

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4074246号
(P4074246)

(45) 発行日 平成20年4月9日 (2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日 (2008.2.1)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 5/00 (2006.01)	CO8L 5/00
CO8K 3/32 (2006.01)	CO8K 3/32
CO8K 5/17 (2006.01)	CO8K 5/17
CO8K 5/5317 (2006.01)	CO8K 5/5317
CO8K 5/09 (2006.01)	CO8K 5/09

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-507184 (P2003-507184)	(73) 特許権者 000227009 日清オイリオグループ株式会社 東京都中央区新川1丁目23番1号
(86) (22) 出願日 平成14年6月21日 (2002.6.21)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2002/006214	(73) 特許権者 000118615 伊那食品工業株式会社 長野県伊那市西春近5074番地
(87) 国際公開番号 W02003/000787	
(87) 国際公開日 平成15年1月3日 (2003.1.3)	(74) 代理人 100092820 弁理士 伊丹 勝
審査請求日 平成16年10月13日 (2004.10.13)	(74) 代理人 100103274 弁理士 千且 和也
(31) 優先権主張番号 特願2001-190144 (P2001-190144)	(72) 発明者 加知 久典 日本国神奈川県横浜市港北区小机1408-1
(32) 優先日 平成13年6月22日 (2001.6.22)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ゲル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A成分：1種類以上のガラクトマンナン類からなる糊料、B成分：キサンタンガム、C成分：1種類以上の金属イオン封鎖剤、及び水を含有する水性ゲル組成物であって、該水性ゲル組成物のpHが、C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpH範囲内であって、それらの質量比がA成分：B成分＝1：4～4：1、かつ、（A成分＋B成分）：C成分＝1：10～99：1である水性ゲル組成物。

【請求項2】

水性ゲル組成物中の（A成分＋B成分）の含量が0.1～10質量％であることを特徴とする請求項1記載の水性ゲル組成物。

【請求項3】

C成分1g当たりが30mg以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるpHの範囲が、pH5～12の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性ゲル組成物。

【請求項4】

ゾル-ゲル転移温度が45～60の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載の水性ゲル組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4いずれか記載の水性ゲル組成物を含有するパック状化粧料。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は強度に優れ、且つ加工性に優れる水性ゲル組成物に関し、詳しくはガラクトマンナン類より選ばれる少なくとも１種以上の糊料と、キサンタンガムと、金属イオン封鎖能を有する塩類の１種または２種以上とを組み合わせる含有した水性ゲル組成物に関する。

〔背景技術〕

水性ゲル化剤は医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品などに使用されており、水性合成高分子や天然高分子などが用いられている。代表的な物質としては、合成高分子としてポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムなど、天然高分子としてはカラギナン、ゼラチン、ジェランガム、寒天、アルギン酸ナトリウムなどが知られている。

一般に水性ゲル組成物を得る場合、糊料及びその他成分を均一に加温溶解した後、充填・冷却を行い、製品とする場合もあるが、多くは充填前にバルク品の検査をするため、加温溶解したゾル状態ではなくゲル状態で保管し、検査合格後に充填ラインに移し、再加熱して充填していた。そのために水性ゲル組成物のゾル - ゲル転移温度が高い場合、再加熱する時間、エネルギーが多くかかるだけでなく、ライン全体を高温に保温する必要があり、コストや設備上の制約が多かった。しかし逆にゾル - ゲル転移温度が４０より低い場合には、保管・輸送中に性状が変化し、製品安定性に影響を及ぼすため好ましくない。

天然高分子の形成する水性ゲルは、生分解性や人体に対する安全性、化学合成反応によって生じる廃水、排ガス、廃溶剤などの環境への問題を考慮することなく、産業上のどの分野においても安心して使用できる、汎用性の広い物質であるが、カラギナン、ジェランガムはカルシウムやマグネシウム等金属イオンと反応させる必要があり、寒天は排液を生じやすく、ゼラチンは蛋白質のため、等電点付近のｐＨでは不溶化してしまうなどの問題を

抱えている。

また、ローカストビーンガム等のガラクトマンナン類とキサンタンガムを併用すると、排液のほとんどない強固なゲルを形成することはよく知られ、食品、化粧品、家庭用品などへの応用もされている。しかし、このゲル組成物はゾル - ゲル転移温度が６５と高いため、水性ゲル材料として用いる場合、製造時特に充填時には配管などの温度をそれ以上に保ったまま作業をしなければならず、処方中へ高温での安定性が悪い成分を配合することが困難であった。またゾル状態の粘度が高いことや、ゾルであっても完全な流動体ではなく、形を保ったまま流れようとする性質を有するため、一定量を充填することが困難であり、問題を起こすことがしばしばあった。このため、このゲルは強度、保水性など、水性ゲルとして群を抜く優れた性状を持つにも関わらず、その使用頻度は低く、敬遠されてきた。

〔発明の開示〕

以上のようなことから、高いゲル強度を有しながら、適度なゾル - ゲル転移温度を有し、加工が容易な物性を有する水性ゲル組成物が強く望まれており、本発明ではそれらの要求を満たす水性ゲル組成物を得ることを目的とする。

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも１種以上の糊料と、キサンタンガムと、金属イオン封鎖剤の１種または２種以上を必須成分とし、アルカリ土類金属イオンに対して一定以上の封鎖能を発揮するｐＨに調整した水性ゲル組成物が、高いゲル強度を有し、且つ適度なゾル - ゲル転移温度を有し、加工が容易な水性組成物を与えることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、Ａ成分：１種類以上のガラクトマンナン類からなる糊料、Ｂ成分：キサンタンガム、Ｃ成分：１種類以上の金属イオン封鎖剤、及び水を含有する水性ゲル組成物であって、該水性ゲル組成物のｐＨが、Ｃ成分１ｇ当たりが３０ｍｇ以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるｐＨ範囲内であって、それらの質量比がＡ成分：Ｂ成分＝１：４～４：１、かつ、（Ａ成分＋Ｂ成分）：Ｃ成分＝１：１０～９９：１である水性ゲル組成物を提供する。

本発明に係る水性ゲル組成物においては、水性ゲル組成物中の（Ａ成分＋Ｂ成分）の含量が０．１～１０質量％であることが好ましい。

また、本発明に係る水性ゲル組成物において、Ｃ成分１ｇ当たりが３０ｍｇ以上のアルカリ土類金属イオンを封鎖できるｐＨの範囲が、ｐＨ５～１２の範囲であることが好ましい

。さらに、本発明に係る水性ゲル組成物において、ゾル - ゲル転移温度が 45 ~ 60 の範囲にあることが好ましい。

また、本発明は、前記水性ゲル組成物を含有するパック状化粧料を提供する。

本文中のゲル強度とは、特に断わりのない場合は、レオメーター測定で得られるデータのうち、破断強度 (g / cm^2) を指し示すものとする。

本発明でいう水性ゲル組成物とは、水溶液や水中油型乳化物などの水層に、高分子化合物が膨潤することで、3次元架橋構造を形成し、粘性のある液体から、かなり硬い固体まで変化するものであり、この架橋構造は化学反応による必要はなく、水素結合のような2次結合によっても可能である。

従来のガラクトマンナン類とキサンタンガムのゲル組成物は、ゾル - ゲル転移温度は約 65 と高く、ゾル化して流動性を出すためには 80 以上の加熱が必要で、なおかつ得られるゾルの粘度は高く、作業性も悪かった。

一方、本発明の水性ゲル組成物は、45 ~ 60 の温度領域においてゲル - ゾル転移点を有するため、ゲル強度はガラクトマンナン類とキサンタンガムのゲル組成物と同等かそれ以上でありながら、60 ~ 80 程度の加熱によって容易にゾル化状態とすることができる。また、このゾル - ゲル転移は何度でも可逆的に行うことができる。

したがって、再加熱による充填加工が容易であり、熱に不安定なものでも余計な熱履歴がかからず配合ができ、さらにその転移温度は保存温度や輸送中に性状の変化することが少ない温度範囲であるため、従来にない水性ゲル材料として汎用性は広い。また本発明の水性ゲル組成物の固化前のゾル及び、水性ゲル組成物を加熱溶解して得られるゾルの粘度は低だけでなく、従来のガラクトマンナン類とキサンタンガムのゾル特有の保形しながら流動する性質を持たず、ほぼ完全な流動体の性質を示すため、一定量充填することが容易である。ただし、ゾル - ゲル転移温度が 30 より低い場合には、保管・輸送中に性状が変化し、製品安定性に影響を及ぼすため好ましくない。

本発明において、金属イオン封鎖剤を加えることにより、粘度低下に併せてゾルの物性が変化することで、加工性が改善されていると考えられるため、高粘度であっても加工性が良好な場合もあり、粘度測定のみで加工性を議論することは困難ではあるが、例えば水性成分中においてガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも1種以上の糊料とキサンタンガムの総和の濃度が1質量%のときの、水性ゲル組成物の加工性を、水性ゾルの粘度値により評価するとき、B L 型粘度計において 60 、 6 r p m で 1 ~ 3 0 0 0 0 m P a · s であると作業が容易で、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 0 m P a · s であるとよい。本発明のガラクトマンナン類とは、D - マンノース主鎖に D - ガラクトース側鎖を持つ多糖類で、天然多糖類の例としては、ローカストビーンガム、タラガム、グァーガム、カシアガム、フェヌグreekガム等が挙げられる。その中でもローカストビーンガムが物性の面でもっとも優れている。これらの多糖類は未精製品、精製品が市販されているが、本発明においては、そのどちらを使用しても、目的の水性ゲル組成物の物性を損なうものではない。

キサンタンガムは、微生物キサントモナス・カンペストリス (*Xanthomonas campestris*) により、澱粉、グルコース、ショ糖等の炭水化物から発酵して作られる微生物多糖類の一種である。これを水に分散させると、チクソトロピー性の粘性液を与え、その特異な性質は食品、化粧品、インキなどさまざまな分野に応用されている。ガラクトマンナン類の水溶液とキサンタンガム水溶液は、それぞれ粘性液であるが、それらを組み合わせると水性ゲルを形成することは良く知られた事実であり、ガラクトマンナン類とキサンタンガムの質量比は 1 : 4 ~ 4 : 1 のとき、ゲル強度が高く、ほとんど排水のない水性ゲル化物を得ることができる。この比率を外れるところでは、十分な強度を持ったゲルは得られず、ほとんど粘性液に近いものとなった。

好ましくは、ガラクトマンナン類より選ばれる少なくとも1種以上の糊料と、キサンタンガムの総和の濃度は水性組成物中において、0.1 ~ 1.0 質量%、好ましくは 0.3 ~ 5 質量%、さらに好ましくは 0.5 ~ 3 質量%であるとき、強固なゲルを形成する。0.1

10

20

30

40

50

質量%より低い濃度でもゲル化物は得られ、弱いゲルが目的を果たすような場合などには適している。

さらに高いゲル強度を有するゲル組成物を得るために、ガラクトマンナン類およびキサンタンガムの一部もしくは全部が加熱処理し改質されたものを用いてもよい。加熱処理品としては、ガラクトマンナン類では水分が50%以下、55~100で5分~200時間、もしくは100~150で1分~50時間処理されたもの、キサンタンガムでは水分が50%以下55~150で1時間~50時間処理されたものが好ましい。これらの処理方法については特開2000-26504で開示されている。

従来金属イオン封鎖剤は、洗剤、化粧品、家庭用品、染料などに、洗浄性能の向上、変質変色の防止を主な目的として使用されている。本発明においては、それら金属イオン封鎖剤を1種または2種以上の混合で、それらの1gがアルカリ土類金属イオン(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)を30mg以上1000mg未満、好ましくは50mg以上700mg未満、更に好ましくは70mg以上500mg未満封鎖するpHに調整して用いる。pH調整剤は水溶性で酸性またはアルカリ性を示す既知のもので良く、特に限定するものではない。

10

ガラクトマンナン類とキサンタンガムの総和質量とそのような金属イオン封鎖剤の総質量の比は、1:10~99:1、好ましくは1:5~50:1、さらに好ましくは、1:2~25:1であると良い。この比率で用いることで、水性組成物のゾル-ゲル転移温度は低下し、さらにゾルの粘度が低くなるため、加工の容易なゲル組成物を得ることができる。このゾルを冷却すると、高いゲル強度を有する水性ゲル組成物が得られる。金属イオン封鎖剤の比率がこれよりも低いときは、ゾル-ゲル転移温度の低下度合が不十分であり、逆に比率が高いときは、最終的に得られる水性ゲル化物のゲル強度が低くなるため本発明の目的にそぐわない。また金属イオン封鎖剤がアルカリ土類金属イオンを封鎖する量が30mg/gより少ないpHに調整されたとき、ゾル-ゲル転移温度の低下度合は不十分であり、本発明の目的にそぐわない。

20

好ましくは水溶液のpHは5~12に調整されるのが良い。金属イオン封鎖剤の多くはこの範囲で、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオンを良く封鎖するためであるが、ヒドロキシエタンジホスホン酸のように、pHに関わらず封鎖能を有するものもあるため、必ずしもこの限りではない。また水性ゲルの使用目的にもよるが、人の肌に直接触れるような、医薬品、化粧品などでは安全性を考慮し、そのpHの範囲が好ましい。ただし、芳香剤などの家庭用品、家庭用雑貨やその他、人体に触れないような剤型においてはその限りではない。

30

本発明に使用できる金属イオン封鎖剤の例を挙げると、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)およびその塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)およびその塩、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸(DHEDDA)およびその塩、1,3-プロパンジアミン四酢酸(1,3PDTA)およびその塩、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)およびその塩、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)およびその塩、ニトリロ三酢酸(NTA)およびその塩、トリポリリン酸およびその塩(TPP)、ヘキサメタリン酸およびその塩(HMP)、ヒドロキシエタンジホスホン酸およびその塩(HEDP)、フィチン酸およびその塩、ほう酸およびその塩、グルコン酸およびその塩、クエン酸およびその塩、リンゴ酸およびその塩、酒石酸およびその塩、コハク酸およびその塩などが挙げられる。

40

それらの中でも、エチレンジアミン四酢酸およびその塩、トリポリリン酸およびその塩、ヘキサメタリン酸およびその塩、ヒドロキシエタンジホスホン酸およびその塩を用いるのが好ましい。

また従来、クエン酸、リンゴ酸などは食品分野において、酸味料として広く使用されているが、そこではpHを4以下に保つことで、菌の繁殖を防ぐという目的を含むこともあり、そのような酸性下では、ガラクトマンナンとキサンタンガムのゲル強度が低下するため、本発明とは目的が異なる。

なお、本発明の水性ゲル組成物にその他の成分として、水溶性アルコール、水溶性高分子

50

、界面活性剤、固体、半固体、液状の油剤、無機塩、有機塩、防腐・抗菌剤、酸化防止剤、香料等を目的の物性に応じて配合してもよい。また、その他の成分を配合することについては本発明の特性を損なわない範囲であれば何ら問題ない。

それぞれ特に限定されるものではないがいくつか例を挙げると、水溶性アルコール類としてはエタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；ソルビトール、キシリトール、マルトース等の糖アルコール；プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール等の多価アルコールが挙げられる。

水溶性高分子としてはアラビアゴム、グアーガム、カラギーナン、ペクチン、マルメロ等の植物系高分子、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、ゼラチン等の動物系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系高分子；ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子；ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系高分子等がある。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤としては、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等；アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合等のカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等が挙げられる。

油剤としては天然動植物油脂類、及び半合成油脂、炭化水素油、高級脂肪酸、エステル油、シリコン油等があるが、天然動植物油脂類、及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、オリーブ油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、小麦胚芽油、ゴマ油、米胚芽油、米糠油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、菜種油、馬脂、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマワリ油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、ヤシ油、硬化ヤシ油、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、ラノリン脂肪酸イソプロピル、POEラノリンアルコールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエステル等；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、パラフィンワックス、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等；高級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、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等；エステル油としては、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、イソステアリン酸イソステアリル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、2-エチルヘキサン酸セチル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、コハク酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、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、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、リンゴ酸ジイソステアリル等；グリセライド油としては、トリイソオクタン酸グリセライド、トリイソステアリン酸グリセライド、トリイソパルミチン酸グリセライド、トリ2-エチルヘキサン酸グリセライド、トリミリスチン

10

20

30

40

50

酸グリセライド等；シリコン油としてはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、オクタ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、ステアロキシシリコン等の高級アルコキシ変成シリコン、アルキル変成シリコン、高級脂肪酸エステル変性シリコン、高級脂肪酸エーテル変性シリコン等が挙げられる。

防腐・抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール類、サリチル酸、塩化ベンザルコニウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。

10

本発明の水性ゲル組成物の製造方法について次に示すが、製造方法は必ずしもこれに限定されるわけではない。

ガラクトマンナン類の中から選ばれる少なくとも１種以上の糊料とキサンタンガムの所定の量を水に添加後、プロペラなどを用いて分散させ、70 以上95 未満に加熱してそれらを完全に溶解させる。その後、金属イオン封鎖剤を加え、さらにpH調整剤を添加することで、アルカリ土類金属イオンを一定量以上封鎖するpHに水溶液を調整し、水溶性アルコール、水溶性高分子、界面活性剤、固体、半固体、液状の油剤、無機塩、有機塩、防腐・抗菌剤、酸化防止剤、香料等のその他の添加成分を加える。得られたゾルを好みの型に流し込み、10～30 で30～60分間冷却することで水性ゲル組成物を得る。このとき、ガラクトマンナン類から選ばれる糊料とキサンタンガムを溶解させるときの温度は70 未満でも可能ではあるが、よりゲル強度が高い水性ゲル組成物を得るためには70 以上が好ましい。また、型に流し込んだ後の冷却温度についても、よりゲル強度が高い水性ゲル組成物を得るためには、30 以下が好ましい。

20

また、金属イオン封鎖剤を糊料溶解前の精製水に溶解し、アルカリ土類金属イオンを一定量以上封鎖するpHに調整後、糊料を加えて加熱溶解するという製造方法でも良い。このようにして得られた水性ゲル組成物は、先に記載した製造方法で得られた水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。

また、このようにして得られた水性ゲル組成物を、60～80 で加熱溶解してゾル状態に戻し、その後ゾルを好みの型に流し込み、10～30 で30～60分間冷却することで再び水性ゲル組成物を得ることもできる。このようにして得られた水性ゲル組成物も、再加熱前の水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。ここで、一度ゲル化した水性ゲル組成物を加熱溶解する際の再加熱温度は、均一なゾル溶液を得るためには60 以上が好ましい。また、一度ゲル化したものを加熱溶解して型に流し込んだ後の冷却温度は、再加熱前のゲルと同程度のゲル強度の水性ゲル組成物を得るためには30 以下が好ましい。

30

香料、熱に不安定な物質、揮発性物質などの、熱を嫌う物質を加えるタイミングとしては、糊料溶解後60 まで冷却後に添加することが好ましい。こうすることで、余計な熱履歴がかからず、物質をロスすることが抑えられる。

また、一度ゲル化した水性ゲル組成物を、60～80 で加熱溶解してゾル状態にし、60 まで冷却後にそれら物質を添加し、その後ゾルを好みの型に流し込み、10～30 で30～60分間冷却することで水性ゲル組成物を得ることもできる。このようにして得られた水性ゲル組成物も、再加熱前の水性ゲル組成物と、粘度及びゲル強度等の点で全く同様のものとなる。

40

本発明の水性ゲル組成物は、上記に記載したようにゾル化する場合の再加熱が容易であるという特性を有するため、製造時における再加熱時間が短縮され、ゾル化のためのエネルギーコストが安くなる。また、ゾルは一定の流動性を有するため、充填時の配管への加熱が必要なく、加熱による成分の劣化が生じない。また、一定量を正確に充填することが容易となるため、充填の作業性が高まる。

パックは古くから用いられている化粧品の一つであり、顔のみならず、首、肩、腕、脚などの部分用ばかりか、全身にも用いられる。ピールオフタイプ、ふき取りまたは洗い流し

50

タイプ、固化後剥離タイプ、貼布タイプなど多種多様な製剤があり、パックからくる水分、保湿剤、エモリエント剤と、パックの閉塞効果により、皮下からくる水分によって保水され、皮膚を柔軟にする。

本発明の水性ゲル組成物は、その性能、加工性から、不織布に塗布する貼布タイプのパック状化粧料のゲル素材としても有用性が高い。

本発明の水性ゲル組成物を含む、パック状化粧料を得る方法として、ガラクトマンナン類、キサンタンガム、金属イオン封鎖剤、グリセリン、プロピレングリコール、精製水を攪拌しながら、80、30分加温溶解し、pH調整剤でpH5～12に調整し、その他香料や美容成分などを添加し冷却する。得られたゲル組成物を加温溶解し、溶液を不織布にうすく塗り、冷却固化した後、顔型、四角など所望の形に切り抜くことで、パック状化粧料を得る。こうして得られたパック状化粧料は香料や美容成分を損なうことなく、使用感も良好であった。

本発明の水性ゲル組成物においては医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品、家庭用雑貨、食品だけでなく、材料として建築、農薬、飼料、肥料、塗料、インキ、セラミックス、樹脂または接着剤などの工業分野に幅広く利用することができる。

本発明においてはガラクトマンナン類とキサンタンガムと金属イオン封鎖剤で作る水性ゲル組成物であり、ゲル強度が高く、加工性に優れ、医薬品、医療器具、医薬材料、化粧品、家庭用品、家庭用雑貨、食品だけでなく、材料として建築、農薬、飼料、肥料、塗料、インキ、セラミックス、樹脂または接着剤などの工業分野に幅広く利用することができる。なお、本発明品は各産業に利用する際に他の第三成分を配合して利用することが可能である。その際全ての成分を同時に配合し溶解する方法はもちろんのこと、熱に不安定な成分などは、ゲル組成物を再加熱し、ゾル状態を得た後に配合する方法も可能である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

本発明を以下実施例、比較例によって具体的に説明するが、これらは本発明を例証するためのものであって、本発明を何ら限定するものではない。

表 1

1 g の金属イオン封鎖剤が封鎖できるアルカリ土類金属イオンの量 (mg) の一例を表 1 に示す。

金属イオン封鎖剤	EDTA 注 1)	NTA- 3Na 注 2)	TPP- 5Na 注 3)	HMP- 6Na 注 4)	HEDP -4Na 注 5)	CA- 3Na 注 6)	EDTA 注 1)	NaH ₂ PO ₄ 注 7)
pH	10	10	10	10	10	10	4	10
Ca ²⁺ (mg/g)	135	124	58	68	316	63	19	1.32
Mg ²⁺ (mg/g)	82	76						

注 1) エチレンジアミン四酢酸として帝国化学産業社製市販品を使用。

注 2) ニトリロ三酢酸三ナトリウムとして帝国化学産業社製市販品を使用。

注 3) トリポリリン酸ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

注 4) ヘキサメタリン酸ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

注 5) ヒドロキシエタンジホスホン酸ナトリウムとしてヘンケル社製市販品を使用。

注 6) クエン酸三ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

注 7) リン酸二水素ナトリウムとして和光純薬社製市販品を使用。

2. ゲル強度（破断強度）の測定

10

20

4. ゼル - ゼル転移温度測定と評価

表 2

30

40

合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水溶液の pH9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

注 9) 三栄源 F・F・I 社製市販品を使用。

注 10) 三栄源 F・F・I 社製市販品を 120℃ 下で 10 分間加熱処理して使用。

注 11) ケルコ社製市販品を使用

注 12) 加熱処理したキサンタンガムとして日清製油社製市販品を使用。

表 3

実施例 1～10 (結果)

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
破断強度 (g/cm ²)	250	322	96	108	317	309	330	307	295	325
粘度試験 (mPa・s)	○ 1960	○ 5020	○ 1500	○ 1480	○ 5960	○ 4900	○ 9520	○ 7000	△ 12200	○ 6300
ゾル-ゲル温度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 4

比較例 1～7 (配合)

比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7
成分	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
ロ-カストヒ-ンカ' ΔA	0.5		0.9	1.6			
ロ-カストヒ-ンカ' ΔB		0.5			0.5	0.5	0.5
キサンタンカ' ΔA	0.5		2.1	0.4			
キサンタンカ' ΔB		0.5				0.5	0.5
カラキ-ナン					0.5		
EDTA						0.1	
NaH ₂ PO ₄							0.2
PH 調整剤						適量	適量
精製水①	90	90	90	90	90	90	90
精製水② (pH 調整水)	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計	100	100	100	100	100	100	100
水溶液の pH	7	7	7	7	7	4	10

表 5

比較例 1～7 (結果)

比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7
破断強度 (g/cm ²)	252	320	90	109	310	267	285
粘度試験 (mPa・s)	×	×	×	×	○	×	×
	32300	68200	45500	39000	6240	64200	66700
ゲル化温度	×	×	×	△	△	×	×

これらの結果より、本発明品が破断強度の強いこと、60 での粘度が低く、ゾル-ゲル転移温度が低い水性ゲル化物であることが示された。一方比較品 1～4 は、破断強度は本

10

20

30

40

50

発明品とはほぼ同等であるが、粘度が高く、60 では既にゲル化が始まっているものもあり、取り扱いが困難であった。また比較例5では、キサンタンガムの代わりにカラギーナンを用い、破断強度、粘度が本発明品と類似のものが得られたが、保存による排液が激しく、使用に耐えられるものではなかった。さらに比較例6、7は本発明とは異なり、アルカリ土類金属イオンを封鎖する能力の低いpH域に調整したものおよび、アルカリ土類金属イオンを封鎖する能力の低い金属イオン封鎖剤を配合したものであるが、ゾルの粘度を下げる効果が小さく、ゾル-ゲル転移温度もほぼ変化せず、未添加の比較例2と比べてもほとんど差がなかった。

5. フェイスマスクの調製と評価

水性ゲル組成物は、表6に示す配合で調製を行った。具体的には、25 の精製水▲1▼を羽根型攪拌機で攪拌しながら、精製水中に糊料を徐添した。糊料を分散させた後、加温を開始し、80 で30分攪拌して溶解した。金属イオン封鎖剤(HMP-6Na:ヘキサメタリン酸ナトリウム)を加えpH9に調整した後、80 の精製水▲2▼をpH9に調整した状態で添加攪拌した。その後30 以下まで放冷することで水性ゲル組成物を得た。

得られた水性ゲル組成物を65 に加温し、リモネン等のその他成分を添加した。その後、不織布に約1mmの厚さに塗り、冷却後顔型に切り抜き、水性ゲル組成物を塗布したフェイスマスクを得た。65 では粘度が高く、上手く不織布に塗れない場合は、再度加熱して十分に粘度を低くしておき、その温度を保ったまま、速やかに塗布することで調製した。上記の様にして得たフェイスマスクを、被験者10名の顔に貼り、香りの強さにより、リモネンの残量について検証した。その際リモネン未添加の比較例10の香りを基準0(0点)として、香りが強くなるにしたがい、+(1点)、++(2点)、+++(3点)と評価し、Σ(人数×点数)の数値で表した。結果は表6に示した。

表6

処方例

	実施例 11	実施例 12	比較例 8	比較例 9	比較例 10
成分	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
精製水①	90	90	90	90	90
精製水② (pH9)	残量	残量	残量	残量	残量
キサンタンガムB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ロ-カストヒ-ンガムB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
HMP-6Na	0.2	0.2	—	—	—
pH 調整剤	適量	適量	適量	適量	—
HCO-60(注13)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
リモネン	0.01	0.02	0.01	0.05	—
グリセリン	5	5	5	5	5
プロピレングリコール	5	5	5	5	5
メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
計	100	100	100	100	100
評価	17 点	24 点	2 点	9 点	0 点
+++ (3 点)	1 人	6 人	0 人	0 人	—
++ (2 点)	6 人	2 人	0 人	1 人	—
+(1 点)	2 人	2 人	2 人	7 人	—
0 (0 点)	1 人	0 人	8 人	2 人	—

注13) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油として、花王(株)社製を使用。

この結果より、実施例11、12は、リモネン配合により、芳香が基準と比べて顕著に感

じられているのに対し、比較例 8 では基準との差を感じる人がほとんどなく、リモネンを増量した比較例 9 でようやく、実施例 1 1 と同等の芳香が得られた。比較例では不織布に塗る際に、粘度が高く、80 までの再加熱が必要だったため、その際リモネンが揮発して失われてしまい、以上の様な評価結果になったと考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
A 6 1 K	8/73	(2006.01)	A 6 1 K	8/73
A 6 1 K	9/06	(2006.01)	A 6 1 K	9/06
A 6 1 K	47/36	(2006.01)	A 6 1 K	47/36

(72)発明者 大山 慶一
日本国神奈川県横浜市磯子区森 6 丁目 2 7 番 9 号

(72)発明者 小島 正明
日本国長野県伊那市西春近 5 0 7 4 番地 伊那食品工業株式会社内

(72)発明者 酒井 武彦
日本国長野県伊那市西春近 5 0 7 4 番地 伊那食品工業株式会社内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平 0 3 - 0 8 1 2 1 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 5/00
A61K 8/73
C08K 3/32
C08K 5/09-5/098
C08K 5/17
C08K 5/5317