重量比で上記油性成分(A)と上記油性成分(B)が2:1~50:1となる範囲で含む乳化状態の化粧品である。

[0048] 請求項11の発明では、常温で液体の油性成分(A)と、常温で固体あるいはペースト状で含水性の油性成分(B)を添加することで、塗布時の滑らかな感触と仕上がり、そして塗布後の閉塞感の緩和や感触の改善、さらに全体としての使用感が向上する。

油性成分(A)と油性成分(B)の添加量比は、2:1~ 50:1 望ましくは 3:1~ 30:1 更に望ましくは 5:1~ 10:1である。

[0049] 請求項12の本発明は、常温で液体の油性成分(A)として、特にジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、スクワラン、パラフィン、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸イソステアリル、トリエチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸の混合酸)グリセリル、ぶどう種子油、ローズヒップ油、ヒマワリ油、オリーブ油、アボガド油、マカデミアナッツ油、メドホーム油、シア油、ホホバ油が好ましく、これらの1種以上を用いることができる。

常温で固体あるいはペースト状の油性成分(B)としては、特にミツロウ(蜜蝋)、水素添加ホホバ油、キミルアルコール、バチルアルコール、コレステロール、ステアリン酸コレステリル、フィトステロール、トリミリスチン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリルが好ましく、これらの1種以上を用いることができる。この組み合わせを用いることで、本発明の高級アルコールとのバランスが良くなり、塗布時の滑らかさや浸透感が良く、塗布後の皮膜感が改善される。

[0050] 請求項12の本発明では、油性成分を油性成分(A)と油性成分(B)の2組に分け、それぞれの油性成分から1種以上を選択して組み合わせる方法は、経験的に見

出されたものであり、その効果を発揮する理由は十分解明されていない。

- [0051] 請求項13の本発明は、化粧品が、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはアルキレン(炭素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン界面活性剤のいずれも含まない乳化状態の化粧品である。
- [0052] 請求項13の本発明では、化粧品が、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはアルキレン(炭素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン界面活性剤のいずれも含まないため、長期間安定する馴染みがよい乳化物を得ることができ、実質的な界面活性能を有する界面活性剤を使用しなくてもよい。このため環境汚染の少ない、肌になじみのよい化粧品を得ることができる。また、実質的な界面活性能を有する界面活性剤を使用しないことで、耐水性がありしかも石鹼洗浄等の一般的な洗顔や入浴で落とすことが出来る安全性が高い化粧品を得ることができる。
- [0053] 請求項14の本発明は、化粧品において、多糖類がランダムな粒径に細分化された乳化状態の化粧品である。
- [0054] 請求項14の本発明では、多糖類がランダムな粒径に細分化されたため、油性成分の乳化状態が安定した化粧品を得ることができる。
- [0055] 請求項15の本発明は、微粒子酸化チタン、高級アルコール、高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を含有する乳化状態の化粧品の製造方法において、  
微粒子酸化チタンは、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンを使用し、  
70℃以上の水及び／又は親水性溶媒にフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内、少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類について、化粧品の全量に対して0.01重量%~1重量%に相当する量を水及び／又は親水性溶媒に溶解させて溶液を製造した後に、  
高級アルコールについて、化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量と、油性成分について、化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量を溶液に添加し、溶解させ、70℃以上で乳化攪拌させ、  
更に、乳化攪拌したまま成分が含有された溶液を40℃以下まで冷却させる乳化状態の化粧品の製造方法である。

- [0056] 請求項15の本発明では、まず、70℃以上の水および／又は親水性溶媒に、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類について、化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%に相当する量を溶解させて溶液を製造する。このため、この多糖類の溶液が化粧料中にランダムに細分化したナノ粒子を、ファンデルワールス力によって油性成分の表面に付着させることができ、この油性成分を三相乳化法により乳化することができる。したがって、化粧料中に界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなくてもよく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれることができる。多糖類と2種類以上の高級アルコール及び上記油性成分を分散された溶液に、70℃以上で、乳化させることにより被乳化成分を安定して乳化させることができる。
- [0057] 高級アルコールについて、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量と、油性成分について、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量を溶液に添加し、溶解させ、70℃以上で乳化攪拌させる。このため、上記多糖類の溶液により1重量%～20重量%に相当する量の油性成分が十分に乳化される。高級アルコールが化粧料の全量に対して、1重量%以下であると十分な乳化は得られず、20重量%以上においても安定した乳化は可能であるが、配合割合を上げると常温以上の成分が増えるため、塗布後の感触が硬くなり使用感が悪くなる。
- [0058] 更に、乳化攪拌したまま成分が含有された溶液を40℃以下まで冷却させる。70℃以上で、上記の多糖類と上記の高級アルコール2種類以上と油性成分の集合体が乳化攪拌により水および親水性溶媒を巻き込み分散した状態を、乳化攪拌しつづけることで維持しながら、40℃以下まで冷却し、その状態を固定することができる。これにより本発明の化粧料はこのように油性成分と水が特殊に分散した状態であるため、肌になじみのよい乳化状態の化粧料を得ることができる。この乳化攪拌したまま40℃以下まで冷却するときは、そのまま同じ攪拌装置を使用することができる。
- [0059] 請求項16の発明は、高級アルコール、高級アルコール以外の油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧料の製造方法において、70℃以上の水および／又は親水性溶媒に、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラ

ムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類について、化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%に相当する量を水および／又は親水性溶媒に溶解させて溶液を製造した後に、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有する高級アルコールについて、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量と、油性成分について、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量を、溶液に添加し、溶解させ、70℃以上で乳化攪拌させ、更に、乳化攪拌したまま上記成分が含有された溶液を40℃以下まで冷却させることを特徴とする乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0060] 請求項16の発明では、まず、70℃以上の水および／又は親水性溶媒に、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類について、化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%に相当する量を、水および／又は親水性溶媒に溶解させて溶液を製造する。

このため、上記の特定の多糖類と、後でその溶液に入れる高級アルコールを溶解すると、親水性部分と疎水性部分を持った擬似活性剤が生成し、この擬似活性剤が油性成分を安定的に乳化させることができる。この多糖類が0.01重量%以下では十分な安定性は得られず、1重量%以上では添加量に見合う安定性能の向上が見られず、コスト的に好ましくない。

[0061] 次に、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有する高級アルコールについて、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量と、油性成分について、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%に相当する量を溶液に添加し、溶解させる。十分に分散した多糖類の分散液に本発明の高級アルコールが分散され融点が45℃以上の高級アルコールが2種類以上その溶液に含まれたため、上記高級アルコールと多糖類から構成される粒子の大きさが不均一となり、油性成分を含む乳化粒子は、結晶化しにくくなり、乳化はより安定になる。どれか1種類では十分な乳化安定は得られない。

高級アルコールが化粧料の全量に対して、1重量%以下であると十分な乳化は得られず、20重量%以上においても安定した乳化は可能であるが、本発明の高級アルコ

ールは融点が45℃以上であり、配合割合を上げると常温以上の成分が増えるため、化粧料の塗布後の感触が硬くなり使用感が悪くなる。

[0062] 上記溶液を70℃以上で乳化攪拌させ、更に、乳化攪拌したまま上記成分が含有された上記溶液を40℃以下まで冷却させる。

多糖類と2種類以上の高級アルコール及び上記油性成分を分散された溶液に、70℃以上で、乳化させることにより被乳化成分を安定して乳化させることができる。

70℃以上で、上記の多糖類と上記の高級アルコール2種類以上と油性成分の集合体が乳化攪拌により水および親水性溶媒を巻き込み分散した状態を、乳化攪拌しつづけることで維持しながら、40℃以下まで冷却し、その状態を固定することができる。これにより本発明の化粧料はこのように油性成分と水が特殊に分散した状態であるため、肌になじみのよい乳化状態の化粧料を得ることができる。この乳化攪拌したまま40℃以下まで冷却するときは、そのまま同じ攪拌装置を使用することができる。

[0063] 請求項17の本発明は、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、微粒子酸化チタンに直接含水ケイ酸及びおよび含水ケイ酸化合物にて直接表面処理、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理する微粒子酸化チタンである乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0064] 請求項17の本発明では、表面処理工程において、酸化チタン粉末に直接ケイ酸ナトリウム溶液を反応させて製造する、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理するという方法を用いることにより、多価金属が残留しない表面処理を行った微細酸化チタン粒子を使用することで、化粧料内に、プラスにチャージする成分の持込を減らすこととなり、本発明の化粧料がより安定となる。

[0065] 請求項18の本発明は、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンである乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0066] 請求項18の本発明では、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子

酸化チタンである。このため、含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンを含有するので、多糖類がランダムに細分化したナノ粒子に凝集力が生じなく、化粧料の乳化状態がより安定にすることができる。

[0067] 請求項19の本発明は、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、高級アルコールは化粧料の全量に対して1重量%～15重量%含有され、高級アルコールを除く油性成分は化粧料の全量に対して0.5重量%～30重量%含有された乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0068] 請求項19の本発明では、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有されているため、化粧料が十分な紫外線防止効果を有することができる。1重量%以下では、紫外線防止効果が十分ではなく、20重量%以上含有しても増加量に見合う効果が期待できないため、コスト的に好ましくない。

[0069] 含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物で被覆した微粒子酸化チタンは化粧料の全量に対して1重量%～20重量%する量を添加攪拌する。その際、本発明の酸化チタンをグリセリンやブチレングリコール等でスラリー状に溶いておくと添加がスムーズに行える。本発明の化粧料では、上記の特定の多糖類と、後でその溶液に入れる高級アルコールを溶解すると、親水性部分と疎水性部分を持った擬似活性剤が生成し、この擬似活性剤が油性成分を安定的に乳化させることができる。この多糖類が0.01重量%以下では十分な安定性は得られず、1重量%以上では添加量に見合う安定性能の向上が見られず、コスト的に好ましくない。

[0070] 高級アルコールは化粧料の全量に対して1重量%～15重量%含有され、高級アルコールを除く油性成分は化粧料の全量に対して0.5重量%～30重量%含有された。このため、油性成分が十分に乳化される。高級アルコールが化粧料の全量に対して、1重量%以下であると十分な乳化は得られず、15重量%以上においても安定した乳化は可能であるが、配合割合を上げると常温以上の成分が増えるため、製造された化粧料の塗布後の感触が硬くなり使用感が悪くなる。

- [0071] 請求項20の本発明は、高級アルコールは融点が45℃以上であり、少なくとも2種以上を用いる乳化状態の化粧料の製造方法である。
- [0072] 請求項20の本発明では、高級アルコールは融点が45℃以上であり、少なくとも2種以上を用いるため、上記高級アルコールと多糖類から構成される粒子の大きさが不均一となり、油性成分を含む乳化粒子は、結晶化しにくくなり、乳化はより安定になる。どれか1種類では十分な乳化安定は得られない。
- [0073] 請求項21の本発明は、2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲とする乳化状態の化粧料の製造方法である。
- [0074] 請求項21の本発明では、2種類以上の高級アルコールの混合物の混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲であるため、2種以上混合された高級アルコールは、1つの高級アルコールが少なくとも他の1つの高級アルコールに対して五分の一以上混合されているので、分子量の異なる高級アルコールと多糖類の会合体が実質的に相当量の異なる大きさの会合体を形成して、均一な粒子構造を形成することを防止して、乳化状態を安定化させることができる。
- [0075] 請求項22の本発明は、高級アルコールは、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上であり、選ばれた2種以上の各々が上記化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が上記化粧料の全量に対して0.8重量%～20重量%含有されている乳化状態の化粧料の製造方法である。
- [0076] 請求項22の本発明では、特定の高級アルコールを2種類以上使用するため、水酸基を持った化合物が複数含まれることにより多糖類と高級アルコールから生じる会合体が多様な大きさを有して、分子量の異なる高級アルコールと多糖類の会合体が均一な粒子構造を形成することを防止して、乳化状態を安定化させることができる。それぞれの高級アルコールを0.4重量%以上使用しないと実質的に2種類以上の高級アルコールを使用した効果が得られない。また、2種類以上の高級アルコールの混合物が化粧料の全量に対して0.8重量%以下では、多糖類と十分な粒子構造を

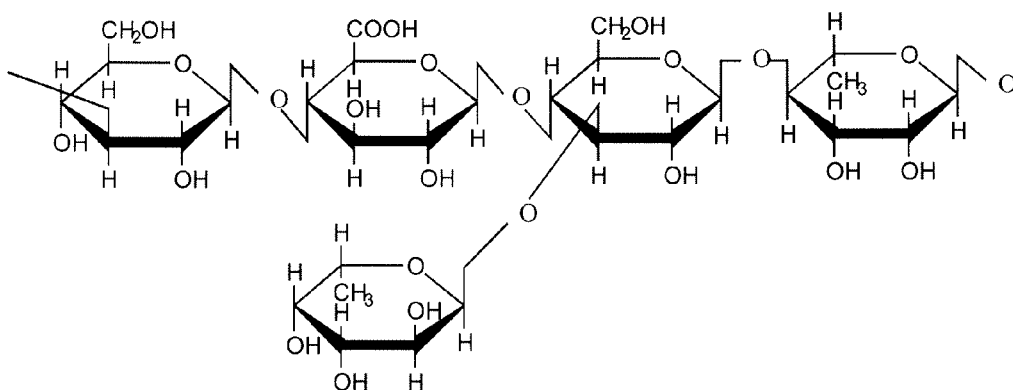
形成することができなく、20重量%以上混入しても、混入量に見合う効果が生じなく、コスト的に好ましくない。

[0077] 請求項23の本発明は、化粧料は、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸からなる群より選ばれる1種以上を化粧料の全量に対して0.05重量%~5重量%含有する乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0078] 請求項23の本発明では、上記リン酸化合物からなる群より選ばれる1種以上を化粧料の全量に対して0.05重量%~5重量%含有するため、化粧料にプラスにチャージする成分を配合しても、リン酸塩(イオン)、クエン酸塩(イオン)、ホスホン酸化合物(イオン)、酢酸化合物(イオン)がいち早く反応、中和するとともに、見かけのチャージをマイナスにすることで化粧料の乳化状態の安定性を向上させる。

[0079] 請求項24の本発明は、多糖類は、少なくとも下記の一般式(化1)で表される多糖が含まれている乳化状態の化粧料の製造方法である。

[化1]



[0080] 請求項24の本発明では、化粧料の製造方法において、多糖類は、少なくとも上記の一般式(化1)で表される多糖が含まれているため、上記の一般式(化1)で表される多糖類及び特定の高級アルコール2種類以上で他の油性成分である被乳化成分を乳化すると、安定した化粧料を得ることができる。上記多糖類と特定の高級アルコール

を2種類以上を使用して化粧料を製造すると、その多糖類と高級アルコールが、水素結合にて結合し、更に会合体(塊)を生じることで粒子構造を形成し、安定した乳化状態を有する化粧料を得ることができる。

[0081] 請求項25の本発明は、油性成分が、少なくとも

油性成分(A)として、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C未満)、液体ロウから選ばれた1種以上のものと、

油性成分(B)として、固体ロウ、2価の高級アルコール、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C以上)、リン脂質から選ばれた1種以上のものを

重量比で上記油性成分(A)と上記油性成分(B)が2:1~50:1となる範囲で含む乳化状態の化粧料の製造方法である。

[0082] 請求項25の本発明では、高級アルコール、油性成分、多糖類に加えた乳化状態において、油性成分の中の特定の成分を油性成分(A)と油性成分(B)とに別け、それぞれから1種以上選択し添加することで、油性成分の表面に極性油があつまり、それにより油滴表面がより極性を持つことで乳化状態の安定性が増す。これにより、表面活性を持つ粉体であるセラミド粉末、酸化亜鉛粉末、二酸化チタン粉末、マイカ粉末、あるいは析出し易いアスコルビン酸リン酸マグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド等の乳化安定性を損なう成分が含まれていても、安定した乳化状態を維持する化粧料を製造することができる。

また、油性成分(A)が、油性成分(B)より多いことが必要であり、その比が2:1以上であることが必要である。また、50:1以上となると、表面に十分な極性がえられないことから、安定した乳化は得られない。

[0083] 請求項26の本発明は、油性成分(A)は、ジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、スクワラン、パラフィン、パルミチン酸イソプロピル、ミスチン酸ミスチル、ミスチン酸イソステアリル、トリエチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸の混合酸)グリセリル、ぶどう種子油、ローズヒップ油、ヒマワリ油、オリーブ油、アボガ

ド油、マカデミアナッツ油、メドホーム油、シア油、ホホバ油から選ばれた1種以上のものであり、

油性成分(B)は、ミツロウ(蜜蝋)、水素添加ホホバ油、キミルアルコール、バチルアルコール、コレステロール、ステアリン酸コレステリル、フィトステロール、トリミリスチン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリルから選ばれた1種以上のものであり、

油性成分(A)と上記油性成分(B)を組み合わせる用いる乳化状態の化粧料の製造方法である。

- [0084] 請求項26の本発明では、油性成分を油性成分(A)と油性成分(B)の2組に分け、それぞれの油性成分から1種以上を選択して組み合わせる用いる方法は、経験的に見出されたものであり、その効果を発揮する理由は十分解明されていない。
- [0085] 請求項27の本発明は、化粧料が、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはアルキレン(炭素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン界面活性剤のいずれも含まない乳化状態の化粧料の製造方法である。
- [0086] 請求項27の本発明では、化粧料が、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはアルキレン(炭素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン界面活性剤のいずれも含まない。このため、長期間安定する肌に馴染みがよい乳化物を得ることができ、実質的な界面活性能を有する界面活性剤を使用しなくてもよく、このため環境汚染の少ない、肌に馴染みのよい化粧料を製造することができる。また、実質的な界面活性能を有する界面活性剤を使用しないことで、耐水性がありしかも石鹸洗浄等の一般的な洗顔や入浴で落とすことが出来る安全性が高い化粧料を製造することができる。
- [0087] 請求項28の本発明は、化粧料において、多糖類がランダムな粒径に細分化された乳化状態の化粧料の製造方法である。
- [0088] 請求項28の本発明では、上記化粧料において、上記多糖類がランダムな粒径に細分化されたため、油性成分の乳化状態が安定した化粧料を製造することができる。

## 発明の効果

- [0089] 本発明は、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸

化チタンを有するため、化粧品中に広がっている多糖類に凝集力が生じないので、化粧品中で微粒子酸化チタンの高い乳化安定性が得られる。

本発明の化粧品は、高級アルコール、高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を含有し、多糖類はフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコース及び／又はラムノースを側鎖に含む多糖類が化粧品の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されているため、化粧品中に界面活性剤（実質的な界面活性性能を有する物質を含む）を添加しなくてもよく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれることができる。

[0090] さらに本発明において、特定の多糖類と融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上を使用し、熱安定性や経時安定性に優れた乳化状態を有する化粧品を得ることができる。このため、界面活性剤を使用しないでも、安定した乳化状態を保つことができると共に、感触も優れた化粧品を得ることができる。更に、界面活性剤等を添加しなくても、肌馴染みが良い化粧品を製造することができる。

また、本発明において特定の多糖類と融点が45℃以上の高級アルコール2種類以上を使用して、他の油性成分も配合することが可能となることから、化粧品に多種類含まれる被乳化油性成分の所要HLB値に関係なく、油脂成分を乳化させることが可能となるので、炭化水素系油性成分やシリコーン系油性成分の乳化も可能となる。このため、化粧品の製造において、多種類の被乳化成分に適合する乳化分散剤を選択する煩わしさや労力を最小限にすることが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0091] [図1]従来の化粧品を皮膚に塗ったときの油性成分の動きを示す模式図である。

[図2]本発明の多糖類の結合状態を示す顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0092] 本発明の化粧品は、表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタン、高級アルコール、その高級アルコールを除く油性成分及び特定の多糖類を含有し、その多糖類が化粧品の全量に対して0.01重量%～1重量%含有される化粧品である。

上記微粒子酸化チタンは、紫外線反射材として化粧品に配合されたものである。また、本発明の化粧品は、耐水性を上げるために界面活性剤を配合しないにもかかわらず、十分な耐水性を持ちながら、使用感に優れ、安定性にも優れて、しかも石鹸等での洗い流しが容易で製品安定性の高い紫外線防止をすることができる化粧品である。

[0093] また、本発明の化粧品は、通常の化粧品が有する油性成分としての被乳化成分である油性成分を1重量%~20重量%含有し、特定の多糖類を化粧料の全量に対して0.01重量%~1重量%含有し、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール、ドコサノールから選ばれた2種類以上の高級アルコールを全量に対して1重量%~20重量%含有している。被乳化成分である油性成分としては、シリコンオイル、炭化水素、フッ化炭化水素、ロウ、炭素数14未満のアルコール、脂肪酸エステル、有機酸エステル等があるが、それら化合物の誘電率の値が1~5(F/m)の範囲であり、無機性値/有機性値比が0~0.5(F/m)の範囲の化合物である場合の有機物が特に望ましい。

[0094] 本発明の対象となる紫外線防止化粧品としては、日焼け止めクリーム、日焼け止め乳液、化粧下地(メイクアップベース)、ファンデーション、コントロールカラー、コンシーラー、日中用美容液(クリーム、乳液)である。

[0095] 本発明で用いる高級アルコールは融点が45°C以上の高級アルコールで、具体的には直鎖飽和脂肪族アルコールのヘキサデカノール(セチルアルコール)(融点50°C)、オクタデカノール(ステアシルアルコール)(融点59°C)、エイコサノール、ドコサノール(ベヘニルアルコール)(融点72°C)、テトラコサノール(融点74°C)等であり、さらに植物抽出油脂を水素添加して得られたアルコールの水添ナタネ油アルコール(融点60~70°C)、水添ココナッツアルコール(融点50~65°C)、水添パーム油アルコール(融点50~65°C)等がある、これらの高級アルコールを1種あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

好ましくは、上記高級アルコールがヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上であり、各々が化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が化粧料の全量に対して0.8重量%~20重量%

、好ましくは、1重量%～15重量%含有させる。

[0096] 本発明における被乳化成分である油性成分としては、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、融点45℃未満のアルコール、多価アルコール、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、有機酸エステル、ロウ、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル、リン脂質等がある。好ましくは油性成分の中から特定の成分を油性成分(A)と油性成分(B)の2組に分け、油性成分として少なくともそれぞれの油性成分から1種以上を選択して組み合わせて用いられる。

[0097] 本発明で使用される油性成分(A)は、常温では、液体の油性成分であり、油性成分(B)は、常温では固体あるいはペースト状の油性成分である。本発明の化粧料は、体温より融点が高い高級アルコールを配合しているため、塗布時に重い感触となり、塗布後の閉塞感が高くなる。そこで浸透性やスムーズな塗布感触を得るため、常温で液体の油性成分(A)を配合する必要がある。

本発明の融点が45℃以上の高級アルコールと、油性成分(A)だけの組み合わせは、お互いの馴染みが悪く、塗布時も、油性成分(A)が肌の上で広がり浸透した後、滑りの悪い高級アルコールが重く引きずる感触となる上、閉塞感も改善されない。

[0098] そこに、本発明の常温で固体あるいはペースト状の含水性の油性成分(B)を配合すると、油性成分(A)と本発明の高級アルコール繋ぎ、相溶性を上げることができる。これにより、塗布時も全体として滑りが良くなり、滑らかな感触となる。そして、油性成分(B)の含水性により、閉塞感も緩和され、塗布後の感触も改善され、全体として使用感が向上する。油性成分(B)は、繋ぎの役割をする成分であり、油性成分(A)より少ない量でその効果を発揮することができる。油性成分(A)と、油性成分(B)の割合は、重量比で2:1～50:1の範囲で使用することができる。望ましくは、3:1～30:1の範囲で、更に望ましくは、5:1～10:1の範囲で使用する。

[0099] 油性成分(A)としては、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40℃未満)、液体ロウが挙げられ、油性成分(B)としては固体ロウ、2価の高級アルコール、環状アルコール及びその脂肪酸エステ

ル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C以上)、リン脂質が挙げられる。

具体的な脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ウンデシレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸(DHA)、12-ヒドロキシステアリン酸、イソステアリン酸等がある。

融点45°C未満のアルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、2-ヘキシルデカノール、イソステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール等がある。

[0100] 油性成分(A)のシリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、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、ジメチルシロキサン-メチル(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン)シロキサン共重合体などのようなポリエーテル変性オルガノポリシロキサン、ジメチルシロキサン-アルコキシ(炭素数4~12)メチルシロキサン共重合体、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などのような環状ジメチルポリシロキサン、フルオロメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体などのフッ素変性オルガノポリシロキサン、フルオロメチルシロキサン・ポリオキシエチレンメチルシロキサン共重合体やフルオロメチルメチルシロキサン・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンメチルシロキサン共重合体などのフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、末端に水酸基を導入したジメチルポリシロキサン変性物や側鎖に部分的に水酸基を導入したヒドロキシメチルシロキサン・ジメチルポリシロキサン共重合体等の末端あるいは側鎖変性オルガノポリシロキサン、側鎖にジアルキルアミノアルキル基を持つジメチルアミノブチルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン重合体などの変性アミノオルガノポリシロキサンがあげられる。特にジメチルポリシロキサン、トリメチルシロキサンが適している。

[0101] 油性成分(A)のフッ素化炭化水素としては、ポリパーフルオロエトキシメトキシジフルオロヒドロキシエチル、ポリパーフルオロエトキシメトキシジフルオロヒドロキシエチルPEGリン酸、ポリパーフルオロエトキシメトキシジフルオロヒドロキシメチルジステアラミ

ド、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタンがある。

[0102] 油性成分(A)の炭化水素としては、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン(炭素数16から炭素数40までのn-炭化水素単独あるいはそれらの混合物)、マイクロクリスタリンワックス(分子量450~1000のイソパラフィンと少量のn-パラフィン及びナフテン系炭化水素の混合物)、流動パラフィン、流動イソパラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、ワセリン等がある。好ましくは、スクワラン、パラフィンである。

[0103] 油性成分(A)の1価アルコールの脂肪酸エステルとしては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、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、2-エチルヘキサノ酸セチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソステアリル、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、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸-2-エチルヘキシル、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、オレイン酸ステアリル、オレイン酸オレイル等が挙げられる。中でもパルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸イソステアリルが好ましい。

[0104] 油性成分(A)の動植物油脂としては、植物由来の油脂と動物由来の油脂がある。植物由来の油脂には、乾性油、半乾性油、不乾性油及び常温で固型の植物脂があり、乾性油としてはサフラワー油、大豆油、月見草油、ぶどう種子油、ローズヒップ油、ククイナッツ油等、半乾性油としてはアルモンド油、ごま油、コムギ胚芽油、とうもろこし油、綿実油等、不乾性油としてはアボガド油、オリーブ油、ツバキ油、パーシク油、ひまし油、落花生油、ヘーゼルナッツ油、マカデミアナッツ油、メドフォーム油等、植物脂としてはカカオ脂、シア脂、木ロウ、ヤシ油、パーム油、パーム核油等がある。中でもぶどう種子油、ローズヒップ油、オリーブ油、アボガド油、マカデミアナッツ油、メドフォーム油、シア油が適している。

[0105] 動物由来の油脂としては、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、タートル油、豚脂、馬脂、ミンク

油、肝油、卵黄油等がある。

油性成分(A)のオキシカルボン酸エステルとしては、リンゴ酸イソステアリル、リンゴ酸ジイソステアリル、クエン酸トリエチル、乳酸セチル、乳酸ミスチル、コハク酸ジオクチル等が挙げられる。

油性成分(A)の多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C未満)としては、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸)グリセリル、トリカプリル酸グリセル、トリラウリン酸グリセル、イソステアリン酸コレステリル、トリイソパルミチン酸グリセル、トリオレイン酸グリセル、軟質ラノリン脂肪酸コレステリル、ジカプリル酸プロピレングリコール、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジノナン酸プロピレングリコール、ジ(カプリル酸・カプリン酸)プロピレングリコール、ジステアリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸プロピレングリコール、ジオレイン酸プロピレングリコール等が挙げられる。特にトリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸)グリセリルが適している。

油性成分(A)の液体ロウとしては、液状ラノリン、ホホバ油があり、中でもホホバ油が好ましい。

[0106] 油性成分(B)の固体ロウとしては、動物性ロウと植物性ロウがあり、動物性ロウにはミツロウ(蜜蝋)、鯨ロウ、ラノリン、硬質ラノリン、硬化ラノリン、還元ラノリン、精製ラノリンを含む)等があり、植物性ロウにはカルナウバロウ、キャンデリラロウ、水素添加ホホバ油等がある。中でもミツロウ(蜜蝋)が好ましい。

油性成分(B)の2価の高級アルコールとしては、キミルアルコール(モノパルミチルグリセリンエーテル)、バチルアルコール(モノステアリルグリセリンエーテル)がある。

[0107] 油性成分(B)の環状アルコールとしては、コレステロール(コレステリン)、ジヒドロコレステロール、フィトステロール(シトステロール)、カンペステロール、スチグマステロール等があり、中でもコレステロール(コレステリン)、フィトステロール(シトステロール)が好適である。

油性成分(B)の環状アルコールの脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸コレステリル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、イソステアリン酸コレステリル、コレステリル・ベヘニル・オクチルドデシルエステル、コレステリル・オクチルドデシルエステル

、オレイン酸・フィトステリルエステル、2-オクチル、ドデシルフィトステリルエステル、2-オクチルドデシル・ベヘニル・フィトステリルエステル等がある。中でもステアリン酸コレステリルが好適である。

[0108] 油性成分(B)の多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C以上)としては、トリパルミチン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、トリオキシステアリン酸グリセリル、トリウンデシル酸グリセリル、トリウンデシル酸グリセリル、トリラノリン脂肪酸グリセリル、トリミスチン酸グリセリル、(アジピン酸・2-エチルヘキサン酸・ステアリン酸)グリセルオリゴエステル、トリ(カプリル酸・カプリン酸・ミスチン酸・ステアリン酸)グリセリル、エリスリトール脂肪酸エステルのジペンタエリトリット脂肪酸エステル、ヘキサオキシステアリン酸ジペンタエリトリット等がある。特に(アジピン酸・2-エチルヘキサン酸・ステアリン酸)グリセルオリゴエステル、トリ(カプリル酸・カプリン酸・ミスチン酸・ステアリン酸)グリセリル、(ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸、ロジン酸の混合酸)ジペンタエリスリチル、12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチルが適している。

油性成分(B)のリン脂質としては、大豆リン脂質、卵黄レシチン等がある。

[0109] 本発明の高級アルコールは、本発明の多糖類と会合体(塊)を形成した後、油性成分に吸着し、水と隔離分散する。従って、高級アルコールが1種類であると、本発明の多糖類との会合体(塊)の大きさが均一になることから、この会合体(塊)が規則正しく整列し、液晶状態になる。このような結晶状態は経時と共に結晶化が進み、離水や離油が生じて、乳化状態が不安定になり好ましくない。

したがって高級アルコールと多糖類との会合体(塊)の大きさを不ぞろいにするにより結晶化を防止し安定化させることができることから、より不ぞろいにさせるために本発明の高級アルコールは少なくとも2種類を併用し、より好ましくは、3種類以上の多数の高級アルコールを併用した方がより安定化する。

[0110] また、本発明の高級アルコールは、多糖類との会合体(塊)を形成した後、油性成分に吸着し水と隔離分散させるため、配合する油性成分の種類や量により適正配合量は変化するが、最低でも高級アルコールは、化粧料の全量の1重量%以上の配合量が必要でありそれ以下では安定した乳化状態は得られない。また20重量%以上では効果は得られるものの、塗布後が蠟を塗ったような状態となり感触的に悪くなり、化

粧品としては実用的ではない。

- [0111] また、本発明の乳化において、配合する2種類以上の高級アルコールうち、1つの配合量が過剰になると、高級アルコールを1種類配合した場合と類似した状態となり、他の油と水との間で高級アルコールが規則正しい結晶化状態になり、経時と共に結晶化が進むことから離水を起こす。従って、各高級アルコールは、それぞれが少なくとも0.4重量%以上は添加する必要がある。2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲とすることが好ましい。即ち、添加された高級アルコールは、他の高級アルコールとの配合割合がそれぞれ5倍以内にすることが好ましい。
- [0112] 本発明の多糖類の種類については、その多糖類を単独で使用してもよく、あるいは、他の多糖類2種類以上組み合わせても良い。しかし、後述する式(化1)の多糖類を単独で、あるいは、後述する式(化1)の多糖類と他の多糖類との組み合わせが最も効率よく本発明の効果が得られる。また添加量は、最終化粧品製剤全量に対して0.01重量%～1重量%、望ましくは、0.02重量%～0.2重量% 更に望ましくは0.05重量%～0.08重量%添加する。0.01重量%以下では十分な効果は得られない。また1重量%以上では、効果は得られるものの、コストが上がり効率的ではない。
- [0113] 本発明において使用する高級アルコールは、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上である。その選ばれた2種以上の各々が化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が化粧料の全量に対して0.8重量%～20重量%含有されているように高級アルコールを使用する。この高級アルコールと本発明の多糖類と会合体(塊)を形成した後、その会合体が、他の油性成分に吸着し、水と隔離分散させた後、系内が本発明の高級アルコールの融点以下になることで油の分散状態が固定され、良好な乳化状態が得られると推測している。
- [0114] 実際、本発明の乳化方法における乳化状態は、別の油性成分の乳化方法における乳化状態とは、特に界面活性剤を使用しない三相乳化法とは、別の特殊な乳化状態であることが確認された。すなわち、例えば常温で液体であるスクワランと本発明の多糖類及び高級アルコールを2種類以上配合して乳化させた場合は、その乳化状態は

40°Cに於いて数ヶ月の長期間安定である。

しかし、本発明に使用する高級アルコールではない融点が高い(分子量が高い)テトラデカノール単独、あるいはドデカノールと組み合わせて、本発明の多糖類とスクワランを配合して乳化させた場合は、その乳化状態は50°Cに於いて数分で分離してしまう。また、本発明に使用する高級アルコールでない炭素数(C)24以上の高級アルコールを用いた乳化は、肌に適用した際に、よれて粕状の物が発生してしまい、化粧品としては不完全である。

[0115] また化粧品は各種成分を多く配合させるので、その配合成分の種類及び量によっては、本発明の高級アルコールを2種類以上配合した場合だけでは安定性が不十分な場合がある。特に表面活性を持つ粉体であるセラミド粉末、酸化亜鉛粉末、二酸化チタン粉末、マイカ粉末、あるいは析出易いアスコルビン酸リン酸マグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド等を配合した場合はその影響が大きい。その場合は、本発明の高級アルコールを2種以上配合するとともに、安定した乳化状態を得るために、極性の異なる油性成分を2種以上配合する。具体的には、油性成分の中で特定の成分を油性成分(A)と油性成分(B)の2組に分け、それぞれの油性成分から1種以上を選択して組み合わせて用いられる。油性成分(A)はシリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、融点45°C未満のアルコール、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C未満)、液体ロウから選ばれた1種以上である。油性成分(B)は、固体ロウ、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40°C以上)、リン脂質から選ばれた1種以上である。この油性成分(A)と油性成分(B)を組合せ、さらに、その配合比は重量比で1:1~50:1の範囲で配合すると乳化状態の安定性がより高まる。

[0116] 本発明の油性成分の中で特定の成分を油性成分(A)と油性成分(B)の2組に分け、それぞれの油性成分から1種以上を選択して組み合わせて用いる方法は、経験的に見出されたものであり、その効果を発揮する理由は十分解明されていないが、以下のように推測される。

極性が近い油性成分同士を組み合わせた場合は、油滴の中で油性成分が均一に

混合してしまい油滴全体の極性が低くなってしまう。さらに、融点が低く比較的極性が高い油性成分を配合することで油滴の表面を固化させず、油滴の表面の極性を保たれることで水との親和性が上がり、乳化成分の凝集・結晶化を防ぎ、安定化に寄与し、融点の高い化合物は油滴の大きさを小さくする作用があり、油滴の大きさをより不ぞろいにすると、油滴が不均一なほど乳化成分の凝集・結晶化を防ぎ安定化に寄与すると推測される。

[0117] 極性が異なる油性成分を組み合わせることは、乳化状態の安定性を増加させるものであり、化粧品に配合すると化粧料の乳化分散を不安定にさせるもの（表面活性を持つ粉体であるセラミド粉末、酸化亜鉛粉末、二酸化チタン粉末、マイカ粉末、あるいは析出易いアスコルビン酸リン酸マグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド等など）を化粧品に配合する時に使用すると、化粧料の乳化分散を安定的に維持させることができ、効果的であるが、このようなものを配合しない場合に極性がことなる油性成分を組み合わせることになんら制限を加える物ではない。

また、界面活性効果を有する有機物やレシチンおよびその水素添加物、リン脂質およびその化合物及び糖脂質およびその化合物、セラミドおよびその化合物を配合する必要はないが、例えば、保湿剤やエモリエント剤として配合してもなんら問題はない。

[0118] 本発明において使用される多糖類は、ナノ粒子としてフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類である。この多糖類は、親水性溶媒中でナノ粒子状の形態をとることができる。また、紫外線を反射させる成分として微粒子酸化チタンを配合する。

[0119] さらに、化粧品は各種成分を多く配合させるので、その配合成分の種類及び量によっては安定性が不十分な場合がある。特に表面活性を持つ粉体であるセラミド粉末、あるいは析出易いアスコルビン酸リン酸マグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド等を配合した場合はその影響が大きい。その場合、本発明の微粒子酸化チタン、高級アルコール、多糖類を配合させ、さらに第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テト

ラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸より選ばれるリン酸塩の1種以上を化粧料の全量に対して0.05重量%～5重量%配合することにより化粧料の安定性が改善される。

[0120] 本発明リン酸塩の作用機構は明らかではないが、次のように推測する。化粧料中にプラスにチャージする成分が存在すると、本発明で用いる多糖類との間で凝集作用が働き、乳化物が締まることにより固化や離水を生じる。その際にリン酸塩があると、本発明で用いる多糖類よりも先に化粧料中でプラスにチャージする成分と反応し、プラスのチャージを打ち消し、さらに全体的にマイナスにチャージさせる作用があると推測される。これにより本発明で用いる多糖類の分散状態は保たれ、化粧料はより安定になると推測される。

[0121] その構成成分にカルボキシル基を有するグルクロン酸を含む多糖類に対して最も反応性がない物質である含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物にて表面処理を行う必要がある。本発明表面処理を用いた酸化チタンは、化粧料中にてプラスにチャージしないため、化粧料中に広がっている多糖類に凝集力が生じないため高い安定性が得られる。

また、本発明の化粧料は、耐水性を上げるために界面活性剤を配合しない。そのため、界面活性剤を配合しなくても安定で肌なじみの良い乳化を得る必要がある。

[0122] 本発明は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類をランダムに細分化したナノ粒子をファンデルワールス力によって油性成分表面に付着させることで乳化を行なう三相乳化法を利用する。この乳化は界面活性剤(実質的な界面活性性能を有する物質を含む)を添加しなく、その油性成分等の被乳化成分の乳化安定性は長時間保たれるものであり乳化方法としては優れている。そしてさらに、融点が45℃以上の高級アルコールを2種類以上含有させることで、肌馴染みを良くするとともに安定性もさらに向上させた。

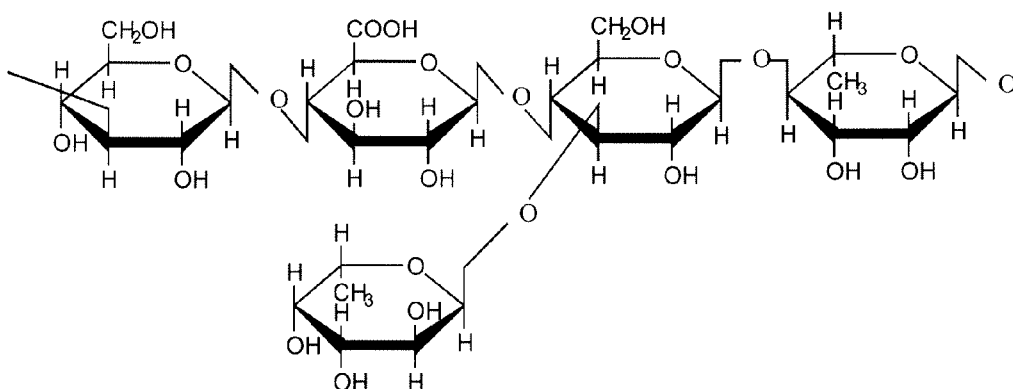
[0123] 本発明に使用する含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物が被覆した微粒子酸化

チタンは、微粒子状の酸化チタンの表面を含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物で反応処理し表面改質を行った酸化チタンである。例えば、四塩化チタン水溶液を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、熟成してルチル型の微小チタニアゾルを調製する。二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )と水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )を反応させて調製した水ガラス(アルカリーケイ酸)を無機酸、例えば硫酸と共に当該微小チタニアゾルに添加することにより、微小二酸化チタン表面にケイ酸を析出させて被覆を作り、水酸化ナトリウムでpHを中性〜弱アルカリ性に調製し、熟成させて無機酸、例えば硫酸でpHを中性にすることで含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物被覆微粒子酸化チタンの水スラリーが得られる。

[0124] 水ガラス(アルカリーケイ酸)の添加速度を適度に調整することで種々の含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物被覆二酸化チタンのスラリーが得られる。これを濾過、水洗、乾燥して粉体を得、さらに用途によってこの粉体を粉碎等の処理を行い、目的とする含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物被覆微粒子酸化チタンが得られる。

[0125] 本発明で用いる多糖類(以下「多糖類」とする)は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類である。例えば、下記式(化1)に示されるようなグルコース、グルクロン酸、ラムノースからなる繰返し構造の主鎖からなり、主鎖中の1つのグルコースに1つのフコースが分岐した構造からなっている多糖類(C)である。

[化1]



[0126] 上記式(化1)の多糖類は、例えばアルカリゲネスレータスB-16株細菌(FERM

BP-2015号)の産生物として得ることができる。アルカリゲネス レータスB-16株細菌は、通常の微生物培養方法で培養され、培養後、該培養液にアセトン、エタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒を入れると産出多糖類が不溶解物として析出する。析出物を分離して多糖類を得ることができる。

- [0127] 本発明の多糖類において、微生物は一般に2種以上の多糖類を産生することが多いが、本発明の効果を妨げるものでなければ、他種の多糖類が含まれていても差し支えない。例えば、アルカリゲネス レータスB-16株細菌の産出多糖類には少なくとも2種の多糖類が含まれていることが確かめられており、培養液から分離した多糖類の構成単糖比率はモル比でフコース:グルコース:グルクロン酸:ラムノース=1:(0.5~4):(0.5~2):(0.5~2)であるが、2種の多糖類を分離すると、一つは、前記一般式(化1)に示すようなグルコース、グルクロン酸、ラムノースからなる繰返し構造の主鎖中にある1つのグルコースに1つのフコースが分岐した構造を有する多糖類であり、他はフコースとマンノースを繰返し単位とする多糖類である。
- [0128] 前者は、本発明の多糖類であり、フコース:グルコース:グルクロン酸:ラムノースの単糖構成比は1:2:1:1であり、分子量は $10^6 \sim 10^9$ 程度の高分子成分である(1998年度日本農芸化学会大会要旨集、371頁参照)。後者は、フコースとマンノースが1:1の繰返し構造の多糖類であり、分子量が $10^3 \sim 10^7$ の低分子成分である(Y. Nohata, J. Azuma, R. Kurane, Carbohydrate Research 293, (1996)213~222参照)。この低分子成分は本発明の多糖類の範囲外であるが、本発明の安定化効果を妨げるようなことはなく、結果的に本発明に用いられることになっても差し支えない。この多糖類は、アルカシーラン(商品名、INCIname:Alcaligenes Polysaccharides、伯東(株)製)として市販されている。
- [0129] また、アルカリゲネス レータスB-16株細菌(FERM BP-2015号)の代わりに、スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011(FERM BP-08582)又はSPH-012(FERM BP-08579)を使用しても、本発明の多糖類を得ることができる。それ以外に、主鎖がグルクロン酸、グルコース、ラムノースで、側鎖がラムノースである、ウエランガム(CPケルコ社製)、ダイユータンガム(CPケルコ社製)等がある。
- [0130] 次に、本発明の化粧料の製造方法について説明する。

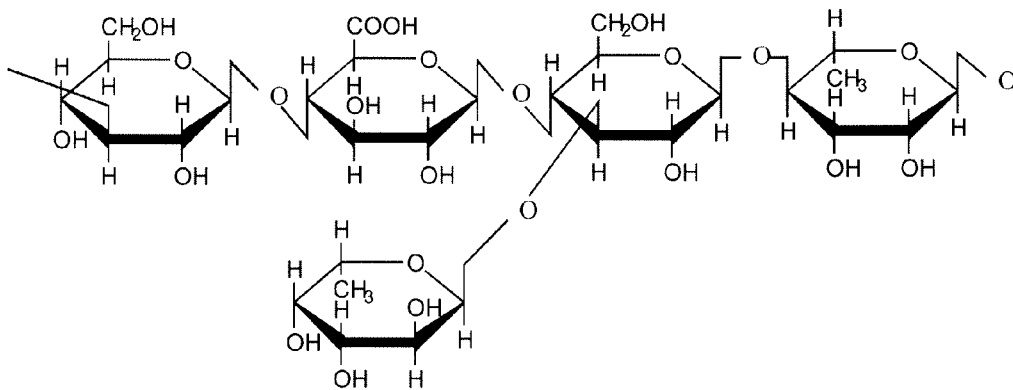
化粧料の製造方法は、まず、70℃以上の、水単独、親水性溶媒単独、または水と親水性溶媒の混合物に、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類を全量に対して0.01重量%～1重量%を溶解させる。この多糖類の具体的な1例を下記する。

- [0131] その際、強いシエアーをかける必要があり、ホモジナイザー（例えばTKホモミキサーMARK2（商品名、特殊機化工業株式会社製）あるいはデイスパーザー（例えば、TKホモデイスパーザー（商品名、特殊機化工業株式会社製））を使用して攪拌する。これにより、上記多糖類をランダムに細分化させることができる。また、本発明の上記多糖類の大きさがバラバラである方が、本発明の高級アルコールと付着した際の会合体（塊）の大きさもバラバラになることで結晶化しにくくなり、乳化がより安定になる。
- [0132] 次に、本発明の上記多糖類の水溶液に、高級アルコールのうち、少なくとも、化粧料の全量に対して化粧料の0.4重量%以上のヘキサデカノール、化粧料の全量に対して0.4重量%以上のオクタデカノール、化粧料の全量に対して0.4重量%以上のエイコサノール、化粧料の全量に対して0.4重量%以上のドコサノールから選ばれた2種類以上の高級アルコールを、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有させ、同時に、油性成分を化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有した混合物を添加し、溶解させて、70℃以上で乳化させ、更に、乳化攪拌したまま40℃まで冷却させる。
- なお、この高級アルコールと油性成分を添加するとき、二酸化チタン等の乳化しにくい成分を含有する場合は、極性高低が異なる区分の油性成分と区分Bの油性成分を組み合わせて使用する。
- [0133] この乳化の方法において、ホモジナイザーと称される通常の乳化装置を用いることが出来る。その際、70℃以上に加熱した本発明の特定の多糖類の溶液をホモジナイザーにより攪拌している状態のところに、70℃以上に加熱した被乳化成分である本発明の高級アルコールや油性成分、必要な場合は、乳化補助成分を添加し乳化させる。装置、液量により異なるが、10分～60分攪拌した後、攪拌をそのまま続けた状態で、冷却を開始する。冷却時間は装置、液量により異なるが、10分～60分かき常

温にする。この方法にて、本発明の乳化状態の化粧料を得ることができる。

[0134] 本発明に使用する多糖類は、上記のように、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類であることが本発明を効率よく行うためには重要であるが、例えば、少なくともフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースを構成単糖として含む多糖類であり、好ましくは下記式(化1)に示されるようなグルコース、グルクロン酸、ラムノースからなる繰返し構造の主鎖からなり、主鎖中の1つのグルコースに1つのフコースが分岐した構造からなっている多糖類(C)である。

[0135] [化1]



[0136] 上記式(化1)の多糖類は、例えばアルカリゲネス レータスB-16株細菌(FERM BP-2015号)の産生物として得ることができる。アルカリゲネス レータスB-16株細菌は、通常の微生物培養方法で培養され、培養後、該培養液にアセトン、エタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒を入れると産出多糖類が不溶解物として析出する。析出物を分離して多糖類を得ることができる。

[0137] 一般式(化1)で表される多糖類と本発明の高級アルコールを使用すると、より安定した化粧料を得ることができる。上記一般式(化1)で表される多糖類の水素基と、上記の特定の高級アルコールの水酸基が水素結合により吸着することにより、多糖類と特定の高級アルコールの会合体(塊)が形成する。本発明の乳化をより安定化させるためには、この多糖類と特定の高級アルコール会合体(塊)の大きさや分極がよりバラバラであるのが望ましい。

- [0138] 本発明の多糖類は水中にて網目を形成しているが、1ユニットの多糖類が紐状に伸びて絡んでいるのではなく、図2に示したように、1ユニットが球状になっており、それが水素結合にて数珠状に連なり紐状となりさらに、絡み合い網目を形成している。したがって、まずホモジナイザー等で強いせん断力を与え、水素結合を物理的に切り、紐状断片や、球状の1ユニットにする必要がある。
- [0139] このバラバラの大きさの多糖類と特定の上記高級アルコールを高温時で混合すると、高級アルコール同士が水酸基の水素結合により会合し、次に多糖類の水素基と高級アルコールの水酸基が水素結合により会合し、高級アルコールと多糖類の乳化状態が形成する。次にその状態で徐々に冷却していく工程において、乳化溶液の温度が高級アルコールの融点以下になったときに、固化し、会合体(塊)を形成する、そして、溶液中の他の油性成分と接触し、さらに他の油性成分との集合体となる。この集合体を乳化攪拌により水および親水性溶媒と巻き込み、分散した状態で、乳化攪拌しつづけることを維持しながら40°C以下まで冷却することで、本発明の高級アルコールが融点以下になり、固化し、その乳化状態が固定されることで本発明の化粧料を製造することができる。
- 本発明の化粧料はこのように油性成分と水が特殊に分散した状態であるため、肌になじみのよい乳化状態の化粧料を得ることができる。
- [0140] また、本発明の乳化をさらに安定化させるために、親水性成分を添加しても良い。アミノ酸、糖およびその誘導体、(POEメチルグルコシド)、親水性ポリマー、低分子多価アルコール等である。水相を多成分の混合系にすることにより、水相も不均一にすることができる。これにより乳化物の結晶化を水相からも防止することができる。
- アミノ酸としては、アスパラギン、アスパラギン酸、アラニン、アルギニン、イソロイシン、オルチニン、グルタミン、グリシン、グルタミン酸及びその誘導体並びにそれらの塩、システイン、シスチン、シトルリン、スレオニン、セリン、チロシン、トリプトファン、テアニン、バリン、ヒスチジン、ヒドロキシリジン、ヒドロキシプロリン、ピロリドンカルボン酸及びその塩等が上げられる。
- [0141] 糖およびその誘導体としては、ハチミツ、エリスリトール、マルトース、マルチトール、キシリトール、キシロース、ペンタエリスリトール、フルクトース、デキストリン及びその誘導

体、マンニトール、ソルビトール、イノシトール、トレハロース、ブドウ糖、POEメチルグルコシド、加水分解水添デンプン、グルコシドトレハロース等がある。

親水性ポリマーは、例えば、キサンタンガム、アラビアゴム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、フコイダン、クインシードガム、トラントガム、ローカストビーンガム、ガラクトマンナン、カードラン、ジェランガム、フコゲル、カゼイン、ゼラチン、デンプン、コラーゲンなどの天然高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、セルロース結晶体、デンプン・アクリル酸ナトリウムクラフト重合体、疎水化ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの半合成高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシドなどの合成高分子などであり、ベントナイト、ラポナイト、ヘクトライトなどの無機鉱物などを併用することもある。

[0142] 低分子多価アルコールとしては、エタノール、1, 3-ブチレングリコール、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ブタノール、プロパノール、ペンタンジオール、オクタンジオール、1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル等が挙げられる。

[0143] 本発明の表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物が被覆した微粒子酸化チタンを配合したO/Wタイプの乳化状態の化粧品においてその製造方法は特に限定される物ではないが例えば以下の方法を用いる。

化粧品の製造方法は、まず、70℃以上の水単独、親水性溶媒単独、または水と親水性溶媒の混合物に被乳化成分と本発明多糖類である少なくともグルクロン酸を構成単糖とし、フコース及び／又はラムノースを側鎖に含む多糖類を全量に対して0.01～1重量%を溶解させる。その際、強いシェアーをかける必要があり、ホモジナイザー(例えば、TKホモミクサーMARK2(商品名、特殊機化工業株式会社製)あるいはデイスパーザー(商品名、特殊機化工業株式会社製))を使用する。

[0144] 溶解時間は装置、液量により異なるが、10分～60分程度である。次に本発明に使

用する含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物が5重量%～30重量%被覆した微粒子酸化チタンを予め多価アルコール、例えば、グリセリン、1, 3ブタンジオール、1, 2ペンタンジオール、オクタンジオール、1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテルに分散させ70℃に加温したものを多糖類溶解液に添加し攪拌する。

この攪拌には、ホモジナイザーと称される通常の乳化装置を用いることができ、攪拌時間は装置、液量により異なるが、10分～20分程度である。そして更に、70℃以上に加熱した状態のところに、70℃以上に加熱した油性基剤を添加し乳化させる。乳化時間は装置、液量により異なるが、10分～60分攪拌した後、攪拌をそのまま続けた状態で、冷却を開始する。冷却時間は装置、液量により異なるが、10分～60分かき常温にする。

[0145] この方法にて、本発明の含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物が被覆した微粒子酸化チタンが均一に分散した乳化状態の化粧品を得ることができる。本発明の含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物が被覆した微粒子酸化チタンの配合量としては、化粧料の全量に対して1重量%～30重量%であり、望ましくは3重量%～20重量%、更に望ましくは5重量%～15重量%である。1重量%以下では十分な紫外線防止効果は得られない。また30重量%以上では、紫外線防止効果は得られるが、塗布後に白浮きしてしまい、化粧品としての美観を損なうので実用に耐えられるものではない。油性基剤の配合量は0.5重量%～30重量%であり、望ましくは1重量%～20重量%、更に望ましくは5重量%～15重量%である。0.5重量%以下では、十分な耐水性が得られない。また30重量%以上では、耐水性は得られる物の塗布後のべたつきが生じてしまい、化粧品としての感触を損なうので実用に耐えられるものではない。

[0146] また、化粧品は各種成分を多く配合させるので、その配合成分の種類及び量によっては、本発明の多糖類と高級アルコールを2種類以上配合した場合だけでは安定性が不十分な場合がある。特に表面活性を持つ粉体であるセラミド粉末、酸化亜鉛粉末、マイカ粉末、あるいは析出易いアスコルビン酸リン酸マグネシウム塩、アスコルビン酸グルコシド等を配合した場合はその影響が大きい。その場合は、本発明の多糖類と高級アルコールを2種以上配合するとともに、安定した乳化状態を得るために、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピ

ロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸より選ばれるリン酸塩を1種類以上を化粧料の全量に対して0.1重量%~5重量%配合させる。

[0147] 配合方法としては、本発明と多糖類を溶解する際に添加し、本発明の多糖類と同時に溶解させる。これにより、後から添加した化粧料にプラスにチャージする成分は、本発明多糖類と反応する前に、リン酸塩(イオン)、クエン酸塩(イオン)、ホスホン酸化合物(イオン)、酢酸化合物(イオン)がいち早く反応、中和、見かけのチャージをマイナスするため、化粧料を安定化させることが可能となる。

[0148] また、本発明の乳化をさらに安定化させるために、親水性成分を添加しても良い。アミノ酸、糖およびその誘導体、(POEメチルグルコシド)、親水性ポリマー、低分子多価アルコール等である。

アミノ酸としては、アスパラギン、アスパラギン酸、アラニン、アルギニン、イソロイシン、オルチニン、グルタミン、グリシン、グルタミン酸及びその誘導体並びにそれらの塩、システイン、シスチン、シトルリン、スレオニン、セリン、チロシン、トリプトファン、テアニン、バリン、ヒスチジン、ヒドロキシリジン、ヒドロキシプロリン、ピロリドンカルボン酸及びその塩等が上げられる。糖およびその誘導体、ハチミツ、エリスリトール、マルトース、マルチトール、キシリトール、キシロース、ペンタエリスリトール、フルクトース、デキストリン及びその誘導体、マンニトール、ソルビトール、イノシトール、トレハロース、ブドウ糖、POEメチルグルコシド、加水分解水添デンプン、グルコシドトレハロース等がある。

[0149] 親水性ポリマーとしては、例えばキサントガム、アラビアゴム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、フコイダン、クインシードガム、トラントガム、ローカストビーンガム、ガラクトマンナン、カードラン、ジェランガム、フコゲル、カゼイン、ゼラチン、デンプン、コラーゲンなどの天然高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギ

ン酸プロピレングリコールエステル、セルロース結晶体、デンプン・アクリル酸ナトリウムクラフト重合体、疎水化ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの半合成高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシドなどの合成高分子などであり、ベントナイト、ラポナイト、ヘクトライトなどの無機鉱物などを併用することもある。低分子多価アルコールとしては、エタノール、1,3-ブチレングリコール、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ブタノール、プロパノール、ペンタンジオール、オクタンジオール、1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル等が上げられる。

[0150] 本発明の化粧料は、その使用目的により種々のものがあり、従って必要によりさらに、薬品類、医薬部外品類、化粧品類などに配合される成分である精製水、温泉水、深層水、増粘剤、色素、保湿剤、収れん剤、美白剤、紫外線防止剤、抗炎症(消炎)剤、皮膚(細胞)賦活化剤、抗菌剤、経皮吸収促進剤、清涼剤、酸化防止剤、防腐剤、キレート剤、褪色防止剤、緩衝剤などが任意に加えられる。本発明は、その目的とする効果を妨げない範囲でこれら各種添加剤の配合することを制限するものではない。

[0151] 本発明の化粧料は、本発明の効果を損なわない範囲内で、外用剤の他、内服剤、注射剤等、種々の形態の化粧料とすることができるが、通常は、医薬品、医薬部外品、化粧品等の外用剤として用いることが好ましい。化粧料の形態(剤型)については、特に制限されず、溶液状、ペースト状、ゲル状、固体状、粉末状等任意の剤型をとることができる。また、本発明のサンレス日焼け用化粧料は、オイル、ローション、クリーム、乳液、ゲル、シャンプー、ヘアリンス本発明の化粧料は、本発明の効果を損なわない範囲内で、ヘアコンディショナー、エナメル、ファンデーション、リップスティック、おしろい、パック、軟膏、錠剤、注射液、顆粒、カプセル、パウダー、歯磨、石鹸、エアゾル、クレンジングフォーム等に用いることができる。

## 実施例

[0152] 以下に実施例をあげて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制約されるものではない。

(本発明で用いる高級アルコールを除く油性成分)

(本発明で用いる油性成分(A))

- ・ジメチルポリシロキサン(A-1) (粘度50mPa・s、25°C) (信越化学工業(株)製)
- ・スクワラン(A-2) (「クラレスクワランN」(商品名);クラレ(株)製)
- ・ぶどう種子油(A-3) (「グレープシード油」(商品名);日光ケミカルズ(株))
- ・オリーブ油(A-4) (「クロピュアOL」(商品名);クローダジャパン(株)製)
- ・流動パラフィン(A-5) (「ミネラルオイル」(商品名);ビーアンドオー研究所製)
- ・トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6) (「NIKKOL Trifat S-308」(商品名);日光ケミカルズ(株)製)
- ・トリ(カプリル酸、カプリン酸)グリセリル(A-7) (「NIKKOL トリエスター F-810」(商品名);日光ケミカルズ(株)製)
- ・ミスチン酸イソステアリル(A-8) (「コスモール812」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・ホホバ油(ホホバオイル)(A-9) (「ホホバオイル」(商品名);ビーアンドオー研究所製)

(本発明で用いる「油性成分(B)」)

- ・キミルアルコール(B-1) (「NIKKOL キミルアルコール100」(商品名);日光ケミカルズ(株)製)
- ・バチルアルコール(B-2) (「NIKKOL バチルアルコール100」(商品名);日光ケミカルズ(株)製)
- ・ヒドロキシステアリン酸コレステリル(B-3) (「サラコスHS」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・ラウロイルグルタミン酸ジ(コレステリル・ベヘニル・オクチルドデシル)(B-4) (「エルデュウCL-301」(商品名);味の素(株)製)
- ・ラウロイルグルタミン酸ジ(コレステリル・オクチルドデシル)(DB-5) (「エルデュウCL-202」(商品名);味の素(株)製)

- ・オレイン酸フィトステリル(B-6) (「サラコスPO」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチル・ドデシルフィトステリル) (B-7) (「エルデュウCL-203」(商品名);味の素(株)製)
- ・ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチルドデシル・ベヘニル・フィトステリル) (B-8) (「エルデュウCL-304」(商品名);味の素(株)製)
- ・高級脂肪酸(ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸、ロジン酸の混合酸)ジペンタエリスリチル(B-9) (「コスモール168AR」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(B-10) (「コスモール168M」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・(アジピン酸・2-エチルヘキサン酸・ステアリン酸)グリセリルオリゴエステル(B-11) (「ノムコートLAH」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・トリ(カプリル酸、カプリン酸、ミスチン酸、ステアリン酸)グリセリル(B-12) (「サラコス334」(商品名);日清オイリオグループ(株)製)
- ・ミツロウ(蜜蝋) (B-13) (「ゴールドエンブランドミツロウ」(商品名);三木化成(株)製)

[0153] (多糖類)

(1) 多糖類(C-1): アルカリゲネス レータスB-16株細菌の産出多糖類(粗製品)  
グルコース(和光純薬工業(株)製、試薬)40.0g、リン酸水素二カリウム(和光純薬工業(株)製、試薬)4.0g、リン酸二水素カリウム(和光純薬工業(株)製、試薬)2.0g、塩化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、試薬)0.1g、硫酸マグネシウム(和光純薬工業(株)製、試薬)0.2g、硝酸カリウム(和光純薬工業(株)製、試薬)1.0g、イーストエキストラクト(オキシイド(OXOID)社製)1.5gをイオン交換水に溶解し、水酸化ナトリウムあるいは硫酸を用いpH6.5に調整し、全量を1リットルとした。この水溶液150mLを500mLの三角フラスコに取り、オートクレーブにより加熱滅菌(121°C、15分間)した後、室温まで戻し、アルカリゲネスレータスB-16株(FERM BP-2015号)を1白金耳接種し、30°Cにて6日間振とう培養(180rpm)した。培養終了後、培養物に約3倍容量のイソプロピルアルコールを加えて攪拌混合し、析出した凝集物を濾過、回収、減圧下にて乾燥してアルカリゲネス レータスB-16株細菌の産出多糖類

(C-1)を得た。この多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースをモル比1:2:1:1で構成される多糖類を主成分とし、この他フコースとマンノースをモル比1:1で構成される多糖類を含み、その存在比は7:1(重量比)である。尚、構成単糖類は、多糖類を硫酸で加水分解した後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。

[0154] (2)多糖類(C-2):上記多糖類(C-1)の精製品

上記多糖類(C-1)の0.5重量%水溶液を調製し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを12とした。この水溶液をイオン交換樹脂「ダイヤイオンHPA-75(OH<sup>-</sup>) (商品名)」(日本錬水(株)製)のカラムを用いて8Ru以下で処理し、さらに濾過助剤「ラジオリイトRL700」と5 $\mu$ mメンブランフィルターで濾過し、タンパク質、核酸、微生物類を除去した。濾液を希塩酸にてpHを7にしてから減圧濃縮し、アセトンを投入して多糖類を沈澱させ、さらに10倍量のアセトンで洗浄し、フコース:グルコース:グルクロン酸:ラムノース=1:2:1:1で構成され、分子量が5,000万の多糖類(C-2)を得た。

[0155] (3)多糖類(C-3):アルカシーラン(商品名、INCIname:Alcaligenes Polysaccharides;伯東(株)製)

(4)多糖類(C-4):スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011株細菌の産出多糖類(粗製品)。

丸菱エンジニアリング(株)製の90Lの発酵槽に下記組成の培地50Lを入れ、滅菌後、スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011(FERM BP-08582)を摂取し、培養を行った。発酵槽の攪拌羽にはタービン攪拌羽根を用いて、700rpm~800rpmの範囲で攪拌し、通気量は1vvm~2vvmの範囲とした。pHは6.5 $\pm$ 0.4の範囲となるようにNaOHの1N水溶液を使用してコントロールした。また、培養温度は30 $^{\circ}$ C $\pm$ 0.2でコントロールを行った。培養は6日間行った。培養終了後、培養物に約3倍容量のイソプロピルアルコールを加えて攪拌混合し、析出した凝集物を濾過、回収、減圧下にて乾燥してスフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011細菌の産出多糖類(C-4)を得た。多糖類(C-4)はフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースをモル比1:2:1:1で構成される多糖類を主成分とし、この他ラムノースとマンノースをモル比2:1で構成される多糖類を含む。構成単糖類は、多糖類を硫酸で加水分解した

後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した。

- [0156] (5) 多糖類 (C-5) : スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-012株細菌の産出多糖類 (粗製品)。

スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-012 (FERM BP-08579) を用いて、多糖類 (C-4) と同様に培養を行ない、多糖類 (C-5) を得た。多糖類 (C-5) はフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースをモル比1:2:1:1で構成される多糖類を主成分とし、この他フコースとマンノースをモル比1:1で構成される多糖類を含む多糖類である。

- [0157] (6) 多糖類 (C-6) : スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011株細菌の産出多糖類 (精製品)。

多糖類 (C-4) の0.5重量%水溶液に水酸化ナトリウムを0.02重量%濃度になるように添加し、一晚攪拌を行って多糖類を分散させた。更に121℃、10分間の条件で加熱して溶解させた。次に遠心分離 (40,000G, 40分) にて除菌を行った。菌体除去の確認は上清の透明度で判断した。次に前記メンブレンフィルターシステムにて濾過を行い、濾過残渣を得た。この濾過残渣に再度、体積として約100倍量の純水を足し、攪拌した後、再濾過をおこなった。この操作を5回繰り返し水不溶成分の脱塩を行なった。メンブレンフィルターシステムによりある程度脱水したゲル状の水不溶成分をそのまま常温減圧乾燥し、スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011株細菌の産出多糖類 (C-6) (精製品) を得た。

- [0158] (7) 多糖類 (C-7) : スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-012株細菌の産出多糖類 (精製品)。

スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-011株細菌に代えてスフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-012株細菌を用いて、多糖類 (C-6) と同様に多糖類 (C-5) 中の産生多糖類の分離を行い、スフィンゴモナス・トゥルーペリSPH-012株細菌の産出多糖類 (C-7) を得た。

- [0159] 上記多糖類を生成する培地の組成 (100mLの組成) は、次の通りである。

グルコース (和光純薬工業(株)製) 4.00g

リン酸水素二カリウム (和光純薬工業(株)製) 0.40g

リン酸二水素カリウム(和光純薬工業(株)製)0.20g

塩化ナトリウム (和光純薬工業(株)製)0.01g

硫酸マグネシウム (和光純薬工業(株)製)0.02g

硝酸カリウム (和光純薬工業(株)製)0.10g

イーストエキストラクト Hy-Yeast 412 (シグマ社製)0.15g

[0160] 6. 多糖類(C-8):キサンタンガム(KELTROL(商品名);CPケルコ社製)

(本発明高級アルコール)

・ヘキサデカノール(D-1) [「ハイノール16SS(ヘキサデカノール99%以上、融点49-53°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・オクタデカノール(D-2) [「ハイノール18SS(オクタデカノール99%以上、融点55-60°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・エイコサノール(D-3) [「ハイノール20SS(エイコサノール95%以上、融点60-65°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・ドコサノール(D-4) [「ハイノール22S(ドコサノール97%以上、融点67-73°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・セトステアリルアルコール(D-5) [「セトステアリルアルコール(ヘキサデカノール50%、オクタデカノール50%、融点54-56°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・ベヘニルアルコール(D-6) [「ベヘニルアルコール65(ドコサノール65~70%、エイコサノール10~20%、オクタデカノール10~20%、融点65-73°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

・水素添加ナタネ油アルコール(D-7) [「アルコールNo. 20-B(オクタデカノール40%、ドコサノール50%、融点60-70°C)」(商品名);高級アルコール工業(株)製]

[0161] (酸化チタン)

(1)チタニアゾル(E-0):四塩化チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 200g/l)を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、その後熟成してルチル型の微小チタニアゾル(E-0)を得た。

[0162] (2)酸化チタン(E-1):二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$  320g/l)と水酸化ナトリウムNaOH 480g/Lを混合し反応させて水ガラス( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )を調製した。この水ガラス水溶液:220mL( $\text{SiO}_2$ 換算で180g/L)を硫酸と共に、微小チタニアゾル分散液(B-0)1000mLに添加し、二酸化チタン表面にケイ酸を析出、被覆させた。次いで2Nの水酸化ナトリウム水溶液を約1mL/分の速度で60分間添加してpHを8とした。その後、硫酸でpHを7に調整し、攪拌しながら60分間熟成し、含水ケイ酸被覆二酸化チタンスラリーを得た。次にこのスラリーを濾過、水洗、乾燥して粉体を得た。衝撃式粉砕機を使用してこの粉体を20秒間粉砕し、酸化チタン(E-1)を得た。粉砕後の被覆粉体粒径は0.05  $\mu\text{m}$ ~3  $\mu\text{m}$ の間に分布し、平均粒径は0.5  $\mu\text{m}$ であった。

[0163] (3)酸化チタン(E-2):MT-150W(商品名)(メタリン酸ナトリウム被覆酸化チタン;テイカ(株)製)

(4)酸化チタン(E-3):MT-01(商品名)(水酸化アルミニウム、ステアリン酸被覆酸化チタン;テイカ(株)製)

(5)酸化チタン(E-4):MT-100AQ(商品名)(水酸化アルミニウム、含水ケイ酸、アルギン酸ナトリウム被覆酸化チタン;テイカ(株)製)

(6)酸化チタン(E-5):MT-100SA(商品名)(水酸化アルミニウム、含水ケイ酸被覆酸化チタン;テイカ(株)製)

・酸化チタン(E-6):MT-02(商品名)メチルヒドロジエンポリシロキサン被覆酸化チタン;テイカ(株)製)

[0164] (無機塩)

(1)第三リン酸カリウム(F-1)(試薬;太平化学産業(株)製)

(2)第三リン酸ナトリウム(F-2)(試薬;太平化学産業(株)製)

(3)メタリン酸カリウム(F-3)(試薬;太平化学産業(株)製)

(4)メタリン酸ナトリウム(F-4)(試薬;太平化学産業(株)製)

(5)ピロリン酸ナトリウム(F-5)(試薬;太平化学産業(株)製)

(6)トリポリリン酸ナトリウム(F-6)(試薬;太平化学産業(株)製)

(7)テトラポリリン酸ナトリウム(F-7)(試薬;太平化学産業(株)製)

(8)ペンタポリリン酸ナトリウム(F-8)(試薬;太平化学産業(株)製)

- (9)ピロリン酸カリウム(F-9) (試薬; 太平化学産業(株)製)  
 (10)トリポリリン酸カリウム(F-10) (試薬; 太平化学産業(株)製)  
 (11)テトラポリリン酸カリウム(F-11) (試薬; 太平化学産業(株)製)  
 (12)ペンタポリリン酸カリウム(F-12) (試薬; 太平化学産業(株)製)  
 (13)クエン酸ナトリウム(F-13) (試薬; 関東化学(株)製)  
 (14)クエン酸カリウム(F-14) (試薬; 関東化学(株)製)  
 (15)ヒドロキシエタンジホスホン酸(F-15) (試薬; キレスト(株)製)  
 (16)ジエチレントリアミン5酢酸(F-16) (試薬; キレスト(株)製)

[0165] 本発明の実施例1であるサンスクリーン1-1の組成を表1に示す。

[表1]

区分	成分 (商品名、メーカー)	重量%
a	濃グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学工業(株))	5.00
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.30
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.00
	含水ケイ酸被覆二酸化チタン (E-1)	7.00
b	セトステアリルアルコール (D-5)	4.00
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.00
	ミリスチン酸イソステアリル (A-8)	1.00
	スクワラン (A-2)	8.00
	オリーブ油 (A-4)	3.00
	ミネラルオイル (A-5)	1.00
	トリエチルヘキサノイントリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-6)	2.00
c	多糖類 (C-1)	0.06
	精製水	残量

- [0166] 1. 区分cの多糖類(C-1)を80°Cまで加温し、ディスパーザを用いて精製水に前分散させ多糖類(C-1)水分散液とした。  
 2. 区分bの各成分を計量し、均一混合80°Cにて加温溶解して混合液1とした。  
 3. 区分aの各成分を計量し、80°Cにて加温溶解して混合液2とした。  
 4. 多糖類(C-1)水分散液に混合液2を添加し、ホモジナイザーorホモキサー8000回転を行いながら、混合液1を徐々に添加した。添加後10分間攪拌を行い、攪拌しながら室温まで冷却してサンスクリーン1-1(実施例1)を得た。

[0167] (実施例2:サンスクリーン1-2)~(実施例7:サンスクリーン1-7)と(比較例1:サ

ンスクリーン1-8)～(比較例8:サンスクリーン1-14)を以下にしめす。

(実施例2:サンスクリーン1-2)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-2)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-2(実施例2)を得た。

(実施例3:サンスクリーン1-3)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-3)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-3(実施例3)を得た。

(実施例4:サンスクリーン1-4)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-4)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-4(実施例4)を得た。

(実施例5:サンスクリーン1-5)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-5)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-5(実施例5)を得た。

(実施例6:サンスクリーン1-6)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-6)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-6(実施例6)を得た。

(実施例7:サンスクリーン1-7)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量の多糖類(C-7)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-7(実施例7)を得た。

[0168] (比較例1:サンスクリーン1-8)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を同量のキサントガム(C-8)(ケルトロール(商品名);CPケルコ社製)に置き換え、更にショ糖ミスチン酸エステル(M-160(商品名);第一工業製薬(株)製)1重量%を区分aに添加して調製し、サンスクリーン1-8(比較例1)を得た。

[0169] (比較例2:サンスクリーン1-9)

実施例1のc区分の多糖類(C-1)を、同量のヒドロキシメチルセルロース(メローズSH9000(商品名);信越化学工業(株)製)に置き換え、更にショ糖ミスチン酸エステル(M-160(商品名);第一工業製薬(株)製)1重量%を区分aに添加して調製

し、サンスクリーン1-9(比較例2)を得た。

[0170] (比較例3:サンスクリーン1-10)

実施例3のa区分の酸化チタン(E-1)を同量の酸化チタン(E-2)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-10(比較例3)を得た。

(比較例4:サンスクリーン1-11)

実施例3のa区分の酸化チタン(E-1)を同量の酸化チタン(E-3)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-11(比較例4)を得た。

(比較例5:サンスクリーン1-12)

実施例3のa区分の酸化チタン(E-1)を同量の酸化チタン(E-4)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-12(比較例5)を得た。

(比較例6:サンスクリーン1-13)

実施例3のa区分の酸化チタン(E-1)を同量の酸化チタン(E-5)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-13(比較例6)を得た。

(比較例7:サンスクリーン1-14)

実施例3のa区分の酸化チタン(E-1)を同量の酸化チタン(E-6)に置き換えて調製し、サンスクリーン1-14(比較例7)を得た。

(比較例8:サンスクリーン1-15)

実施例3のa区分に、ショ糖ミスチン酸エステル(M-160(商品名);第一工業製薬(株)製)1g/100mlを加えて調製し、サンスクリーン1-15(比較例8)を得た。

[0171] (実施例8:サンスクリーン2-1)

サンスクリーン2-1の組成を表2に示す。

[表2]

区分	成分 (商品名、メーカー)	重量%
a	濃グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学工業(株))	5.00
	メチルパラベン (メッキンスM、上野製薬)	0.15
	含水ケイ酸被覆二酸化チタン (E-1)	7.00
b	ベヘニルアルコール (D-6)	4.00
	ジメチルポリシロキサン (A-1) 本文では商品名なし	2.00
	ミリスチン酸イソステアリル (A-8)	1.00
	スクワラン (A-2)	6.00
	オリーブ油 (A-4)	3.00
c	多糖類 (C-3)	0.06
	精製水	残量
	第三リン酸カリウム (F-1)	0.20
d	L-アスコルビン酸グルコシド (AS-G、林原化学研究所)	2.00
	L-アルギニン (関東化学)	0.70
	水	8.50

- [0172] 1. 区分cの多糖類(C-3)を80°Cまで加温し、ディスパーザを用いて精製水に前分散させ多糖類(C-3)水分散液とした。
2. 区分bの各成分を計量し、均一混合80°Cにて加温溶解して混合液1とした。
3. 区分aの各成分を計量し、80°Cにて加温溶解して混合液2とした。
4. 多糖類(C-3)水分散液に混合液2を添加し、ホモジナイザーorホモミキサー8000回転を行いながら、混合液1を徐々に添加した。添加後10分間攪拌を行い、室温まで冷却した。
5. 冷却後、区分dの各成分を添加、攪拌混合してサンスクリーン2-1(実施例8)を得た。

- [0173] (実施例9:サンスクリーン2-2)～(実施例19:サンスクリーン2-12)と(比較例9:サンスクリーン2-13)～(比較例10:サンスクリーン2-14)を以下に示す。

(実施例9:サンスクリーン2-2)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-2)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-2(実施例9)を得た。

(実施例10:サンスクリーン2-3)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-3)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-3(実施例10)を得た。

(実施例11:サンスクリーン2-4)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-4)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-4(実施例11)を得た。

(実施例12:サンスクリーン2-5)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-5)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-5(実施例12)を得た。

(実施例13:サンスクリーン2-6)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-6)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-6(実施例13)を得た。

(実施例14:サンスクリーン2-7)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-7)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-7(実施例14)を得た。

(実施例15:サンスクリーン2-8)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-8)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-8(実施例15)を得た。

(実施例16:サンスクリーン2-9)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-9)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-9(実施例16)を得た。

(実施例17:サンスクリーン2-10)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-10)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-10(実施例17)を得た。

(実施例18:サンスクリーン2-11)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-11)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-11(実施例18)を得た。

(実施例19:サンスクリーン2-12)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のリン酸塩(F-12)に置き換えて調製

し、サンスクリーン2-12(実施例19)を得た。

(実施例20:サンスクリーン2-13)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のクエン酸ナトリウム(F-13)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-13(実施例20)を得た。

(実施例21:サンスクリーン2-14)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のクエン酸カリウム(F-14)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-14(実施例21)を得た。

(実施例22:サンスクリーン2-15)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のヒドロキシエタンジホスホン酸(F-15)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-15(実施例22)を得た。

(実施例23:サンスクリーン2-16)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量のジエチレントリアミン5酢酸(F-16)に置き換えて調製し、サンスクリーン2-16(実施例23)を得た。

[0174] (比較例9:サンスクリーン2-17)

実施例8のC区分のリン酸塩(F-1)を同量の水に置き換えて調製し、サンスクリーン2-17(比較例9)を得た。

(比較例10:サンスクリーン3)

サンスクリーン3の組成を表3に示す。

[表3]

区分	成分 (商品名、メーカー)	重量%
a	濃グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学工業(株))	5.00
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.30
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.00
	ショ糖ミリスチン酸エステル (M160、第一工業製薬)	1.00
b	二酸化チタン (E-3)	7.00
	トリメチルシロキシケイ酸 (DC593-560cs、東レ・ダウコーニング・シリコーン)	2.00
	ジメチルポリシロキサン (KF-96-100cs、信越化学工業) (A-1)	2.00
	デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995、信越化学工業)	3.00
	架橋型メチルフェニルポリシロキサン (KSG-18ベースオイル80-90%、信越化学工業)	2.00
c	ミリスチン酸イソステアリル (A-8)	1.00
	スクワラン (A-2)	8.00
	トリエチルヘキサノイントリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-6)	2.00
d	多糖類 (C-3)	0.06
	精製水	残量

- [0175] 1. 区分dの多糖類(C-3)を80℃まで加温し、ディスパーザを用いて精製水に前分散させ多糖類(C-3)水分散液とした。
2. 区分bの各成分を計量し、均一混合80℃にて加温溶解して混合液1とした。
3. 区分cの各成分を計量し、均一混合80℃にて加温溶解して混合液2とした。
4. 区分aの各成分を計量し、80℃にて加温溶解して混合液3とした。
5. 混合液1に混合液3を徐々に添加、混合して混合液4とした。
6. 多糖類(C-3)水分散液をホモジナイザー又はホモミキサーで8000回転に攪拌しながら、混合液4を徐々に添加した。添加後10分間攪拌を行い混合液5とした。
7. 攪拌している混合液5に混合液2を徐々に添加した。更に混合液4を徐々に添加し10分間を攪拌行い、室温まで冷却してサンスクリーン3(比較例10)を得た。

[0176] (化粧料の安定性試験)

上記の調製したサンスクリーン1(実施例1~7及び比較例1~8)、サンスクリーン2(実施例8~23及び比較例9)及びサンスクリーン3(比較例10)を用いて安定性試験を行った。調製直後の化粧料組成物を200mLの試料瓶に取り、栓をして5℃、50℃、サイクル(-10℃にて1日維持、50℃にて1日維持を繰り返す)の恒温器内に静置



[0179] 本発明のサンスクリーン(実施例1~7)は、5℃、50℃、サイクル(-10℃にて1日維持、50℃にて1日維持を繰り返す)の貯蔵条件において、3カ月以上の安定性を維持し、水への流出割合は40%以下の高い耐水性を示している。一方、従来の二酸化チタンを使用したサンスクリーン(比較例1~7)は、水への流出は抑えられるものの、その乳化状態の安定性は、1週間以下であった。また、表面処理をした含水シリカを使用し、界面活性剤を添加した比較例8は経時安定性は高いが、46.2%と耐水性がなかった。

[0180] [表5]

化粧品	分離・沈澱の有無						流出割合 (%)
	1週間後			3ヵ月後			
	5℃	50℃	サイクル	5℃	50℃	サイクル	
実施例 8	安定	安定	安定	安定	安定	安定	38.3
実施例 9	安定	安定	安定	安定	安定	安定	39.1
実施例 10	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.4
実施例 11	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.7
実施例 12	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.2
実施例 13	安定	安定	安定	安定	安定	安定	38.6
実施例 14	安定	安定	安定	安定	安定	安定	39.0
実施例 15	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.2
実施例 16	安定	安定	安定	安定	安定	安定	38.4
実施例 17	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.6
実施例 18	安定	安定	安定	安定	安定	安定	38.1
実施例 19	安定	安定	安定	安定	安定	安定	37.9
比較例 9	安定	安定	安定	安定	安定	離水分離	38.3

\*全て流失しなかった場合の流出割合は36%、

二酸化チタンが全て流出した場合の流出割合は56%となる。

[0181] 本発明のサンスクリーン(実施例8~19)は、5℃、50℃、サイクル(-10℃にて1日維持、50℃にて1日維持を繰り返す)の貯蔵条件において、乳化を不安定にするアスコルビン酸グルコシドを添加しても3カ月以上の安定性を維持し、水への流出割合(%)も40%以下を示し、高い耐水性を持つことが分かる。リン酸塩等を添加しない比較例9では、耐水性や安定性もあるが、サイクル条件での安定性が劣り、3ヶ月後に分離を生じた。

[0182] (石鹸洗浄試験-さっぱり感の評価)

調整直後の化粧品組成物、サンスクリーン1-1(実施例1)及びサンスクリーン3(比較例10)を10人の試験者にそれぞれ2gを、白浮きが消えるまで延ばし肌に馴染ませ、使用した。1時間後、十分に水分が蒸発した後、石鹸にて洗顔し、除去度合いの評価を行った。評価は、「べたつき」の有無、「さっぱりとした良好な感触」の有無の官能試験を行った。また、洗顔後、コットンにシクロペンタシロキサン(KF-995信越化学工業)を1g湿潤させたものでふき取りを行い、拭き取りの良否を目視評価した。よく拭き取れない方が、洗顔による除去性が高く好ましい。結果を表7に示した。

[0183] [表6]

化粧品	分離・沈澱の有無						流出割合 (%)
	1週間後			3ヵ月後			
	5℃	50℃	サイクル	5℃	50℃	サイクル	
比較例10	安定	安定	安定	安定	安定	安定	35.1

\*全て流失しなかった場合の流出割合は33%、

二酸化チタンが全て流出した場合の流出割合は50%となる。

[0184] [表7]

化粧品	洗顔後の官能試験			拭き取り試験		石けん洗顔性
	さっぱりと良好	べたつく	どちらともいえない	酸化チタン付着	酸化チタン付着なし	
実施例 1	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例 2	9名	0名	1名	1名	9名	良好
実施例 3	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例 4	8名	0名	2名	2名	8名	良好
実施例 5	9名	0名	1名	0名	10名	良好
実施例 6	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例 7	9名	0名	1名	0名	10名	良好
実施例 8	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例 9	9名	0名	1名	0名	10名	良好
実施例10	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例11	9名	0名	1名	1名	9名	良好
実施例12	8名	0名	2名	2名	8名	良好
実施例13	10名	0名	1名	0名	10名	良好
実施例14	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例15	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例16	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例17	9名	0名	1名	0名	10名	良好
実施例18	8名	0名	2名	1名	9名	良好
実施例19	8名	0名	2名	2名	8名	良好
比較例 8	8名	0名	2名	1名	9名	良好
比較例10	1名	6名	3名	10名	0名	不良

[0185] 本発明の実施例1は、石鹼で洗顔しただけで容易に洗い流すことができることが分かる。一方、含水シリカで表面処理をしていない二酸化チタンを使用し、界面活性剤および高粘度シリコン化合物を使用した比較例10は、表6に示されるように水への流出は抑えられ、耐水性が高く、安定性も高い。しかし、表7に示すように石鹼で洗い流すことはできなく、洗顔後拭き取りを行うと、化粧料がコットンに多く付着し、洗顔後も肌に残っていることが分かる。また、比較例8は表4に示すように耐水性に劣るが、表7に示すように石鹼で洗浄できる。本発明は、石鹼での洗浄性に優れており、表4、5に示すように耐水性にも優れている。

[0186] 本発明の実施例20～105と比較例11から25について説明する。

[高級アルコール乳化物の調製と評価(1)]

(実施例20～38)

80℃の温水159.7gにパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間、攪拌して、多糖類を溶解した。次に、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80℃に加熱した高級アルコール(D-1)10g、(D-2)10g、ジメチルポリシロキサン(A-1)5g、スクワラン(A-2)5g、流動パラフィン(A-5)5g、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)5gを混合し、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40℃まで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25℃まで冷却して、実施例20の乳化物を得た。同様にして、高級アルコール(D-2)～(D-7)の2種以上を組み合わせ20gとして用いて、実施例21～30、実施例32～38の乳化物を得、高級アルコール(D-7)を40gとして用いて、実施例31の乳化物を得た。

[0187] (実施例39～47)

80℃の温水159.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-1)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間攪拌して、多糖類を溶解した。次に、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80℃に加熱したベヘニルアルコール(D-6)10g、水素添

加ナタネ油アルコール(D-7) 10g、トリ(カプリル酸、カプリン酸、ミスチン酸、ステアリン酸)グリセリル(B-12) 5g、ミツロウ(B-13) 5g、パチルアルコール(B-2) 5g、12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(B-10) 5gを混合し、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25°Cまで冷却して、実施例39の乳化物を得た。同様にして多糖類(C-1)を多糖類(C-2)~(C-7)に置き換えて、実施例40~47の乳化物を得た。

[0188] (比較例11)

80°Cの温水189.7gにパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間、攪拌して、多糖類を溶解した。次に、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80°Cに加熱した高級アルコール(D-1) 10gを混合し、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25°Cまで冷却して、比較例11の乳化物を得た。

[0189] (比較例12~16)

比較例12~15は、実施例20~23に対応して、温水169.7gとして、それぞれ高級アルコールの(D-1)~(D-4)の1種のみを10g用いて調製した。また、比較例16は実施例20において、高級アルコール(D-1) 10g、高級アルコール(D-2) 10gを温水20gに置き換えて調製した。

[0190] (高級アルコール乳化物の官能試験)

得られた高級アルコール乳化物を皮膚に塗布して皮膚感触の官能試験を行い、

○:なじみが良い感触

×:なじみが良くなく、皮膚上で撥水(あるいは撥油)して、はじく感触がある。

とした。さらに乳化物の安定性の目視評価として、乳化物50gをガラス容器に入れ、密栓して、-10°C(24時間)~50°C(24時間)のサイクル恒温槽に入れ、

○:乳化状態が保たれている。

×:表面に油分が浮く、あるいは乳化相が上部に分離し水相と油相の分離が見られ

る。

として評価を行った。その結果を表8にまとめた。

[0191] [表8]

例	No	組成と配合量(wt%)			安定性		感触	
		多糖類	高級アルコール	油性成分	1週間	1ヶ月		
実施例	20	C-3 : 0.05	D-1 : 5、D-2 : 5		○	○	○	
	21		D-1 : 5、D-3 : 5		○	○	○	
	22		D-1 : 5、D-4 : 5		○	○	○	
	23		D-1 : 5、D-5 : 5		○	○	○	
	24		D-1 : 5、D-6 : 5		○	○	○	
	25		D-1 : 5、D-7 : 5		○	○	○	
	26		D-2 : 5、D-3 : 5		○	○	○	
	27		D-3 : 5、D-4 : 5		○	○	○	
	28		D-1 : 2.5、D-2 : 2.5 D-3 : 2.5、D-4 : 2.5		A-1 : 2.5 A-2 : 2.5	○	○	○
	29		D-5 : 10		A-5 : 2.5	○	○	○
	30		D-7 : 10		A-6 : 2.5	○	○	○
	31		D-7 : 20			○	○	○
	32		D-6 : 5、D-7 : 5			○	○	○
	33		D-1 : 0.4、D-3 : 0.4			○	○	○
	34		D-5 : 0.8			○	○	○
	35		D-1 : 1.6、D-3 : 8.4			○	○	○
	36		D-1 : 8.4、D-3 : 1.6			○	○	○
	37		D-1 : 1、D-5 : 9			○	○	○
	38	D-1 : 6、D-5 : 4		○	○	○		
39	C-1 : 0.05	D-6 : 5、D-7 : 5		○	○	○		
40	C-2 : 0.05			○	○	○		
41	C-3 : 0.05			○	○	○		
42	C-4 : 0.05			B-2 : 2.5	○	○	○	
43	C-5 : 0.05			B-10 : 2.5	○	○	○	
44	C-6 : 0.05			B-12 : 2.5	○	○	○	
45	C-7 : 0.05			B-13 : 2.5	○	○	○	
46	C-3 : 0.05 C-7 : 0.05				○	○	○	
47	C-2 : 0.05 C-5 : 0.05				○	○	○	
比較例	11	C-3 : 0.05	D-1 : 10	—	×	×	○	
	12		D-1 : 10	A-1 : 2.5	×	×	○	
	13		D-2 : 10	A-2 : 2.5	×	×	○	
	14		D-3 : 10	A-5 : 2.5	×	×	○	
	15		D-4 : 10	A-6 : 2.5	×	×	○	
	16	—	—		×	×	×	

融点45℃以上の2種以上の高級アルコールを使用した本発明の乳化方法を使用す

ると、界面活性を添加しなくても安定な乳化状態及び皮膚なじみの良い高級アルコール乳化物が得られることが分かる。

[0192] [高級アルコール乳化物の調製と評価(2)－二酸化チタンの微細粉体を含む乳化物]

(実施例48～77)

80℃の温水115.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間攪拌して、多糖類を溶解した。そこに二酸化チタンの微細粉体(SMT-100WR;テイカ社製)を20gし、次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80℃に加熱したベヘニルアルコール(D-6)10g、水素添加ナタネ油アルコール(D-7)10g、油性成分(A)よりジメチルポリシロキサン(A-1)5g、スクワラン(A-2)5g、オリーブ油(A-4)5g、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)5gを混合し、油性成分(B)よりキミルアルコール(B-1)4gを加え、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40℃まで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25℃まで冷却して、実施例48の二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物を得た。同様にして、油性成分(B)のキミルアルコール(B-1)を種々置き換えて実施例49～77の二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物を得た。

[0193] (比較例17)

80℃の温水139.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間攪拌して、多糖類を溶解した。そこに二酸化チタンの微細粉体(SMT-100WR;テイカ社製)を20gし、次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80℃に加熱したベヘニルアルコール(D-6)10g、水添ナタネ油アルコール(D-7)10gを混合し、5分間攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40℃まで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25℃まで冷却して、比較例6の二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物を得た。

## [0194] (比較例18)

80°Cの温水139.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間攪拌して、多糖類を溶解した。そこに二酸化チタンの微細粉体(SMT-100WR;テイカ社製)を20gし、次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80°Cに加熱したベヘニルアルコール(D-6)10g、水添ナタネ油アルコール(D-7)10gを混合し、更に油性成分(B)のキミルアルコール(B-1)4gを加え、5分間攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25°Cまで冷却して、比較例18の二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物を得た。

## [0195] (比較例19)

80°Cの温水139.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間攪拌して、多糖類を溶解した。そこに二酸化チタンの微細粉体(SMT-100WR;テイカ社製)を20g、次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80°Cに加熱したベヘニルアルコール(D-6)10g、水素添加ナタネ油アルコール(D-7)10g、油性成分(A)のジメチルポリシロキサン(A-1)5g、スクワラン(A-2)5g、オリブ油(A-4)5g、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)5gを混合し、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、更に氷冷水にて5分間かけて25°Cまで冷却して、比較例18の乳化物を得た。

## [0196] (二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物の官能試験)

得られた二酸化チタンの微細粉体を含む高級アルコール乳化物を皮膚に塗布して皮膚感触の官能試験を行い、

○:なじみが良い感触

×:なじみが良くなく、皮膚上で撥水(あるいは撥油)して、はじく感触がある。

とした。さらに乳化物の安定性の目視評価として、乳化物50gをガラス容器に入れ、密栓して、-10°C(24時間)~50°C(24時間)のサイクル恒温槽に入れ、

○:乳化状態が保たれている。

×:表面に油分が浮く、あるいは乳化相が上部に分離し、水相と油相の分離が見られる。

として評価を行った。その結果を表9にまとめた。

[0197]

[表9]

例	No	組成と配合量 (wt%)			安定性		感 触
		高級アル コー ル	油性成分 (A)	油性成分 (B)	1週間	1ヶ月	
実 施 例	48	D-6 : 5 D-7 : 5	A-1 : 2.5 A-2 : 2.5 A-4 : 2.5 A-6 : 2.5	B-1 : 4	○	○	○
	49			B-2 : 4	○	○	○
	50			B-3 : 4	○	○	○
	51			B-4 : 4	○	○	○
	52			B-5 : 4	○	○	○
	53			B-6 : 4	○	○	○
	54			B-7 : 4	○	○	○
	55			B-8 : 4	○	○	○
	56			B-9 : 4	○	○	○
	57			B-10 : 4	○	○	○
	58			B-11 : 4	○	○	○
	59			B-12 : 4	○	○	○
	60			B-13 : 4	○	○	○
	61			B-1 : 2、B-3 : 2	○	○	○
	62			B-2 : 2、B-13 : 2	○	○	○
	63			B-2 : 2、B-12 : 2	○	○	○
	64			B-13 : 2、B-7 : 2	○	○	○
	65			B-13 : 2、B-8 : 2	○	○	○
	66			B-13 : 2、B-10 : 2	○	○	○
	67			B-2 : 2、B-10 : 2	○	○	○
	68			B-2 : 2、B-8 : 2	○	○	○
	69			B-1 : 1、B-13 : 1、B-12 : 2	○	○	○
	70			B-7 : 1、B-10 : 1	○	○	○
	71			B-2 : 1、B-13 : 1、B-12 : 1、B-10 : 1	○	○	○
	72			B-13 : 1、B-12 : 1、B-7 : 1、B-8 : 1	○	○	○
	73			B-7 : 0.5、B-8 : 0.5	○	○	○
	74			B-12 : 0.5、B-10 : 0.5	○	○	○
75	B-8 : 0.5、B-10 : 0.5	○	○	○			
76	B-13 : 0.5、B-12 : 0.5、B-10 : 0.5	○	○	○			
77	B-13 : 0.5、B-12 : 0.5、B-10 : 0.5、 B-7 : 0.45、B-8 : 0.05	○	○	○			
比 較 例	17	D-6 : 5 D-7 : 5	—	—	×	×	○
	18		—	B-1 : 4	○	×	○
	19		A-1 : 5 A-2 : 5 A-4 : 5 A-6 : 5	—	○	×	○

[0198] 本発明の乳化方法を使用すると、界面活性を添加しなくても乳化分散が難しい二酸化チタンを含む高級アルコール乳化物の安定な乳化物が得られる。さらに皮膚なじみも良い乳化物が得られることが分かる。

## [0199] [高級アルコール乳化物の調製と評価(3)]

(実施例78~84)

80°Cの温水129.7g~184.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g(もしくは0.2g)加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間、攪拌して、多糖類を溶解した。次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80°Cに加熱したセトステアリルアルコール(D-5)とベヘニルアルコール(D-6)の等量混合物5gと油性成分のジメチルポリシロキサン(A-1)9gとミツロウ(B-13)の等量混合物10g(もしくは25又は40g)加え、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、さらに氷冷水にて5分かけて25°Cまで冷却して、実施例78~80の高級アルコール乳化物を得た。同様に、セトステアリルアルコール(D-5)とベヘニルアルコール(D-6)を等量混合物15g、25g、油性成分(A-1)と(B-13)の9:1の混合物10g、25g、40gとして、実施例81~84の高級アルコール乳化物を得た。

(比較例20~22)

80°Cの温水129.7g~184.7gに防腐剤としてパラオキシ安息香酸メチル0.2gを添加し、更に多糖類(C-3)を0.1g加え、ホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで回転させながら、10分間、攪拌して、多糖類を溶解した。次にホモキサー(IKA社製)を16,000rpmで攪拌しながら80°Cに加熱したセトステアリルアルコール(D-5)とベヘニルアルコール(D-6)の等量混合物20gと油性成分のジメチルポリシロキサン(A-1)9gとミツロウ(B-13)の等量混合物20g(もしくは30g)加え、5分間、攪拌して乳化させた。次いで攪拌速度を13,000rpmに減速させ、冷水にて10分間かけて40°Cまで冷却し、さらに氷冷水にて5分かけて25°Cまで冷却して、比較例20~22の高級アルコール乳化物を得た。

## [0200] (高級アルコール乳化物の官能試験)

得られた高級アルコール乳化物を皮膚に塗布して皮膚感触の官能試験を行い、

○:なじみが良い感触。

×:なじみが良くなく、はじく感触がある。

とした。さらに乳化物の安定性の目視評価として、乳化物50gをガラス容器に入れ、密栓して、 $-10^{\circ}\text{C}$  (24時間)  $\sim$   $50^{\circ}\text{C}$  (24時間)のサイクル恒温槽に入れ、その安定性を

○:乳化状態が保たれている。

×:表面に油分が浮く、あるいは乳化相が上部に分離し、水相と油相の分離が見られる。として評価を行った。その結果を表10にまとめた。

[0201]

[表10]

例	No.	多糖類配合量 (wt%)	高級アルコール配合量 (wt%)	油性成分配合量 (wt%)	安定性 (3ヶ月)	感触
実施例	78	C-1 : 0.05	D-5 : 2.5、D-6 : 2.5	10	○	○
	79	C-1 : 0.05	D-5 : 2.5、D-6 : 2.5	20	○	○
	80	C-1 : 0.05	D-5 : 2.5、D-6 : 2.5	40	○	○
	81	C-1 : 0.05	D-5 : 5、D-6 : 5	40	○	○
	82	C-1 : 0.05	D-5 : 10、D-6 : 10	40	○	○
	83	C-1 : 0.1	D-5 : 10、D-6 : 10	20	○	○
	84	C-1 : 0.1	D-5 : 10、D-6 : 10	40	○	○
比較例	20	C-1 : 0.05	D-5 : 10、D-6 : 10	0	×	○
	21	C-1 : 0.05	D-5 : 15、D-6 : 15	20	×	○
	22	C-1 : 0.05	D-5 : 15、D-6 : 15	20	×	○

本発明の乳化方法を使用すると、界面活性を添加しなくても安定した乳化状態が得られるだけでなく、皮膚なじみの良い乳化が得られる。

[0202] [化粧料の調製及び評価]

(実施例85:乳液1)

乳液1の組成を表11に示す。

[表11]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	ジグリセリン (ジグリセリン 801、阪本薬品工業)	2.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	7.00
	1-(2-エチルヘキシル) グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.30
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.00
	POEメチルグルコシド (マグビオブライドMG-20E、日本油脂)	0.50
b	ベヘニルアルコール (D-6)	2.00
	水添ナタネ油アルコール (D-7)	2.00
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.00
	スクワラン (A-2)	2.00
	オリブ油 (A-4)	2.00
	ミツロウ (B-13)	2.00
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-6)	2.00
	天然ビタミンE (理研オイルE700、理研ビタミン)	0.01
c	多糖類 (C-3)	0.05
	精製水	残量

- [0203] 1. 区分cの多糖類(C-3)を80°Cに加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分aの各成分を計量し、分散液1と均一に混合、80°Cにて加温溶解した(分散液2)。
3. 区分bの各成分を計量し、80°Cにて加温溶解させた(混合液1)。
4. 分散液2をホモジナイザー(またはホモキサー)で8000rpmに攪拌しながら、混合液1を徐々に添加した。添加後、更に10分間攪拌を行い、室温まで冷却して乳液1(実施例85)を得た。

[0204] (実施例86:乳液2)

実施例85の成分bのベヘニルアルコール(D-6)の代わりに同量のヘキサデカノール(D-1)、水添ナタネ油アルコール(D-7)の代わりに同量のオクタデカノール(D-2)に置き換えて調製し、乳液2(実施例86)を得た。

[0205] (実施例87:乳液3)

実施例85の成分bのベヘニルアルコール(D-6)の代わりに同量のセトステアリアルアルコール(D-5)、水添ナタネ油アルコール(D-7)の代わりに同量のドコサノール(D-4)に置き換えて調製し、乳液3(実施例87)を得た。

## [0206] (実施例88:乳液4)

実施例85の成分bのベヘニルアルコール(D-6)の代わりに半分量のヘキサデカノール(D-1)と半分量のオクタデカノール(D-2)、水添ナタネ油アルコール(D-7)の代わりに半分量のエイコサノール(D-3)と半分量のドコサノール(D-4)に置き換えて調製し、乳液4(実施例87)を得た。

## [0207] (実施例89:乳液5)

乳液5の組成を表12に示す。実施例66:乳液1と同様にして調製し、乳液5(実施例89)を得た。

[表12]

区分	成分(商品名、メーカー)	wt%
a	グリセリン(グリセリンS、阪本薬品工業)	5.000
	ジグリセリン(ジグリセリン801、阪本薬品工業)	2.000
	1, 3-ブチレングリコール(1, 3BG、ダイセル化学)	7.000
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル(センシバSC50、成和化成)	0.300
	ペンタンジオール(ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.000
	グルコシドトレハロース(トルナーレ、林原生物化学研究所)	0.500
b	ベヘニルアルコール(D-6)	2.000
	水添ナタネ油アルコール(D-7)	2.000
	ジメチルポリシロキサン(A-1)	2.000
	オリーブ油(A-4)	2.000
	ミツロウ(B-13)	0.500
	ヒドロキシステアリン酸コレステル(B-3)	2.000
	バチルアルコール(B-2)	0.500
	ホホバ油(A-9)	2.000
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)	2.000
	天然ビタミンE(理研オイルE700、理研ビタミン)	0.010
c	多糖類(C-3)	0.045
	精製水	残量

## [0208] (実施例90:乳液6)

実施例89の成分bのオリーブ油(A-4)の代わりに同量のミネラルオイル(A-5)、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)の代わりに同量のラウオリルグルタミン酸ジ(コレステリル・オクチルドデシル)(B-5)、バチルアルコール(B-2)の代わりに同量のキミルアルコール(B-1)に置き換えて調製し、乳液6(実施例90)を得た。

## [0209] (実施例91:乳液7)

実施例89の成分bのオリーブ油(A-4)の代わりに同量のオレイン酸・フィトステリルエステル(B-6)、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)の代わりに同量のラウオリルグルタミン酸ジ(コレステル・ベヘニル・オクチルドデシル)(B-4)、バチルアルコール(B-2)の代わりに同量のラウオリルグルタミン酸ジ(コレステル・オクチルドデシル・ベヘニル)(B-5)に置き換えて調製し、乳液7(実施例91)を得た。

## [0210] (実施例92:乳液8)

実施例89の成分bのオリーブ油(A-4)の代わりに同量の高級脂肪酸(ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸、ロジン酸の混合酸)ジペンタエリスリチル(B-9)、ヒドロキシステアリン酸コレステリル(B-3)の代わりに同量の12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(B-10)、バチルアルコール(B-2)の代わりに同量の(アジピン酸・2-エチルヘキサン酸・ステアリン酸)グリセルオリゴエステル(B-11)に置き換えて調製し、乳液8(実施例92)を得た。

## [0211] (実施例93:乳液9)

実施例89の成分bのオリーブ油(A-4)の代わりに同量のトリ(カプリル・カプリン・ミリスチン・ステアリン酸)グリセル(A-7)、ヒドロキシステアリン酸コレステリル(B-3)の代わりに同量の12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(B-10)に置き換えて調製し、乳液9(実施例93)を得た。

## [0212] (実施例94:乳液10)

乳液10の組成を表13に示す。

[表13]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	キシリトール (キシリトール、関東化学)	1.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	8.00
	パラオキシ安息香酸エステル (メッキンスM、上野製薬)	0.10
b	ペヘニルアルコール (D-6)	4.00
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.00
	ミネラルオイル (A-5)	2.00
	ミツロウ (B-13)	0.50
	12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル (B-10)	2.00
	パチルアルコール (B-2)	0.50
	ミリスチン酸イソステアリル (A-8)	2.00
	トリ (カプリル酸、カプリン酸) グリセリル (A-7)	2.00
天然ビタミンE (理研オイルE700、理研ビタミン)	0.01	
c	多糖類 (C-3)	0.06
	精製水	残量
d	カルボキシビニルポリマー (ハイビスワコー105、和光純薬工業)	0.05
	精製水	2.45
e	L-アルギニン (L-アルギニン、味の素)	0.05
	精製水	0.45

- [0213] 1. 区分cの多糖類(C-3)を80°Cに加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分aの各成分を計量し分散液1と均一に混合、80°Cにて加温溶解した(分散液2)。
3. 区分bの各成分を計量し、80°Cにて加温溶解させた(混合液1)。
4. 分散液2をホモジナイザー(またはホモキサー)で8000rpmに攪拌しながら、混合液2を徐々に添加した(分散液3)。
5. ハイビスワコー105を予めディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液4)。
6. 分散液3に分散液4を加え、均一混合した(分散液5)。
7. 区分eの各成分を均一に分散させた(分散液6)。
8. 分散液5に分散液6を加えて中和後、攪拌を行い、室温まで冷却して乳液10(実施例94)を得た。

[0214] (実施例95:乳液11)

実施例94の成分dのカルボキシビニルポリマーを同量のアクリル酸・メタクリル酸・アルキル共重合体(PEMULEN TR-1 日光ケミカルズ社製)に置き換えて調製し、

乳液11(実施例95)を得た。

[0215] (比較例23:乳液12)

実施例75の成分bのベヘニルアルコール(D-6)を同量のドコサノール(D-4)に置き換えて調製し、乳液12(比較例23)を得た。

[0216] (実施例96:クリーム1)

クリーム1の組成を表14に示す。

[表14]

区分	成分(商品名、メーカー)	w t %
a	グリセリン(グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	ジグリセリン(ジグリセリン 801、阪本薬品工業)	2.00
	1, 3-ブチレングリコール(1, 3BG、ダイセル化学)	7.00
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル(センシバSA50、成和化成)	0.30
	ペンタンジオール(ジオールPB、日光ケミカルズ)	3.00
	POEメチルグルコシド(マグビオブライドMG-20E、日本油脂)	0.50
b	多糖類(A-3)	0.06
	精製水	残量
c	ベヘニルアルコール(D-6)	3.00
	水添ナタネ油アルコール(D-7)	2.00
	ジメチルポリシロキサン(A-1)	2.00
	スクワラン(A-2)	4.00
	ホホバ油(A-9)	1.00
	キミルアルコール(B-1)	1.00
	ミツロウ(B-13)	2.00
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(A-6)	9.00
	12-ヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(B-10)	4.00
	ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチル、ドデシルフィトステリル)(B-7)	2.00
	ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチルドデシル・ベヘニル・フィトステリル)(B-8)	0.50
天然ビタミンE(理研オイルE700、理研ビタミン)	0.05	
d	カルボキシビニルポリマー(ハイビスワコー104、和光純薬工業)	0.20
	精製水	9.80
	カルボキシビニルポリマー(ハイビスワコー105、和光純薬工業)	0.10
	精製水	4.90
e	L-アルギニン(L-アルギニン、味の素)	0.30
	精製水	2.70

[0217] 1. 区分bの多糖類(C-3)を80°Cに加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。

2. 区分aの各成分を計量し分散液9と均一に混合、80℃にて加温溶解した(分散液2)。
3. 区分cの各成分を計量し、80℃にて加温溶解させた(混合液1)。
4. 分散液2をホモジナイザー(またはホモキサー)で8000rpmに攪拌しながら、混合液1を徐々に添加した(分散液3)。
5. 添加後10分間攪拌を行う。
6. 区分dのハイビスワコー104、105を予めティスパーザを用いて水に分散させた(分散液4)。
7. 区分eの各成分を均一に分散させた(分散液5)。
8. 分散液3に分散液4を加えて均一混合した(分散液6)。
9. 分散液6に分散液5を加えて中和後、室温まで冷却し、クリーム1(実施例96)を得た。

[0218] (実施例97:クリーム2)

実施例96の成分dのカルボキシビニルポリマー(ハイビスワコー104、105)を同量の疎水化ヒドキシプロピルメチルセルロース(サンジェローズ90L:大同化学工業社製)に置き換えて調製し、クリーム2(実施例97)を得た。

[0219] (実施例98:クリーム3)

実施例96の成分dのカルボキシビニルポリマー(ハイビスワコー104、105)を同量のデンブン・アクリル酸ナトリウムクラフト重合体(サンフレッシュ ST-500D:三洋化成社製)に置き換えて調製し、クリーム3(実施例97)を得た。

[0220] (実施例99:クリーム4)

実施例96の成分dのカルボキシビニルポリマー(ハイビスワコー104、105)を同量のセルロース結晶体(RC-591S:旭化成ケミカルズ社製)に置き換えて調製し、クリーム4(実施例99)を得た。

[0221] (実施例100:クリーム5)

クリーム5の組成を表15に示す。

[表15]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	精製水素添加大豆リン脂質 (レシノールS-10、日光ケミカルズ)	0.20
	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.00
	ジグリセリン (ジグリセリン 801、阪本薬品工業)	2.00
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	7.00
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.30
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.00
	POEメチルグルコシド (マグビオブライトMG-20E、日本油脂)	0.50
b	多糖類 (C-3)	0.06
	精製水	残量
c	ベヘニルアルコール (D-6)	3.00
	水添ナタネ油アルコール (D-7)	2.00
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.00
	スクワラン (A-2)	4.00
	ホホバ油 (A-9)	1.00
	キミルアルコール (B-1)	1.00
	ミツロウ (B-13)	2.00
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-4)	9.00
	1,2-ヒドロキステアリン酸ジペンタエリスリチル (D-10)	4.00
	ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチル、ドデシルフィトステリル) (B-7)	2.00
	ラウロイルグルタミン酸ジ(2-オクチルドデシル・ベヘニル・フィトステリル) (B-8)	0.50
	天然ビタミンE (理研オイルE700、理研ビタミン)	0.05

- [0222] 1. 区分bの多糖類(C-3)を80℃にて加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分aの各成分を計量し分散液1と均一に混合、80℃にて加温溶解した(分散液2)。
3. 区分cの各成分を計量し、80℃にて加温溶解させた(混合液1)。
4. 混合液1をホモジナイザー(またはホモキサー)で8000rpmに攪拌しながら、分散液2を徐々に添加した。添加後、更に10分間攪拌を行い、室温まで冷却してクリーム5(実施例100)を得た。

[0223] (実施例101:クリーム6)

クリーム6の組成を表16に示す。

[表16]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	多糖類 (C-3)	0.064
	精製水	32.806
b	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.000
	ジグリセリン (ジグリセリン801、阪本薬品工業)	2.000
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	7.000
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.300
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.000
	精製水	残量
c	ベヘニルアルコール (D-6)	6.000
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.000
	スクワラン (A-2)	4.000
	オリブ油 (A-4)	1.000
	オレイン酸・フィトステリルエステル (B-6)	4.000
	パチルアルコール (B-1)	0.500
	トリ (カプリル酸、カプリン酸)グリセリル (A-7)	2.000
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-6)	8.000
	天然ビタミンE (理研オイルE700、理研ビタミン)	0.030
モノステアリン酸ポリグリセリル (デカグリン1-VS、日本サーファクタント)	0.500	
d	カルボキシビニルポリマー (ハイビスワコー104、和光純薬工業)	0.200
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	2.000
	精製水	7.800
e	アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体 (ペムレンTR-2、BFグッドリッチ)	0.080
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	0.800
	精製水	3.120
f	グリチルリチン酸ジカリウム (グリチノンK2特級、常磐植物科学研究所)	0.100
	精製水	5.000
g	L-アルギニン (L-アルギニン、味の素)	0.600
	精製水	5.400
h	L-アスコルビン酸2-グルコシド (AS-G、林原生物化学研究所)	2.000
	トリエタノールアミン	1.000
	精製水	10.000

- [0224] 1. 区分aの多糖類(C-3)を80℃にて加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分bの各成分を計量し、70℃にて加温溶解させた(混合液1)。
3. 区分cの各成分を計量し、70℃にて加温溶解させた(混合液2)
4. 区分d、区分eの各成分を計量し均一溶解した後、均一混合した(混合液3)。
5. 分散液1をホモジナイザー(またはホモミキサー)で8000rpmに攪拌しながら、70

℃にて混合液1を徐々に添加し、さらに70℃にて混合液2を徐々に添加した。

6. 添加後、更に10分間、加温攪拌を行った(分散液2)。

7. 分散液2に混合液2を加えて、均一混合した(分散液3)。

8. 区分f、区分g、区分hの各成分を計量し均一溶解を行った後、分散液3に加えて攪拌し、室温まで冷却してクリーム6(実施例101)を得た。

[0225] (実施例102:クリーム7)

実施例77の成分cのベヘニルアルコール(D-6)を同量のオクタデカノール(D-2)、水添ナタネ油アルコール(D-7)を同量のドコサノール(D-4)に置き換えて調製し、クリーム7(実施例102)を得た。

[0226] (実施例103:クリーム8)

実施例98の成分cのベヘニルアルコール(D-6)を同量のセトステアリルアルコール(D-5)、水添ナタネ油アルコール(D-7)を同量のエイコサノール(D-3)に置き換えて調製し、クリーム8(実施例103)を得た。

[0227] (比較例24:クリーム9)

実施例98の成分cのベヘニルアルコール(D-6)を同量のオクタデカノール(D-2)、水添ナタネ油アルコール(D-7)を同量のオクタデカノール(D-2)に置き換えて調製し、クリーム9(比較例24)を得た。

[0228] (実施例104:サンスクリーン1)

サンスクリーン1の組成を表17に示す。

[表17]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	二酸化チタン (E-3)	10.000
	シリコーン (信越シリコンKF96-100、信越化学工業)	15.000
b	水酸化大豆リン脂質 (レシノールSH50、日光ケミカルズ)	3.000
	1,3-ブチレングリコール (1,3BG、ダイセル化学)	15.000
	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	15.000
	フェノキシエタノール (フェノキシエタノールS、ライオン)	0.300
c	ベヘニルアルコール (D-6)	1.500
	ホホバ油 (A-9)	10.000
	ヒドロキシステアリン酸コレステリル (B-3)	2.000
	パチルアルコール (B-2)	0.500
d	多糖類 (C-3)	0.045
	精製水	残量

- [0229] 1. 区分dの多糖類(C-3)を80℃にて加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分aの各成分を計量し、均一混合し、80℃にて加温分散させた(分散液2)。
3. 区分bの各成分を計量し、均一混合し、80℃にて加温分散させた(分散液3)。
4. 分散液2を過熱攪拌しながら分散液3を徐々に添加した(分散液4)。
5. 区分cの各成分を計量し、均一混合し80℃にて加温分散させた(分散液5)。
6. 分散液1をホモジナイザー(またはホモキサー)で8000rpmに攪拌しながら、分散液5を徐々に添加した。次いで分散液4も徐々に添加した。
5. 添加後、更に10分間攪拌を行い、室温まで冷却してサンスクリーン1(実施例104)を得た。

[0230] (実施例105:サンスクリーン2)

サンスクリーン2の組成を表18に示す。

[表18]

区分	成分 (商品名、メーカー)	w t %
a	グリセリン (グリセリンS、阪本薬品工業)	5.000
	1, 3-ブチレングリコール (1, 3BG、ダイセル化学)	7.000
	1-(2-エチルヘキシル)グリコールエーテル (センシバSC50、成和化成)	0.300
	ペンタンジオール (ジオールPD、日光ケミカルズ)	3.000
	二酸化チタン (SMT-100WR、テイカ)	7.000
b	ベヘニルアルコール (D-6)	4.000
	ジメチルポリシロキサン (A-1)	2.000
	ぶどう種子油 (A-3)	8.000
	スクワラン (A-2)	0.500
	ヒドロキシステアリン酸コレステリル (B-3)	2.000
	パチルアルコール (D-2)	0.500
	ミツロウ (D-13)	2.000
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル (A-6)	2.000
天然ビタミンE (理研オイルE700、理研ビタミン)	0.010	
c	多糖類 (C-3)	0.045
	精製水	残量

- [0231] 1. 区分cの多糖類(C-3)を80°Cに加温後、ディスパーザを用いて水に前分散させた(分散液1)。
2. 区分aの各成分を計量し分散液1と均一に混合、80°Cにて加温溶解した(分散液2)。
3. 区分bの各成分を計量し、80°Cにて加温溶解させた(混合液1)。
4. 分散液2をホモジナイザー(またはホモミキサー)で8000rpmに攪拌しながら、混合液1を徐々に添加した。添加後、更に10分間攪拌を行い、室温まで冷却してサンスクリーン2(実施例105)を得た。

[0232] (比較例25:サンスクリーン3)

実施例105の成分bのベヘニルアルコール(D-6)を同量のオクタデカノール(D-2)に置き換えて調製し、サンスクリーン3(比較例25)を得た。

[0233] [化粧品組成物の安定性試験]

実施例85~105及び比較例23~25の化粧品組成物を調製した後、100ml共栓付メスシリンダーに100ml取り、栓をして45°Cの恒温器内に静置した。12週間後に100ml共栓付メスシリンダー内の化粧品組成物の分離を目視にて測定した。以下の評価基準に従い、結果を表19に示した。すべての実施例で良好な結果を示している

。

(安定性の評価基準)

○:目視により、分離・沈澱が認められない。

×:目視により、分離・沈澱が認められる。

[0234] [化粧品組成物の官能試験(使用感の評価)]

調製直後の化粧品組成物(実施例85~105及び比較例23~25)と、45℃の恒温器内に12週間連続で静置した化粧品組成物(実施例20~45及び比較例11~14)を10組の外観の同じ容器に小分けし、両者の区別が付かないようにした。次いで、10才代から50才代までの各年代から2人ずつ、合計10人のパネラーを選び、各自、適量の化粧品組成物を指でとり、次に両手の甲に着けて伸ばし、「なめらかさ」の官能評価を行なった。「なめらかさ」の評価基準は、以下のようにした。結果を表19に示した。すべての実施例で良好な結果を示している。

・「なめらかさ」の評価基準

○:10名中8名以上が、なめらかな感触があると評価

×:10名中7名以下が、なめらかな感触があると評価。

[0235]

[表19]

例	化粧品組成物	分離・沈殿の有無	なめらかさ	
			調製直後	1 2週間後
実施例 8 5	乳液 1	○	○	○
実施例 8 6	乳液 2	○	○	○
実施例 8 7	乳液 3	○	○	○
実施例 8 6	乳液 4	○	○	○
実施例 8 7	乳液 5	○	○	○
実施例 8 8	乳液 6	○	○	○
実施例 8 9	乳液 7	○	○	○
実施例 9 0	乳液 8	○	○	○
実施例 9 1	乳液 9	○	○	○
実施例 9 2	乳液 1 0	○	○	○
実施例 9 3	乳液 1 1	○	○	○
実施例 9 4	クリーム 1	○	○	○
実施例 9 5	クリーム 2	○	○	○
実施例 9 6	クリーム 3	○	○	○
実施例 9 7	クリーム 4	○	○	○
実施例 9 8	クリーム 5	○	○	○
実施例 9 9	クリーム 6	○	○	○
実施例 1 0 0	クリーム 7	○	○	○
実施例 1 0 1	クリーム 8	○	○	○
実施例 1 0 2	サンスクリーン 1	○	○	○
実施例 1 0 3	サンスクリーン 2	○	○	○
比較例 2 3	乳液 1 2	×	○	×
比較例 2 4	クリーム 9	×	○	×
比較例 2 5	サンスクリーン 3	×	○	×

## 請求の範囲

- [1] 高級アルコール、該高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧品において、  
表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンが含有され、  
上記油性成分は、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、  
上記多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコース及び／又はラムノースを側鎖に含む多糖類が化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されることを特徴とする乳化状態の化粧品。
- [2] 高級アルコール、該高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧品において、  
上記高級アルコールは、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有し、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、  
上記油性成分は、化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、  
上記多糖類は、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種を構成単糖とし、フコースおよび／又はラムノースを側鎖に含む多糖類を化粧料の全量に対して0.01重量%～1重量%含有されることを特徴とする乳化状態の化粧品。
- [3] 上記含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、微粒子酸化チタンに直接含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物にて直接表面処理、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理する微粒子酸化チタンである請求項1に記載の乳化状態の化粧品。
- [4] 上記含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンである請求項1に記載の乳化状態の化粧品。
- [5] 上記表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、上記化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、上記高級アルコールは上記化粧料の全量に対して1重量%～15重量%含有され、上記高級アルコ

ールを除く油性成分は上記化粧料の全量に対して0.5重量%～30重量%含有された請求項1に記載の乳化状態の化粧料。

[6] 上記高級アルコールは、融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有した請求項1に記載する乳化状態の化粧料。

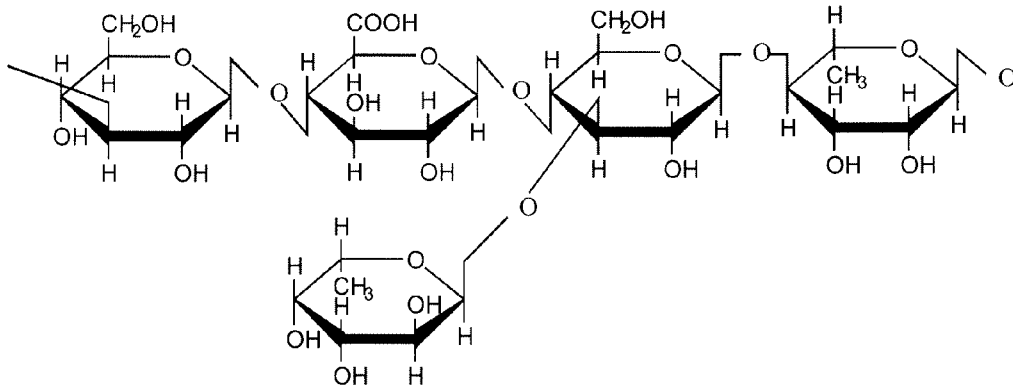
[7] 上記2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲とである請求項1または請求項2に記載の乳化状態の化粧料。

[8] 上記高級アルコールは、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上であり、選ばれた2種以上の各々が上記化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が上記化粧料の全量に対して0.8重量%～20重量%含有されている請求項1または請求項2に記載の乳化状態の化粧料。

[9] 上記化粧料は、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸からなる群より選ばれる1種以上を上記化粧料の全量に対して0.05重量%～5重量%含有する請求項1に記載の乳化状態の化粧料。

[10] 上記多糖類は、少なくとも下記の一般式(化1)で表される多糖が含まれている請求項1または請求項2に記載の乳化状態の化粧料。

[化1]



[11] 上記油性成分が、少なくとも

油性成分(A)として、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40℃未満)、液体ロウから選ばれた1種以上のものと、

油性成分(B)として、固体ロウ、2価の高級アルコール、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40℃以上)、リン脂質から選ばれた1種以上のものを

重量比で上記油性成分(A)と上記油性成分(B)が2:1~50:1となる範囲で含む請求項1または請求項2に記載の乳化状態の化粧品。

[12] 上記油性成分(A)は、ジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、スクワラン、パラフィン、パルミチン酸イソプロピル、ミスチン酸ミスチル、ミスチン酸イソステアрил、トリエチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸の混合酸)グリセリル、ぶどう種子油、ローズヒップ油、ヒマワリ油、オリーブ油、アボガド油、マカデミアナッツ油、メドホーム油、シア油、ホホバ油から選ばれた1種以上のものであり、

上記油性成分(B)は、ミツロウ(蜜蝋)、水素添加ホホバ油、キミルアルコール、バチルアルコール、コレステロール、ステアリン酸コレステリル、フィトステロール、トリミスチン酸グリセリル、トリストアリン酸グリセリルから選ばれた1種以上のものであり、

上記油性成分(A)と上記油性成分(B)を組み合わせる請求項11記載の乳化状態の化粧品。

[13] 上記化粧品が、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤あるいはアルキレン(炭

素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン界面活性剤のいずれも含まない請求項1または請求項2に記載の乳化状態の化粧品。

[14] 上記化粧品において、上記多糖類がランダムな粒径に細分化された請求項1または請求項2のいずれかに記載の乳化状態の化粧品。

[15] 微粒子酸化チタン、高級アルコール、該高級アルコールを除く油性成分及び多糖類を含有する乳化状態の化粧品の製造方法において、

上記微粒子酸化チタンは、表面に含水ケイ酸及び/又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンを使用し、

70℃以上の水及び/又は親水性溶媒にフコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内、少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび/又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類について、化粧品の全量に対して0.01重量%~1重量%に相当する量を上記水及び/又は親水性溶媒に溶解させて溶液を製造した後に、

上記高級アルコールについて、上記化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量と、上記油性成分について、上記化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量を上記溶液に添加し、溶解させ、70℃以上で乳化攪拌させ、

更に、乳化攪拌したまま上記成分が含有された上記溶液を40℃以下まで冷却させることを特徴とする乳化状態の化粧品の製造方法。

[16] 高級アルコール、高級アルコール以外の油性成分及び多糖類を乳化状態で含有する化粧品の製造方法において、

70℃以上の水および/又は親水性溶媒に、フコース、グルコース、グルクロン酸、ラムノースの内少なくとも1種類を構成単糖とし、フコースおよび/又はラムノースを側鎖に含む上記多糖類について、化粧品の全量に対して0.01重量%~1重量%に相当する量を上記水および/又は親水性溶媒に溶解させて溶液を製造した後に、

融点が45℃以上の高級アルコールを2種以上含有する上記高級アルコールについて、化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量と、上記油性成分について、化粧品の全量に対して1重量%~20重量%に相当する量を上記溶液に添加し、溶解させ、70℃以上で乳化攪拌させ、

更に、乳化攪拌したまま上記成分が含有された上記溶液を40℃以下まで冷却させる

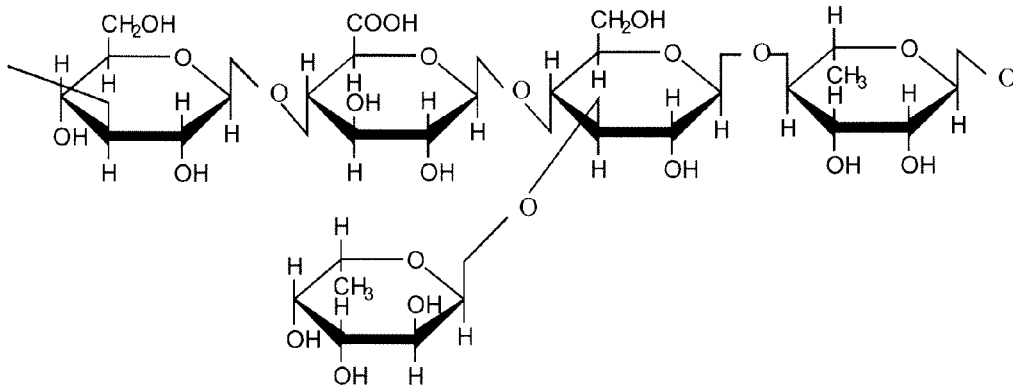
ことを特徴とする乳化状態の化粧料の製造方法。

- [17] 上記含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、微粒子酸化チタンに直接含水ケイ酸及びおよび含水ケイ酸化合物にて直接表面処理、あるいはメチルヒドロジェンポリシロキサンにて表面処理をした後、含水ケイ酸および含水ケイ酸化合物にて表面処理する微粒子酸化チタンである請求項15記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [18] 上記含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、実質的にアルミニウム又はアルミニウム化合物を含まない微粒子酸化チタンである請求項15に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [19] 上記表面に含水ケイ酸及び／又は含水ケイ酸化合物を被覆した微粒子酸化チタンは、上記化粧料の全量に対して1重量%～20重量%含有され、上記高級アルコールは上記化粧料の全量に対して1重量%～15重量%含有され、上記高級アルコールを除く油性成分は上記化粧料の全量に対して0.5重量%～30重量%含有された請求項15に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [20] 上記高級アルコールは融点が45℃以上であり、少なくとも2種以上を用いる請求項15に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [21] 上記2種以上の高級アルコールの混合比は、最大配合量となる高級アルコールと最少配合量となる高級アルコールと混合比が1:1～5:1の範囲とする請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [22] 上記高級アルコールは、ヘキサデカノール、オクタデカノール、エイコサノール及びドコサノールから選ばれた2種以上であり、選ばれた2種以上の各々が上記化粧料の全量に対して0.4重量%以上含まれ、その合計が上記化粧料の全量に対して0.8重量%～20重量%含有させた請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。
- [23] 上記化粧料は、第三リン酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、テトラポリリン酸カリウム、ペンタポリリン酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、

ヒドロキシエタンジホスホン酸、ジエチレントリアミン五酢酸からなる群より選ばれる1種以上を上記化粧料の全量に対して0.05重量%~5重量%含有させた請求項15項に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

- [24] 上記多糖類は、少なくとも下記的一般式(化1)で表される多糖が含ませた請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

[化1]



- [25] 上記油性成分が、少なくとも  
油性成分(A)として、シリコーン油、フッ素化炭化水素及びその誘導体、炭化水素、脂肪酸、1価アルコールの脂肪酸エステル、動植物油脂、オキシカルボン酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40℃未満)、液体ロウから選ばれた1種以上のものと、

油性成分(B)として、固体ロウ、2価の高級アルコール、環状アルコール及びその脂肪酸エステル、多価アルコールの脂肪酸エステル(融点40℃以上)、リン脂質から選ばれた1種以上のものを

重量比で上記油性成分(A)と上記油性成分(B)が2:1~50:1となる範囲で含ませた請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

- [26] 上記油性成分(A)は、ジメチルポリシロキサン、トリメチルポリシロキサン、スクワラン、パラフィン、パルミチン酸イソプロピル、ミスチン酸ミスチル、ミスチン酸イソステアリル、トリエチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル酸・カプリン酸の混合酸)グリセリル、ぶどう種子油、ローズヒップ油、ヒマワリ油、オリーブ油、アボガド油、マカデミアナ

ツツ油、メドホーム油、シア油、ホホバ油から選ばれた1種以上のものであり、

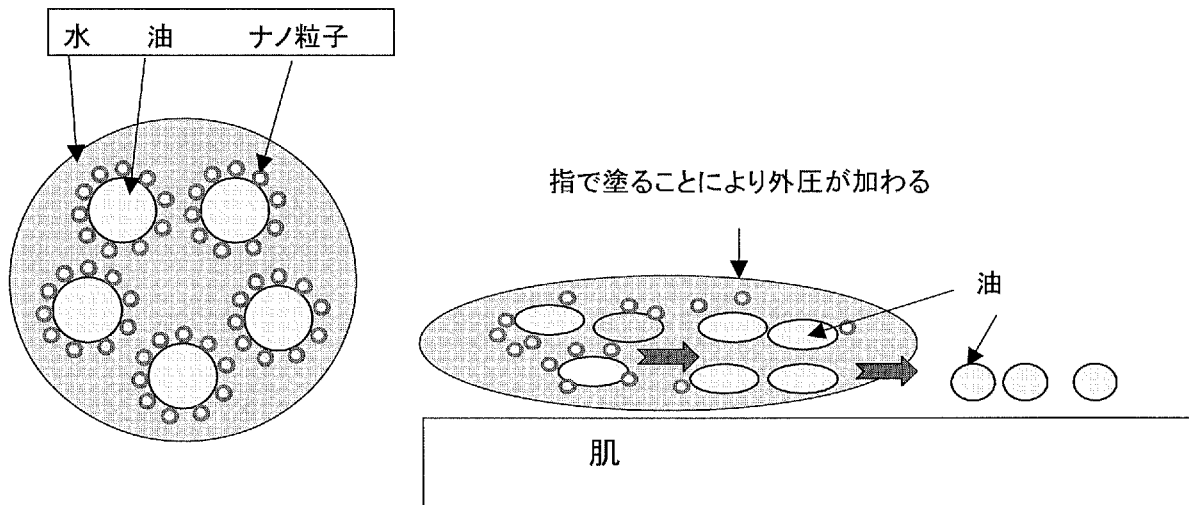
上記油性成分(B)は、ミツロウ(蜜蝋)、水素添加ホホバ油、キミルアルコール、パチルアルコール、コレステロール、ステアリン酸コレステリル、フィトステロール、トリミリスチン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリルから選ばれた1種以上のものであり、

上記油性成分(A)と上記油性成分(B)を組み合わせる請求項25に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

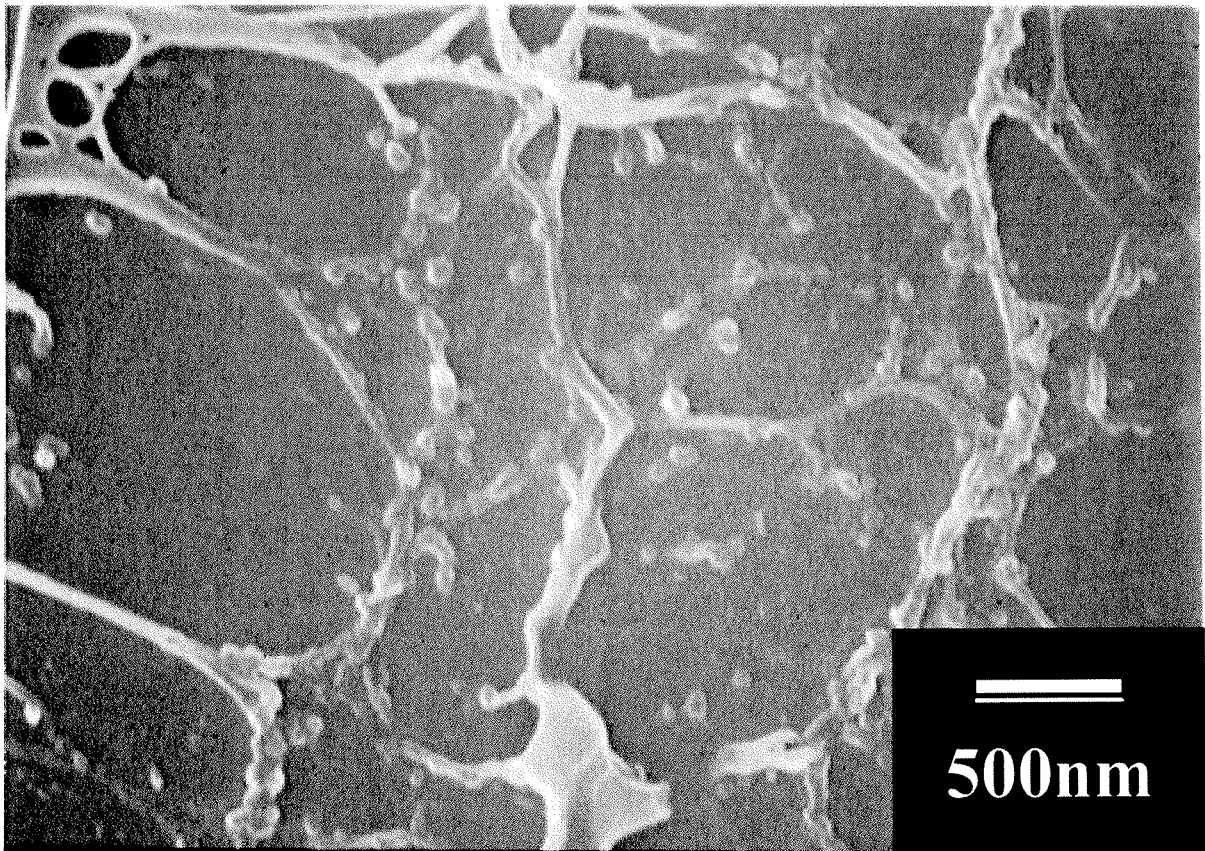
[27] 上記化粧料が、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤あるいはアルキレン(炭素数2~4)オキシド付加物からなる非イオン性界面活性剤のいずれも含まない請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

[28] 上記化粧料において、上記多糖類をランダムな粒径に細分化させた請求項15または請求項16に記載の乳化状態の化粧料の製造方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/063145

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 A61K8/73(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/31  
 (2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/63(2006.01)i,  
 A61K8/891(2006.01)i, A61K8/92(2006.01)i, A61K8/97(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)  
 A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	WO 2003/082225 A1 (HAKUTO KABUSHIKI KAISHA), 09 October, 2003 (09.10.03), Examples 7, 8 & AU 2003221093 A1 & EP 1500385 A1	1-28
Y	WO 2006/028012 A1 (HAKUTO KABUSHIKI KAISHA), 16 March, 2006 (16.03.06), Full text (Family: none)	1-28
Y	WO 2003/072070 A1 (HAKUTO KABUSHIKI KAISHA), 04 September, 2003 (04.09.03), Full text & AU 2003211253 A1 & EP 1486193 A1	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 October, 2007 (09.10.07)	Date of mailing of the international search report 16 October, 2007 (16.10.07)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/063145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2007-238516 A (HAKUTO KABUSHIKI KAISHA), 20 September, 2007 (20.09.07), Particularly, Claims (Family: none)	2, 7, 8, 10-14, 16, 21, 22, 24-28
P,A	JP 2007-008901 A (HAKUTO KABUSHIKI KAISHA), 18 January, 2007 (18.01.07), Full text (Family: none)	1-28

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/063145

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

A61K8/98(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

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

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A61K8/73(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/63(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61K8/92(2006.01)i, A61K8/97(2006.01)i, A61K8/98(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00</p>															
<p>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</p> <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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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 colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X, Y</td> <td>WO 2003/082225 A1 (HAKUTO KK) 2003.10.09, 実施例 7, 8 参照 &amp; AU 2003221093 A1 &amp; EP 1500385 A1</td> <td colspan="2">1-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2006/028012 A1 (HAKUTO KK) 2006.03.16, 全文参照 ファミリーなし</td> <td colspan="2">1-28</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号		X, Y	WO 2003/082225 A1 (HAKUTO KK) 2003.10.09, 実施例 7, 8 参照 & AU 2003221093 A1 & EP 1500385 A1	1-28		Y	WO 2006/028012 A1 (HAKUTO KK) 2006.03.16, 全文参照 ファミリーなし	1-28	
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 請求の範囲の番号													
X, Y	WO 2003/082225 A1 (HAKUTO KK) 2003.10.09, 実施例 7, 8 参照 & AU 2003221093 A1 & EP 1500385 A1	1-28													
Y	WO 2006/028012 A1 (HAKUTO KK) 2006.03.16, 全文参照 ファミリーなし	1-28													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.10.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.10.2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>高岡 裕美</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3452</p>													
		4C	9737												

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/072070 A1 (HAKUTO KK) 2003.09.04, 全文 & AU 2003211253 A1 & EP 1486193 A1	1-28
PX	JP 2007-238516 A (HAKUTO KK) 2007.09.20, 特に、特許請求の範囲参照 (ファミリーなし)	2, 7, 8, 10-14, 16, 21, 22, 24-28
PA	JP 2007-008901 A (HAKUTO KK) 2007.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1-28