

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/132018 A1

(51) 国際特許分類:

A61Q 1/02 (2006.01) *A61K 8/37* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01) *A61K 8/44* (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/047151

(22) 国際出願日: 2020年12月17日(17.12.2020)

(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 2019-239664 2019年12月27日(27.12.2019) JP

(71) 出願人:株式会社資生堂(**SHISEIDO COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 香 取 崇 広 (**KATORI, Takahiro**); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 渡辺 百合香(**WATANABE, Yurika**); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 渡辺 つかさ(**WATANABE, Tsukasa**); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:伊東 忠重, 外(**ITOH, Tadashige et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** OILY PARTICLE AND EXTERNAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 油性粒子及び外用組成物

(57) **Abstract:** Provided is an oily particle having an average particle diameter of 0.05-10mm, wherein the oily particle contains: (A) a polar oil; and (B) an oily gelling agent having a melting point of at least 60°C.

(57) 要約: 平均粒径が0.05～10mmである油性粒子であって、(A) 極性油と、(B) 融点60°C以上の油性ゲル化剤と、を含む、油性粒子である。

WO 2021/132018 A1

明 細 書

発明の名称：油性粒子及び外用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、油性粒子及び外用組成物に関する。

背景技術

[0002] クリームや乳液、リキッドファンデーション、ヘアコンディショナー等の化粧料には、水や保湿剤のように水溶性成分と油分とを同時に配合することが求められる。油と水のように互いに混ざり合わない2つの液体の一方が微粒子となり、もう一方の中に分散している状態を乳化というが、分散している乳化粒子が大きいと水と油分が分離しやすいため、従来は乳化粒子をなるべく小さくする（1～50 μm ）手法が開発されてきた。

[0003] ところで、このような粒子が大きければ、粒子に内包しうる物質やその含有量の範囲が広がり、塗布時の使用感が向上する等の利点も多い。しかしながら、乳化粒子を巨大化すると分離や凝集、合一などが起こり乳化粒子としての安定性が得られない。そこで、界面活性剤を用いて作製する乳化粒子とは全く異なる構造、すなわち、粒子の外側が固形油分の殻（シェル）で覆われた、従来の乳化粒子よりも大きい（10 mm）油性粒子であるリピッドシェルが開発された（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-20965号公報

特許文献2：特開2005-36001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来のリピッドシェルは極性の高い油分である極性油を多量に配合できなかった。そこで、本発明の一態様は、極性油を多量に配合できる油性粒子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明の一態様である、平均粒径が0.05～10mmである油性粒子であって、(A)極性油と、(B)融点60℃以上の油性ゲル化剤と、を含む、油性粒子を完成させた。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、極性油を多量に配合できる油性粒子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の一態様は、平均粒径が0.05～10mmである油性粒子であって、(A)極性油と、(B)融点60℃以上の油性ゲル化剤と、を含む、油性粒子に関する。このような油性粒子は、一定量の極性油を高含量で配合してもリピッドシェルの安定性を高めることができる。以下に本発明の一態様について詳細に説明するが、本発明の実施の形態はこれらに限定されない。

[0009] <油性粒子>

本発明の一態様である油性粒子は、平均粒径が0.05～10mmであり、固形油分であるシェル（殻）が液状油分を被覆している。固形油分は、主として油相と水相の界面に存在するが、部分的に他の油性成分と共に油性粒子の内側に存在してもよい。また、部分的に液状油分が、油相と水相との界面に存在していてもよい。このような構成であることによって、外用剤として皮膚に塗布した際に、水分の皮膚への浸透の油相成分による阻害が抑制され、かつ、水溶性増粘剤の水相における存在により、界面活性剤を配合しなくても、油相を水相中に安定に分散させることができる。

[0010] <(A)極性油>

(A)極性油は、通常、化粧品、医薬品、食品で用いられるものであれば特に限定されない。有機化合物の極性の度合いを示す指標としては、無機性値の有機性値に対する比率を表すIOB値(Inorganic/Organic Balance(無機性値／有機性値))が用いられる。IOB値における「無機性値」、「有機

性値」について、例えば、分子中の炭素原子 1 個について「有機性値」が 20、同水酸基 1 個について「無機性値」が 100 といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値」が設定されている。この「無機性値」及び「有機性値」について、有機化合物中の全ての原子及び官能基の上記値を各々積算することで、所望の有機化合物の IOB 値を算出することができる（例えば、藤田著、「化学の領域」第 11 巻、第 10 号、第 719 頁～第 725 頁、1957 年参照）。本発明の一態様である極性油の IOB 値は、特に限定されないが、0.05～0.80 であることが好ましい。

[0011] そのような極性油としては、エステル基、ポリオキシアルキレン基を連続的に有する油で、オクタン酸セチルのようなエステルや、ポリオキシアルキレン基を有する油、植物油があげられる。

[0012] それらのうち、本発明の一態様である（A）極性油は、紫外線吸収機能を有する極性油（以下、紫外線吸収極性油ともいう場合がある）を含んでいてもよい。（A）極性油に含まれる紫外線吸収極性油としては、特に限定されないが、例えば、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジリデンショウノウ誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、アントラニル誘導体、イミダゾリン誘導体、ベンザルマロナート誘導体、4, 4-ジアリールブタジエン誘導体等があげられる。具体的には、以下のとおりである。

[0013] 安息香酸誘導体としては、p-アミノ安息香酸（PABA）エチル、エチル- β -ヒドロキシプロピル PABA、エチルヘキシル- β -メチル PABA、グリセリル PABA、PEG-25-PABA、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル等があげられる。

[0014] サリチル酸誘導体としては、ホモサレート、エチルヘキシルサリチレート（サリチル酸オクチル）、ジプロピレングリコールサリチレート、TEAサ

リチレート等があげられる。

[0015] ケイ皮酸誘導体としては、オクチルメトキシシンナメート又はメトキシケイ皮酸エチルヘキシル、メトキシケイ皮酸イソプロピル、メトキシケイ皮酸イソアミル、シノキセート、DEAメトキシシンナメート、メチルケイ皮酸ジイソプロピル、グリセリルーエチルヘキサノエートジメトキシシンナメート、ジー（2-エチルヘキシル）-4'-メトキシベンザルマロネート等があげられる。

[0016] ジベンゾイルメタン誘導体としては、ブチルメトキシジベンゾイルメタン（4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン）等があげられる。

[0017] β , β -ジフェニルアクリレート誘導体としては、オクトクリレン等があげられる。

[0018] ベンゾフェノン誘導体としては、ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3又はオキシベンゾン、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-5、ベンゾフェノン-6、ベンゾフェノン-8、ベンゾフェノン-9、ベンゾフェノン-12等があげられる。

[0019] トリアジン誘導体としては、アニソトリアジン（ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン）、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、2, 4, 6-トリス（ジイソブチル-4'-アミノベンザルマロナート）-s-トリアジン等があげられる。

[0020] フェニルベンゾトリアゾール誘導体としては、ドロメトリゾールトリシロキサン、メチレンビス（ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール）等があげられる。

[0021] アントラニル誘導体としては、アントラニル酸メンチル等があげられる。

[0022] イミダゾリン誘導体としては、エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオナート等があげられる。

[0023] ベンザルマロナート誘導体としては、ベンザルマロナート官能基を有するポリオルガノシロキサン等があげられる。

[0024] 4, 4-ジアリールブタジエン誘導体としては、1, 1-ジカルボキシ (2, 2'-ジメチルプロピル)-4, 4-ジフェニルブタジエン等があげられる。

[0025] 本発明の一態様である (A) 極性油には上記の紫外線吸収極性油を、単独で、又は2種以上を組み合わせて配合してよい。例えば、紫外線吸収極性油として、メトキシ桂皮酸エチルヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、オキシベンゾン-3、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、ホモサレート、エチルヘキシルサリチレート (サリチル酸オクチル)、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、オクトクリレン、アニソトリアジン (ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン)、エチルヘキシルトリアゾンを組み合わせて配合することができる。このように、上記の誘導体のベースとなる化合物が異なる複数の紫外線吸収極性油を組み合わせて用いると、広範囲の紫外線防御作用が得られるため、好ましい。特に、メトキシ桂皮酸エチルヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルを各々単独で、又は2以上を組み合わせて配合するのが、好ましい。

[0026] 本発明の一態様である (A) 極性油が紫外線吸収極性油を含む油性粒子は、日焼け止め作用がある化粧料や医薬部外品に用いられる点で好ましい。

[0027] 上記のように、(A) 極性油が紫外線吸収極性油を含む場合とは、紫外線吸収極性油のみが配合される場合、及び紫外線吸収極性油と紫外線吸収機能がない極性油が組み合わされて配合される場合がある。紫外線吸収機能がない極性油としては、例えば、エステル油及びポリアルキレンオキシド誘導体油があげられる。具体的には、以下のとおりである。

[0028] エステル油としては、イソノナン酸イソノニル、ミリスチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、

乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、1,2-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ2-ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル（トリエチルヘキサノイン）、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、ナフタリンジカルボン酸ジエチルヘキシル、安息香酸（炭素数12～15）アルキル、セテアリルイソノナノエート、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリン、（ジカプリル酸／カプリン酸）ブチレングリコール、トリミリスチン酸グリセリル、トリ2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、セトステアリルアルコールアセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル、ジピバリン酸トリプロピレングリコール等があげられる。特に、セバシン酸ジイソプロピルを用いるのが好ましい。

[0029] ポリアルキレンオキシド誘導体油としては、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンペンタエリスリトールエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル等があげられる。

[0030] 上記のエステル油やポリアルキレンオキシド誘導体油は、本発明の一態様である（A）極性油として、単独で、又は2種以上を組み合わせで配合して

よい。エステル油を含有する極性油を紫外線吸収極性油と組み合わせて用いると、固体状の紫外線吸収極性油の溶解が促進される。例えば、メトキシ桂皮酸エチルヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルを各々単独で、又は2以上を組み合わせて、セバシン酸ジイソプロピルと組み合わせて配合するのが好ましい。

[0031] リピッドシエル粒子中に極性油を多量に配合することができれば、使用感が向上し、また紫外線吸収極性油を多量に配合することができれば、化粧品としての機能が高まる。さらに、上記のような着け心地の感触も心地よいリピッドシエルを含む製品を日焼け止め剤に適用できれば、当該製品の使用感も高まり、好ましい。

[0032] 上記のように、本発明の一態様である油性粒子は、紫外線吸収極性油等の極性油を多量に配合しても安定性が確保される。

[0033] (A) 極性油の比率は本発明の一態様の油性粒子の全質量中、10～90質量%以上、好ましくは20～80質量%以上、さらに好ましくは30～70質量%以上である。

[0034] <(B) 油性ゲル化剤>

(B) 油性ゲル化剤は、油性粒子を形成し、安定性を高める。したがって、油分が多量に配合されたリピッドシエルの安定性を高めることができる物質であれば、本発明の一態様の油性ゲル化剤として用いることができる。そのような油性ゲル化剤としては、例えば、アミノ酸誘導体、金属セッケン、親油性ベントナイト、デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトールのベンジリデン誘導体等があげられるが、これらに限定されない。

[0035] 具体的には、アミノ酸誘導体としては、アシルアミノ酸アルキルアミド、N-ラウロイル-L-グルタミン酸、 α , γ -ジ-N-ブチルアミン等があげられる。

[0036] 金属セッケンとしては、水酸基の残存しているアルミニウムステアレート

、マグネシウムステアレート、ジンクミリステート等があげられる。

[0037] 親油性ベントナイトとしては、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー等があげられる。

[0038] デキストリン脂肪酸エステルとしては、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンオレイン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル等があげられる。

[0039] ショ糖脂肪酸エステルとしては、8個の水酸基のうち3個以下が高級脂肪酸でエステル化され、高級脂肪酸がステアリン酸、パルミチン酸であるものがあげられる。

[0040] ソルビトールのベンジリデン誘導体としては、例えばモノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等があげられる。

[0041] 好ましくは、アシルアミノ酸アルキルアミドがあげられるが、具体的には、ジブチラウロイルグルタミド、及びジブチルエチルヘキサノイルグルタミドが特に好ましい。本発明の一態様である油性粒子には、これらの成分を単独で、又は組み合わせて配合してよい。油性ゲル化剤の配合により、油性粒子が安定化するとともに、固形油分の固化力を低下させて、皮膚上で油の粒をつぶして伸ばすのに適切となるように硬度を調整することができる。

[0042] (B) 油性ゲル化剤の融点は60℃以上であることが好ましい。また、当該油性ゲル化剤は、本発明の一態様である油性粒子全質量中、0.01～20質量%、好ましくは0.05～15質量%、さらに好ましくは0.50～10質量%含まれてよい。

[0043] <(C) 板状粉末>

(C) 板状粉末としては、例えばシリコーン樹脂粉末や有機樹脂粉末を含む、タルク、マイカ、雲母、シリコーン粉末、酸化チタン粉末、酸化亜鉛粉末、酸化鉄粉末、酸化マグネシウム粉末、硫酸バリウム粉末、水酸化アルミニウム粉末、アルミナ、炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、チッ化ホウ素粉末、パール剤、セルロース粉末、トウモロコシデンプン、真珠光沢

顔料等があげられる。

[0044] 具体的には、例えば、有機樹脂粉末として、（メタ）アクリル酸エステル樹脂粉末、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四弗化エチレン粉末、セルロース粉末、及びトリメチルシルセスキオキサン粉末等があげられる。市販の有機樹脂粉末としては、例えば、ガンツパール（アイカ工業社製）等があげられる。

[0045] シリコーン樹脂粉末としては、（ビニルジメチコン／メチコンシルセスキオキサン）クロスポリマー、オルガノポリシロキサンエラストマー粉末またはこれを母粉末とする複合粉末があげられる。市販の球状シリコーン樹脂粉末としては、例えば、トレフィルE-505C、トレフィルE-506C、トレフィルE-506S、トレフィルHP40T（以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）、トスパール145A（東芝シリコーン社製）、シリコーンパウダーKSP-100、KSP-300（信越化学工業株式会社製）等があげられる。

[0046] これらを単独で、又は2以上を組み合わせて配合することができる。なかでも、タルク、マイカ、及びシリコーン粉末が好ましい。シリコーン粉末としては、特に、（ビニルジメチコン／メチコンシルセスキオキサン）クロスポリマーが好ましい。

[0047] 本発明の板状粉末は、レーザー回折法による平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ で、長辺長さ（a）と厚み（b）の比（アスペクト比、 a/b ）が $2 \sim 200$ のものをを用いるのが好ましい。

[0048] 本発明に用いられる板状粉末は、疎水化表面処理が施されていてもよい。疎水化表面処理としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン処理、脂肪酸処理、脂肪酸石鹼処理、脂肪酸エステル処理等があげられるが、これらに限定されない。

[0049] 具体的には、シリコーン処理としては、メチルヒドロジェンポリシロキサン、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等のシリコ

ーンオイル；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のアルキルシラン；トリフルオロメチルエチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルシラン等による処理等があげられる。

[0050] 脂肪酸処理としては、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、ロジン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等による処理があげられる。

[0051] 脂肪酸石鹸処理としては、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸等による処理等があげられる。

[0052] 脂肪酸エステル処理としては、デキストリン脂肪酸エステル、コレステロール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル等による処理等があげられる。これらを単独で、又は2以上を組み合わせて配合することができる。これらの中でも、ジメチルポリシロキサン又はステアリン酸カルシウムによる処理が、好ましい。これらの疎水化処理は、常法に従って行うことができる。このうち、特に、疎水化処理タルク、疎水化処理マイカ（雲母）、疎水化処理（ビニルジメチコン／メチコンシルセスキオキサン）クロスポリマー等が好ましい。

[0053] （C）板状粉末の含有量は、本発明の一態様の油性粒子の全質量中、0.1～5.0質量%、好ましくは、0.5～2.5質量%含まれてよい。（C）板状粉末の含有量がこの範囲であれば、所望の油性粒子の凝集抑制効果が十分に発揮され、かつ、油性粒子の使用感が良好である。

[0054] ここで、本発明の一態様である油性粒子全質量中に、（B）油性ゲル化剤が0.50～10質量%含まれ、かつ、（C）板状粉末が0.5～2.5質量%含まれる場合には、油性粒子の形成や安定性が高まる。

[0055] ＜（D）高級アルコール＞

本発明の一態様である油性粒子に固形成分として高級アルコールを配合すると安定した油性粒子を提供することができる。そのような（D）高級アルコ

ールとしては、例えば、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、バチルアルコール、オクチルドデカノール等の炭素数が16以上の高級アルコールがあげられる。これらを単独で、又は2以上を組み合わせることで配合することができる。特に、ベヘニルアルコール、バチルアルコールを用いるのが好ましい。これらの成分を用いると、本発明の一態様である油性粒子の高温での安定性が高まり、また汎用性も高まる。

[0056] 当該高級アルコールは、本発明の一態様である油性粒子全質量中、1～80質量%、好ましくは5～50質量%、さらに好ましくは10～20質量%含まれてよい。

[0057] <（E）界面活性剤>

本発明の一態様である油性粒子は、界面活性剤を用いて作製する乳化粒子とは異なる構造である。そのため油性粒子の作製には界面活性剤は用いられない。しかしながら、例えば、リピッドシエルの内部に乳化粒子を含有する粒子を作製することもできる。そこで、本発明の一態様である油性粒子にも界面活性剤が含まれる場合がある。

[0058] 本発明の一態様に関する界面活性剤としては、本発明の一態様である油性粒子に含まれる乳化粒子を形成することができるような界面活性剤であれば、いかなる界面活性剤をも配合することができる。そのような界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、高分子界面活性剤、非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤又は両性界面活性剤等があげられる。

[0059] 例えば、界面活性作用を有する有機ケイ素化合物のポリマーであるシリコーン界面活性剤は、撥水性が高く、化粧品では皮膜形成剤としてファンデーションや日焼け止め、化粧下地、ヘアトリートメントのコンディショニング剤などにも広く用いられている。本発明の一態様に適するシリコーン界面活性剤としては、例えば、（PEG-10／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、（PEG-15／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、（ジメチコ

ン／（PEG－10／15））クロスポリマー、PEG／PPG－20／22ブチルエーテルジメチコン、PEG－10ジメチコン、PEG－11メチルエーテルジメチコン、PEG－3ジメチコン、PEG－9ジメチコン、PEG－9メチルエーテルジメチコン、ポリグリセリル－3ジシロキサンジメチコン、ラウリルPEG－9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、ラウリルポリグリセリル－3ポリジメチルシロキシエチルジメチコン等があげられるが、これらに限定されない。

[0060] 当該界面活性剤は、本発明の一態様である油性粒子全量中、0.5%以下含まれてよい。

[0061] <（F）（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマー>

本発明の一態様である油性粒子には、（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーが配合されてもよい。（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーは、水溶性高分子のアルキル変性カルボキシビニルポリマーであり、界面活性を有し、巨大粒子の凝集や合一化を防止する作用も有するため、本発明の一態様である、油性粒子に用いるのに、特に好ましい水溶性増粘剤である。（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーが配合された油性粒子は、本発明の一態様である油性粒子の形態を保持し、その安定性を保持することができ、さらに水溶液中に均一に分散される。

[0062] このような（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーは、本発明の一態様である油性粒子全質量中、0.01～10質量%、好ましくは0.04～5質量%含まれてよい。

[0063] <（A）極性油以外の油分>

本発明の一態様である油性粒子には、（A）極性油以外の油が含まれてもよい。そのような油分は、特に限定されず、化粧品、医薬部外品等の外用組成物において通常用いられる油性成分とすることができる。極性油以外の油性成分には、固形油分と液状油分が含まれる。

- [0064] 固形油分は常温（25℃）で固体または半固体の油分である。そ常温（25℃）で固体または半固体の油分であるの例としては、上記の（D）高級アルコールのほかに、例えば、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、植物油、動物性油分、鉱物油、液体油脂、香料、脂肪酸モノカルボン酸ラノリンアルコールエステル等があげられるがこれらに限定されない。
- [0065] 具体的には、炭化水素油としては、固形パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、セレシン、ビースワックス、バリコワックス、ポリエチレンワックス、シリコンワックス、ワセリン等があげられる。
- [0066] 高級脂肪酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等があげられる。
- [0067] （D）高級アルコール以外的高级アルコールとしては、直鎖アルコール（例えば、ベヘニルアルコール、ステアリルアルコール、セチルアルコール、バチルアルコール、等）、及び分枝鎖アルコール（例えば、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）-2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等）等があげられる。
- [0068] 植物油としては、カカオ脂、硬化ヒマシ油、硬化油、水添パーム油、パーム油、硬化ヤシ油等があげられる。
- [0069] 動物性油分としては、各種の水添加動植物油脂、鯨ロウ、ミツロウ等があげられる。
- [0070] ワックス類その他としては、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、ジョジョバロウ、ラノリン、セラックロウ、モクロウ、ポリエチレン末、ワセリン等があげられるがこれらに限定されない。この中でも特に、融点が45～75℃である固形油分が好ましく、より好ましくは融点が50～70℃の固形油分である。融点が45℃より高いと油性粒子中に分散された組成物の安定性がよく、75℃より低いと、油性粒子を用いた外用組成物の調製が容易となる。そのような固形油分として、限定はされないが、例えば、セチル

アルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素原子数が16以上の高級アルコール、及びキャンデリラロウがあげられる。さらに、不飽和結合がなく、炭素原子数が18以上の直鎖飽和高級アルコールがより好ましい。これらの成分を、単独で、又は2種以上を組み合わせることで配合することができる。

[0071] 固形油分の配合量は、本発明の一態様である油性粒子の油相中、10～50質量%、さらに10～20質量%が好ましい。油相中の固形油分の配合量が10質量%以上であると油性粒子中に分散された組成物の安定性がよく、50質量%より低いと、皮膚に適用した際につぶれやすくなり、肌なじみがよくなる傾向がある。

[0072] 液状油分は常温（25℃）で液体の油分である。その例としては、例えば、シリコーン油、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、植物油、動物性油分、鉱物油、液体油脂、香料等があげられるが、これらに限定されない。

[0073] 具体的には、シリコーン油としては、ジメチコン、フェニルジメチコン、デカメチルトetraシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン等のジメチルポリシロキサン類；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、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン等の環状ポリシロキサン類（環状ジメチルポリシロキサン）；メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルトetraヒドロジェンポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、アミノ酸変性シリコーン、カプリリルメチコン等があげられるが、これらに限定されない。

[0074] シリコーン油は油性粒子の油相の主要成分として用いられており、例えば、シリコーン油がある程度の量で配合されないと、さっぱりとした使用感が得られない等、油性粒子を含有する製品の使用感を向上させるために必要な

成分と認識されている。しかしながら、極性油の配合量を多くしても、このような使用感が得られるような油性粒子があれば、好ましい。中でも、ケイ素－酸素結合のケイ素にメチル基等が結合したシロキサン類のポリマーのうち環状の油分である環状シリコーン油は配合しないことが好ましい。本発明の一態様である油性粒子は環状シリコーンが配合されなくても、安定性が高く、使用感にも優れた油性粒子を提供できる。

[0075] 環状シリコーン油としては、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン等のジメチルポリシロキサン類；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、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン等の環状ポリシロキサン類（環状ジメチルポリシロキサン）があげられるが、これらに限定されない。

[0076] 炭化水素油としては、イソドデカン、イソヘキサデカン、イソパラフィン、流動パラフィン、オゾケライト、スクワラン、植物性スクワラン、ホホバアルコール、プリスタン、 α -オレフィンオリゴマー、ポリブテン、水添イソポリブテン等があげられる。

[0077] 高級脂肪酸としては、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルチミン酸グリセリン、トリグリセリン、オレイン酸、トール油脂肪酸、イソステアリン酸等があげられる。

[0078] 高級アルコールとしては、直鎖アルコール（例えば、ラウリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール等）、及び分枝鎖アルコール（例えば、オクチルドデカノール等）等があげられる。

[0079] 植物油としては、アボガド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、月見草油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、ひまわり油、アーモンド油、メデュフォーム油、及び胚芽油等

があげられる。

[0080] 動物性油分としては、スクワラン、タートル油、ミンク油、及び卵黄油等があげられる。

[0081] その他の液状油分としては、イソステアリン酸イソセチル、ジ－２－エチルヘキサン酸エチレングリコール、２－エチルヘキサン酸セチル、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ット、オクタン酸セチル、テトラオクタン酸ペンタエリスリル、トリ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセライド、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸２－ヘキシルデシル、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン、リンゴ酸ジイソステアリル、イソプロピルミリステート、２－オクチルドデシルオレエート、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、２－エチルヘキシルパルミテート、パルミチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸２－ヘプチルウンデシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、オレイン酸デシル、ドデシルオレエート、オレイン酸オレイル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、１２－ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、コハク酸２－エチルヘキシル、アジピン酸２－ヘキシルデシル、アジピン酸ジ－２－ヘプチルウンデシル、セバチン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ－２－エチルヘキシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、トリ－２－エチルヘキサン酸グリセリン、トリミリスチン酸グリセリン、トリ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセライド、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸オレイル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、コハク酸ジオクチル、フッ素変性油、トリオクタノイン、ジピバリン酸トリプロピレングリコール等があげられるが、

これらに限定されない。これらの成分を本発明の一態様に関する油分として、単独で、又は2種以上を組み合わせて配合することができる。

[0082] 当該油分は、本発明の一態様である油性粒子全質量中、1～90質量%、好ましくは10～85質量%、さらに好ましくは15～80質量%含まれてよい。また、当該油性粒子の油相のうち、50～90質量%、好ましくは、80～90質量%であってよい。50質量%以上であれば、皮膚に適用した際の肌なじみがよく、90質量%以下の場合には、油性粒子中の分散組成物の安定性がよい。また、その他の成分として、極性油ではない紫外線吸収剤が含有されていてもよい。

[0083] これら固形油分及び液状油分を含む(A)極性油以外の油の配合量は、用途や所望の使用感等によって異なり、特に限定はされないが、本発明の一態様である油性粒子の全質量に対して、1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは3～10質量%である。油相の配合量が1質量%以上であれば、外用剤として皮膚に適用した際に十分なしっとり感をもたらすことができ、また20質量%以下であれば、使用感がよい。

[0084] <油性粒子の製造方法>

本発明の一態様である油性粒子は、公知の方法で作製しうる。例えば、固形油分および液状油分を含有する油相を、固形油分の融点より高い温度で、水溶性増粘剤を含有する固形油分の融点より高い温度にある水相に添加し、その混合物を固形油分の融点以下の温度まで剪断混合することによって製造することができる。

[0085] 通常、70℃前後の温度に加熱して液状にした油性成分の混合物を、同程度の温度の水相に、例えば、送液ポンプ等の注入手段を用いて、水相の下部から直接注入することにより、油相を水相中に導入する。

[0086] 次に、例えば40℃～50℃程度の、固形油分の融点以下の温度まで剪断混合することによって、固形油分が結晶化して他の油性成分を包含するように形成した油の粒子を剪断力によって粉碎して、油の微細分散物を形成する。それによって、油性成分の浮遊物や凝集物を生じさせることなく、好まし

くは一次粒子の平均最大寸法が0.1～30 μm 、より好ましくは1～15 μm の微粒子として、固形油分を含む油相を水相中に安定に分散させることができる。尚、剪断混合は、油相を水相中に添加している間も行っても差し支えなく、あるいは添加の間は剪断混合しないで、添加終了直後から剪断混合を開始してもよい。また、剪断混合の際に、例えば氷等を用いて混合物を冷却しながら剪断混合してもよく、あるいは室温で自然に冷却させながら剪断混合してもよい。本明細書において、「固形油分の融点以下の温度まで剪断混合する」とは、固形油分の融点より高い温度から剪断混合を開始して、油相と水相との混合物の温度が固形油分の融点以下の温度になるまで、剪断混合を連続的または断続的に行うことを意味する。例えば、固形油分の融点付近の温度まで剪断混合した後、一度剪断混合を停止し、再度固形油分の融点以下の温度で剪断混合を行う場合も、本発明の製造方法に含まれる。

[0087] 剪断混合は、剪断力を加えながら混合できる任意の装置を用いて行うことができる。例えば、ホモミキサー、ホモディスパー、フロージェットミキサー、ウルトラミキサー、コロイドミル等の高速剪断分散装置、またはホモジナイザー等の高圧剪断分散装置によって、剪断混合を行うことができるが、本発明の目的を達成できる限り、他の任意の装置を用いて剪断混合してもよい。中でも、ホモミキサーを用いて剪断混合することによって、より均質かつ安定な油の微細分散組成物を作成できる。高速剪断分散装置を用いる場合の回転速度、または高圧剪断分散装置を用いる場合の圧力は、用いる装置の種類やパワーによって異なり、特に限定はされないが、例えば、ホモミキサー等の高速剪断分散装置を用いる場合の回転速度は、好ましくは500～15,000rpmであり、より好ましくは1,000～10,000rpmであり、さらに好ましくは4,000～9,000rpmである。高速剪断分散装置の回転速度が500rpm未満では、期待する寸法の油の微粒子を形成できない場合があり、また10,000rpmを超えて回転速度を上げて、それ以上微粒子化の効果を上げることはできない。また、ホモジナイザー等の高圧剪断分散装置を用いる場合の圧力は、好ましくは50～1000

kgf/cm^2 、より好ましくは $100\sim500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $200\sim400\text{kgf}/\text{cm}^2$ である。高圧剪断分散装置の圧力が $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満では、期待する寸法の油の微粒子を形成できない場合があり、 $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ を超えて圧力を上げてても、それ以上微粒子化の効果を上げることはできない。

[0088] 剪断混合の時間は、油相と液相との混合物の温度を固形油分の融点以下の温度にするのに要する時間によって異なり、特に限定はされないが、好ましくは、1分～60分であり、より好ましくは2分～30分であり、さらに好ましくは3分～10分である。

[0089] さらに、剪断混合による分散工程の後、均質性および安定性を高めるために、分散物を攪拌することが好ましい。攪拌は、通常、例えば $10\sim1500\text{rpm}$ 、より好ましくは $20\sim300\text{rpm}$ 程度の比較的低速の回転速度で、例えば30分から10時間、より好ましくは1時間から4時間、例えばプロペラミキサー、パドルミキサー、アンカーミキサー、ゲートミキサー、プラネタリーミキサー等の低速攪拌装置によって行うことができる。このようにして、所望の油性粒子を作製することができるが、油性粒子の製造方法はこれらに限定されない。

[0090] <外用組成物>

本発明の他の態様としては、本発明の一態様である油性粒子が水性溶媒中に分散されている、外用組成物であってもよい。このような外用組成物は、例えば、人間や動物の外皮において、塗布等により使用することができる、化粧料や、皮膚外用剤としても用いることができる。化粧料は、特に限定されず、例えば、化粧水、美容液、乳液、クリーム、液体洗顔料等のスキンケア用の化粧料（基礎化粧品ともいう）；ファンデーション、チーク、口紅、グロス、眉墨、アイライナー、アイシャドー、マスカラ、マニキュア、香水等のメイクアップ用の化粧料（メイクアップ化粧品ともいう）；シャンプー、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアエッセンス、ヘアミスト、頭皮用ローション、頭皮用クリーム、ヘアトニック、泡タイプ育毛剤、液

タイプ育毛剤等のシャンプー、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアエッセンス、ヘアミスト、頭皮用ローション、頭皮用クリーム、ヘアトニック、泡タイプ育毛剤、液タイプ育毛剤等頭皮頭髮用の化粧料（頭皮頭髮化粧品ともいう）のいずれも対象に含まれる。なお、本実施形態では、化粧料は、好ましくは化粧下地、日焼け止め、頭皮頭髮化粧品である。

[0091] また、本発明の一態様である外用組成物は、リピッドシエルの特性を生かした、水相中に、細かい油性粒子が認められる、いわば、「乳化粒子が見える」形態の製品としても提供することができる。

[0092] 上記水性溶媒としては、本発明の一態様である油性粒子の形態を保持し、その安定性を保持することができるような、油性粒子に対して水又は水と同一視できる溶媒があげられる。具体的には、低級アルコール、多価アルコール、防腐剤、pH調整剤、金属イオン封鎖剤、中和剤、酸化防止剤、色素等を含んでなる水溶液があげられる。

[0093] 本発明の一態様に関する油性粒子を、一般の外用組成物の製造工程において添加する一要素として用いて、多彩な剤型・形態の外用組成物を提供することができる。すなわち、溶液型、可溶化型、乳化系、粉末分散系、水－粉末二相型、水－油－粉末三相型等、どのような剤型の外用組成物に対しても、この油性粒子を用いることができる。

[0094] 本発明の一態様に関する外用組成物はいかなる製品形態をもとることができるが、例えば、化粧水、乳液、クリーム、パック等の、顔面、身体又は頭皮頭髮用の外用組成物として用いることができる。

[0095] <その他の成分>

本発明の一態様である油性粒子は、本発明の趣旨から逸脱しない限り、上記の成分のほかにも水溶性又は油溶性の成分を配合することができる。そのような成分としては、例えば、水相中には、グリセリン、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等の一般的な水性の保湿剤の他に、エタノールに代表される低級アルコール他の水性溶媒を配合することができる。また、必要に応じて、その他の水溶性成分、例えば、アルブチン、アスコ

ルビン酸およびその誘導体、トラネキサム酸およびその誘導体等の水溶性薬剤を配合することができる。さらに、水溶性の紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、美白剤、増粘剤、酸化防止剤、抗菌防腐剤、キレート剤、ビタミン類、ホルモン類、性アルコール等で抽出した天然エキス、pH調整剤、防腐剤、色素、香料等があげられる。

[0096] 特に、水相中には、水溶性増粘剤を含めてよい。水溶性増粘剤は、組成物の粘度を高めて、油の微粒子が水相中に安定に分散するのを助ける。また、組成物の粘度を使用に適した粘度に調整する機能を有する。水溶性増粘剤としては、例えば、水性溶媒を増粘させることが可能なものであれば特に限定はされないが、水性溶媒を増粘させることができる水溶性高分子があげられる。そのような水溶性高分子としては、植物系高分子、微生物系高分子、動物系高分子、セルロース系高分子、アルギン酸系高分子、ビニル系高分子、アクリル系高分子、無機系水溶性高分子があげられる。

[0097] 上記（F）（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマー以外の水溶性高分子としては、具体的には、植物系高分子として、アラビアゴム、トラガカントガム、ガラクトン、キャロブガム、グアガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（褐藻エキス）等があげられる。

[0098] 微生物系高分子として、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン、キサンタンガム等があげられる。

[0099] 動物系高分子として、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等があげられる。

セルロース系高分子として、メチルセルロース、ニトロセルロース、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、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、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、結晶セルロース、セルロース粉末等があげられる。

[0100] アルギン酸系高分子として、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレ

ングリコールエステル等があげられる。

[0101] ビニル系高分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー等があげられる。

[0102] アクリル系高分子として、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等があげられる。

[0103] 無機系水溶性高分子として、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等があげられる。

上記（F）（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10－30））クロスポリマーのほかに、水溶性増粘剤として寒天を用いると、他の水溶性増粘剤を用いたのでは得られない、新たな使用感触をもたらすことができる。さらに、特開2004－43785号公報に記載のミクロゲルからなる増粘剤を本発明において用いてもよい。

[0104] 油相には、ステロール類、パラメトキシケイ皮酸オクチル、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、美白剤、保湿剤、増粘剤、酸化防止剤、抗菌防腐剤、キレート剤、ビタミンA及びその誘導体、ビタミンD及びその誘導体、ビタミンE及びその誘導体、ビタミンK及びその誘導体等のビタミン類、ホルモン類、アルギニン、アミノ酸類、抗炎症剤、抗菌剤、収斂剤、清涼剤、ステロール類、動植物又は微生物由来の抽出物、アルコール、高分子系物質、中和剤、pH調整剤、油溶性薬剤、色素、香料等を、油相中に配合してもよく、また、ビタミンC、アルブチン等の水溶性薬剤の結晶の表面を疎水化処理したものを、油相中に分散させてもよい。さらに、油相中に油溶性薬剤を配合してもよい。

[0105] 本発明の一態様の油性粒子に含まれてよい成分としては、具体的には以下のとおりである。

[0106] 例えば、上記の極性油としての紫外線極性油のほかに、汎用されているい

かなる紫外線吸収剤をも用いることができる。具体的には、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸及びその三水塩、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、フェルラ酸、テレフタリリデンジショウノウスルホン酸、ベンジリデンショウノウスルホン酸等である。特に、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウムを、紫外線吸収極性油であるメトキシ桂皮酸エチルヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルと組み合わせて配合するのが、好ましい。

[0107] 本発明の一態様である油性粒子を日焼け止め剤に用いる場合には、上記の紫外線吸収剤のほかに、紫外線散乱剤が含有されてもよい。紫外線散乱剤としては、紫外線散乱作用を有する粉体粒子であればいかなる粒子を用いることができるが、例えば、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛等があげられる。具体的には、酸化チタンのほかには、オクチルトリエトキシシラン処理微粒子酸化亜鉛、パルミチン酸デキストリン処理微粒子酸化亜鉛もあげられるが、これらに限定されない。

[0108] 美白剤として、トラネキサム酸、4-メトキシサリチル酸カリウム塩、ニコチン酸アミド等があげられる。

[0109] 保湿剤として、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトール、キシレトール、マルチトール、等があげられる。

[0110] 増粘剤としては、植物系高分子（例えば、アラビアガム、トラガントガム、ガラクタン、グアガム、カラギーナン等）、微生物系高分子（例えば、キサンタンガム、デキストラン、スクシノグリカン、プルラン等）、動物系高分子（例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等）、デンプン系高分子（例えば、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等）、アルギン酸系高分子（例えば、アルギン酸ナトリウム、ア

ルギン酸プロピレングリコールエステル等)等があげられる。また、ジメチルアクリルアミド／アクリロイルジメチルタウリンナトリウムクロスポリマーのような合成クロスポリマーであってもよい。特に、(アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／VP)コポリマーや上記(F)(アクリレーツ／アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマーと類似する成分等が好ましい。

[0111] 酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン酸、アスコルビン酸、ピロ亜硫酸ナトリウム等があげられる。

抗菌防腐剤として、安息香酸、安息香酸ナトリウム、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル(エチルパラベン、ブチルパラベン等)、メチルパラベン、デヒドロ酢酸ナトリウム、フェノキシエタノール、ヘキサクロロフェン等があげられる。

キレート剤として、サリチル酸、エデト酸、メタリン酸等があげられる。

[0112] ビタミン類として、ビタミンA及びその誘導体、ビタミンB6塩酸塩、ビタミンB6トリパルミテート、ビタミンB6ジオクタノエート、ビタミンB2及びその誘導体、ビタミンB12、ビタミンB15及びその誘導体等のビタミンB類、アスコルビン酸、アスコルビン酸硫酸エステル(塩)、アスコルビン酸リン酸エステル(塩)、アスコルビン酸ジパルミテート等のビタミンC類、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、ビタミンE-アセテート、ビタミンE-ニコチネート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パントテチン等のビタミン類、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、 γ -オリザノール、アラントイン、グリチルリチン酸(塩)、グリチルレチン酸及びその誘導体、ヒノキチオール、ムシジン、ビサボロール、ユーカリプトール、チモールイノシトール、パントテルエチルエーテル、エチニルエストラジオール、セファランジン、プラセンタエキス等があげられる。

[0113] アルコールとして、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等があげられる。

[0114] 高分子系物質として、多価アルコール、アラビアガム、トラガントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、ジェランガム、カラギーナン等の植物系高分子；キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン、バイオヒアルロン酸ナトリウム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；カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子；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、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、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、結晶セルロース等のセルロース系高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンとビニルアセテート共重合物、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリル酸アルカノールアミン、アルキルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレート共重合物、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウム等のアクリル系高分子；2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンをモノマーとして含む高分子等があげられる。

[0115] その他、ラウロイルコシンナトリウム等のアシルサルコシン酸、グルタチオン；アミノカプロン酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、酒石酸等の有機酸等の α -ヒドロキシ酸及びこれらのナトリウム、カリウム等の塩や、ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、ノコギリ草、ゼニアオイ、センキュウ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、ヒオウギ、カミツレ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クチナシ、サワラ、ローヤルゼリー、胎盤抽出物、パントテニールエチルエーテル、グリチルリチン酸ジカリウム、ビオチン、ピリドキシン塩酸塩、アデノシン三リン酸、 α -リポ酸、3-O-エ

チルアスコルビン酸、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、アルブチン、グルコシルヘスペリジン、グルコシルルチン等があげられる。

これらの物質を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

実施例

[0116] 以下は本発明の一態様である油性粒子に関する実施例である。当業者であれば、本実施例で用いる物質、処方、比率、方法等は本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜変更できることを理解できる。また、本実施例の記載は本発明を実施例の範囲に限定することを意図しない。以下の実施例等における配合量「%」は特段の断りがない限りは「質量%」を表す。

[0117] 〔実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 及び 2〕

以下の各表に掲げた組成を有する油性粒子を常法に従って調製し、油性粒子が形成される油性ゲル化剤と極性油の比率の組み合わせを以下の実施例で検討した。

[0118] 具体的な評価方法としては、油性粒子を作製後、25℃で2週間、油性粒子の経過観察を行い、以下のように評価した。

A：油性粒子の形状は、変化しなかった

B：油性粒子の2割程度が凝集（合一）した

C：油性粒子の2～5割程度が凝集（合一）した

D：油性粒子の5割以上が凝集（合一）したか、又は、作製時点で油性粒子が形成されなかった

その結果を以下の表 1 及び 2 に示す。

[0119]

[表1]

成分名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
イオン交換水								
エタノール	10	10	10	10	10	10	10	10
(アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム(VP)コポリマー/	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(アクリレート)/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
フェニルジメチコン	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	-	3.75
ジメチコン	2	2	4	4	7.5	2	4	2
セバシン酸ジイソプロピル	5	5	-	-	-	5	5	5
ベヘニルアルコール	2.2	2.2	1.5	1.5	2.8	2.2	-	2.2
バチルアルコール	0.75	0.75	0.5	0.5	0.94	0.75	1.5	0.75
ジブチルラウロイルグルタミド	0.2	-	0.75	0.25	0.47	0.2	-	0.2
ジブチルエチルヘキサノイルグルタミド	-	0.2	-	-	-	-	0.2	
メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	7.5	7.5	4	4	4	7.5	4	7.5
ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	2	2	-	-	3	2	-	2
ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム	2	2	-	-	2	2	-	2
ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	2	2	-	-	-	2	-	2
(ビニルジメチコン/メチコンシルセスキオキサン)クロスポリマー	2	2	-	-	-	2	-	2
疎水化処理タルク	0.19	0.19	0.1	0.1	0.19	-	-	
疎水化処理合成金雲母	-	-	-	-	-	0.19	0.19	-
リピッドシエル安定性	A	A	A	A	A	A	A	B

[0120]

[表2]

成分名称	比較例1	比較例2
イオン交換水	残余	残余
エタノール	10	10
(アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/VP)コポリマー/	0.3	0.3
(アクリレート/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー	0.01	0.01
フェニルジメチコン	3.75	3.75
ジメチコン	4	4
ベヘニルアルコール	1.5	1.5
バチルアルコールアルコール	0.5	0.5
メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	4	4
疎水化処理タルク	0.1	-
リピッドシエル安定性	D	D

以下の表は、本発明の一態様である油性粒子に美白剤を処方した処方例である。美白剤として、トラネキサム酸、4-メトキシサリチル酸カリウム塩及びニコチン酸アミドを用いた。

[0121]

[表3]

成分名称	処方例1	処方例2	処方例3	処方例4	処方例5	処方例6	処方例7	処方例8	処方例9
	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
イオン交換水									
トラネキサム酸	2	-	-	-	-	-	2	-	-
4-メトキシサリチル酸カリウム塩	-	1	-	-	-	-	-	1	-
ニコチン酸アミド	-	-	5	-	-	-	-	-	5
エタノール	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(アクリロイルジメチルタウリンア ンモニウム/VP)コポリマー/ (アクリレート)/アクリル酸アルキ ル(C10-30)クロスポリマー	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
フェニルジメチコン	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ジメチコン	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
セバシン酸ジイソプロピル	2	2	2	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベヘニルアルコール	5	5	5	1	1	1	1	1	1
バチルアルコール	2.2	2.2	2.2	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
ジブチル라우ロイルグルタミド	0.75	0.75	0.75	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	0.2	0.2	0.2	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
ビスエチルヘキシルオキシフエ ノールメトキシフエニルトリアジン	7.5	7.5	7.5	-	-	-	-	-	-
ヒドロキシメトキシベンゾフェノ ンスルホン酸ナトリウム	2	2	2	3	3	3	3	3	3
ジエチルアミノヒドロキシベンゾイ ル安息香酸ヘキシル	2	2	2	-	-	-	-	-	-
オクトクリレン	-	-	-	1	-	1	1	1	1
サリチル酸エチルヘキシル	-	-	-	-	2	-	-	-	-
ホモサレート	-	-	-	4	2	4	4	4	4
(ビニルジメチコン/メチコンシル セスキオキササン)クロスポリマー	-	-	-	2	2	2	2	2	2
疎水化処理タルク	2	2	2	-	-	-	-	-	-
疎水化処理シリカ	0.19	0.19	0.19	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05

[実施例 9]

上記実施例 1 に記載の油性粒子について、水性溶媒中に分散されている組成物を作製した。その後、当該水性溶媒から油性粒子を取り出して、水洗した。その後、乾燥を行い、粒状の外用組成物を得た。

本出願は、2019年12月27日に出願された日本国特許出願2019-239664号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容をここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径が0.05～10mmである油性粒子であって、（A）極性油と、（B）融点60℃以上の油性ゲル化剤と、を含む、油性粒子。
- [請求項2] 前記（A）極性油に紫外線吸収極性油が含まれる、請求項1に記載の油性粒子。
- [請求項3] 前記（A）極性油の比率が30質量%以上である、請求項1又は2に記載の油性粒子。
- [請求項4] 前記（B）油性ゲル化剤が、アシルアミノ酸アルキルアミドである、請求項1～3のいずれか1項に記載の油性粒子。
- [請求項5] 前記アシルアミノ酸アルキルアミドが、ジブチラウロイルグルタミド、及びジブチルエチルヘキサノイルグルタミドから選択される少なくとも1の成分からなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の油性粒子。
- [請求項6] さらに、（C）板状粉末及び／又は（D）高級アルコールを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の油性粒子。
- [請求項7] 前記（C）板状粉末が、タルク及び／又はマイカである、上記請求項6に記載の油性粒子。
- [請求項8] さらに、（E）界面活性剤を含む油性粒子であって、前記界面活性剤の配合量が0.5%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の油性粒子。
- [請求項9] さらに、（F）（アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10～30））クロスポリマーを含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の油性粒子。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の油性粒子が、水性溶媒中に分散されている、外用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/047151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A61Q1/02(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i,
A61K8/37(2006.01)i, A61K8/44(2006.01)i

FI: A61K8/37, A61K8/44, A61K8/04, A61Q19/00, A61Q1/02

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)

Int.Cl. A61Q1/00-90/00, A61K8/00-8/99

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 2018/212223 A1 (SHISEIDO CO., LTD.) 22 November 2018 (2018-11-22), paragraphs [0024], [0030]-[0045], [0065]	1-3, 6-10 4-9
X Y	JP 2012-20965 A (SHISEIDO CO., LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02), claims, paragraphs [0021]-[0026], [0044]-[0049]	1-3, 10 4-9
X Y	JP 2005-298388 A (SHISEIDO CO., LTD.) 27 October 2005 (2005-10-27), paragraphs [0002], [0003], [0018], [0048]	1-2, 4-8, 10 4-5, 9
X Y	JP 2016-88932 A (KOSE CORPORATION) 23 May 2016 (2016-05-23), claims, paragraphs [0010], [0015], [0017]-[0019], [0024]-[0026]	1-8 4-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 February 2021

Date of mailing of the international search report

16 February 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/047151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-188388 A (KOSE CORPORATION) 29 November 2018 (2018-11-29), paragraphs [0002], [0028], [0031], [0032], [0040], [0043], [0044]	1-8 4-7
A	WO 2009/139092 A1 (KOKYU ALCOHOL KOGYO CO., LTD.) 19 November 2009 (2009-11-19)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/047151

WO 2018/212223 A1	22 November 2018	EP 3626229 A1 paragraphs [0028], [0034]-[0051], formulation example 2 CN 110621297 A
JP 2012-20965 A	02 February 2012	(Family: none)
JP 2005-298388 A	27 October 2005	(Family: none)
JP 2016-88932 A	23 May 2016	(Family: none)
JP 2018-188388 A	29 November 2018	(Family: none)
WO 2009/139092 A1	19 November 2009	US 2009/0280076 A1 EP 2298274 A1 KR 10-2010-0137591 A

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/047151
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） A61Q 1/02(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/04(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i FI: A61K8/37; A61K8/44; A61K8/04; A61Q19/00; A61Q1/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） A61Q1/00-90/00; A61K8/00-8/99		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/212223 A1（株式会社資生堂）22.11.2018（2018 - 11 - 22） [0024], [0030]-[0045], [0065]	1-3, 6-10
Y		4-9
X	JP 2012-20965 A（株式会社資生堂）02.02.2012（2012 - 02 - 02） 特許請求の範囲, [0021]-[0026], [0044]-[0049]	1-3, 10
Y		4-9
X	JP 2005-298388 A（株式会社資生堂）27.10.2005（2005 - 10 - 27） [0002]-[0003], [0018], [0048]	1-2, 4-8, 10
Y		4-5, 9
X	JP 2016-88932 A（株式会社コーセー）23.05.2016（2016 - 05 - 23） 特許請求の範囲, [0010], [0015], [0017]-[0019], [0024]-[0026]	1-8
Y		4-7
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.02.2021		国際調査報告の発送日 16.02.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐々木 典子 4D 6117 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-188388 A (株式会社コーセー) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29) [0002], [0028], [0031]-[0032], [0040], [0043]-[0044]	1-8
Y		4-7
A	WO 2009/139092 A1 (高級アルコール工業株式会社) 19.11.2009 (2009 - 11 - 19)	1-10

国際出願番号 PCT/JP2020/047151

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/212223	A1	22.11.2018	EP 3626229 A1 [0028], [0034]-[0051], [Formulation Example 2] CN 110621297 A	
JP	2012-20965	A	02.02.2012	(ファミリーなし)	
JP	2005-298388	A	27.10.2005	(ファミリーなし)	
JP	2016-88932	A	23.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-188388	A	29.11.2018	(ファミリーなし)	
WO	2009/139092	A1	19.11.2009	US 2009/0280076 A1 EP 2298274 A1 KR 10-2010-0137591 A	