

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5348876号
(P5348876)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.	F 1
A 61 K 8/06	(2006.01) A 61 K 8/06
A 61 K 8/81	(2006.01) A 61 K 8/81
A 61 K 8/86	(2006.01) A 61 K 8/86
A 61 K 8/37	(2006.01) A 61 K 8/37
A 61 K 8/92	(2006.01) A 61 K 8/92

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-318540 (P2007-318540)
(22) 出願日	平成19年12月10日 (2007.12.10)
(65) 公開番号	特開2009-137914 (P2009-137914A)
(43) 公開日	平成21年6月25日 (2009.6.25)
審査請求日	平成22年10月6日 (2010.10.6)

(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(74) 代理人	100068700 弁理士 有賀 三幸
(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
(74) 代理人	100098736 弁理士 中嶋 俊夫
(74) 代理人	100117156 弁理士 村田 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水中油型乳化化粧料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分(A)、(B)、(C)及び(D)：

(A) メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート由来の非イオン性親水性構成単位(a)、及びラウリル(メタ)アクリレート又はステアリル(メタ)アクリレート由来の疎水性構成単位(b)を含む高分子乳化剤 0.01~1.0質量%、

(B) 油性成分 0.01~1.0質量%、

(C) 水溶性有機溶媒 0.1~3.0質量%、

(D) 水

を含有し、成分(A)が、全構成単位中、非イオン性親水性構成単位(a)を60~63質量%、及び疎水性構成単位(b)を37~40質量%を含むものであり、成分(A)及び(B)の質量割合が、(A)/(B)=0.1~1.0であり、油滴の平均粒子径が、5~200nmである水中油型乳化化粧料。10

【請求項 2】

成分(C)が、低級アルコール、グリコール類及び多価アルコールから選ばれる水溶性有機溶媒である請求項1記載の水中油型乳化化粧料。

【請求項 3】

成分(A)において、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートのポリエチレンオキシド鎖の重合度が4~9である請求項1又は2記載の水中油型乳化化粧料。

【請求項 4】

成分(A)の重量平均分子量が1万~20万である請求項1~3のいずれか1項記載の水中油型乳化化粧料。

【請求項5】

成分(A)、(B)、(C)及び(D)を混合した系を、可溶化温度域にて可溶化状態にした後、或いは成分(A)の暈点の温度域における界面張力が低い状態にした後、40以下に冷却して得られる請求項1~4のいずれか1項記載の水中油型乳化化粧料。

【請求項6】

可溶化温度域が、50~90である請求項5記載の水中油型乳化化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水中油型乳化化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、化粧料についてより一層優れた低刺激性が期待されており、この観点から、いわゆる高分子乳化剤を用いた乳化技術が種々提案されている。

例えば、疎水変性ポリ(メタ)アクリル酸塩であるPEMULEN TR-1及びTR-2(Noveon社)や、ACULYN 22(Rohm & Haas社)の水和ゲルに、油滴を分散させる方法が知られている(特許文献1、非特許文献1)。

【0003】

20

しかしながら、これらの疎水変性ポリ(メタ)アクリル酸塩は乳化力が小さく、乳化安定性を確保するには、適度な粘度が必要であった。すなわち、微細な粒径のエマルションを調製できないため、粘度が低いとクリーミングを起こし、粘度が高いと経時でゲル化が生じ、乳化組成物の使用性が著しく悪くなる。特に、化粧水のような粘度の低い剤型の組成物を製造することができないという問題があった。

【0004】

また、非イオン性親水性基と親油性基を有する両親媒性高分子が種々提案されている(特許文献2、特許文献3、特許文献4)。しかしながら、これらを乳化剤として使用することを具体的に記載した例はなく、これらを油性成分の乳化に用いた場合、油滴の平均粒子径が微細な乳化組成物を得ることは困難であり、特に、安定性に優れた水中油型乳化組成物を得ることは困難であった。

30

【特許文献1】特開平8-217624号公報

【特許文献2】特開平5-39320号公報

【特許文献3】特開平2001-316422号公報

【特許文献4】特開平6-73369号公報

【非特許文献1】FRAGRANCE JOURNAL, 1998-8, p.79

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、安定性に優れ、使用感の良好な水中油型乳化化粧料を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、特定の高分子乳化剤と油性成分を特定の割合で用いるとともに、水溶性有機溶媒及び水を組み合わせて用いることにより、安定性に優れ、使用感の良好な水中油型乳化化粧料が得られることを見出した。

【0007】

本発明は、次の成分(A)、(B)、(C)及び(D):

(A)非イオン性親水性構成単位(a)、及び疎水性構成単位(b)を含む高分子乳化剤

、

50

- (B) 油性成分、
 (C) 水溶性有機溶媒、
 (D) 水

を含有し、成分(A)及び(B)の質量割合が、(A)/(B)=0.1~1.0である水中油型乳化化粧料を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水中油型乳化化粧料は、油滴の平均粒径が微細であり、安定性に優れ、しかも使用感の良好なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0009】

本発明で用いる成分(A)の高分子乳化剤は、非イオン性親水性構成単位(a)、及び疎水性構成単位(b)を含むものである。

【0010】

ここで親水性構成単位における親水性とは、その構成単位を形成するモノマーの20の蒸留水への溶解度(g/100g水)が8以上のものを言い、疎水性構成単位における疎水性とは、その構成単位を形成するモノマーの20の蒸留水への溶解度(g/100g水)が8未満のものを言う。

【0011】

高分子乳化剤(A)/油/水系の乳化組成物は、高分子乳化剤(A)の曇点以下の限られた温度範囲において可溶化状態、或いは界面張力が低い状態を形成するので、油性成分の含有量が多く、油滴の平均粒径が微細な乳化組成物を得る観点から、高分子乳化剤(A)の曇点は、常温(25)より高く、水の沸点よりも低いものが好ましく、50~90のものがより好ましく、50~70のものが更に好ましい。

20

【0012】

ここで曇点とは、高分子乳化剤(A)の水溶液の温度を上昇させていったときに、溶液から高分子が不溶化しはじめる温度であり、曇点測定条件の詳細は実施例に示す通りである。

【0013】

成分(A)の高分子乳化剤を構成する全構成単位中の非イオン性親水性構成単位(a)の割合は、高分子乳化剤(A)の曇点を50~90に制御する観点から、30~90質量%が好ましく、40~80質量%がより好ましい。また、全構成単位中の疎水性構成単位(b)の割合は、十分な乳化性能を得る観点から、10~70質量%が好ましく、20~60質量%がより好ましい。

30

良好なO/W乳化物を得る上では、高分子乳化剤のHLBが6~15となるように上記構成単位の割合を選ぶのが好ましい。HLBは、有機概念図法によって(無機性/有機性)×10として算出される。

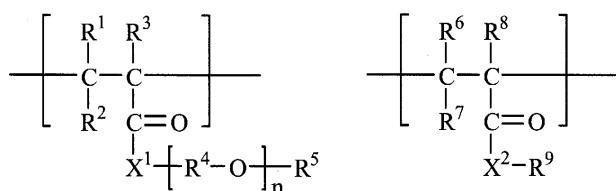
【0014】

成分(A)の高分子乳化剤として特に好ましいものは、一般式(1)で表される構成単位、及び一般式(2)で表される構成単位を有するものである。

40

【0015】

【化1】



(1)

(2)

50

【0016】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁸は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を示し、R⁷は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、R⁹は炭素数1～2のアルキル基を示し、R¹⁰は炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、X¹及びX²は酸素原子又はNHを示し、nは1～30の数を示す。)

【0017】

非イオン性親水性構成単位(a)としては、非イオン性親水性モノマー(以下、非イオン性親水性モノマー(a)という)由来の構成単位や、重合後に非イオン性親水基に誘導した親水性構成単位等が挙げられる。

10

【0018】

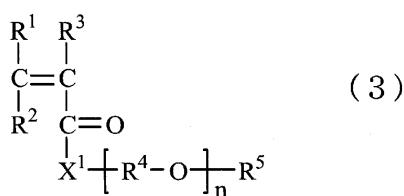
非イオン性親水性モノマー(a)としては、例えはメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エトキシポリ(エチレングリコール/プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ポリエチレングリコールモノアクリルアミド等が挙げられる。

【0019】

これらの中では、一般式(3)で表される非イオン性親水性モノマーが好ましい。

【0020】

【化2】



【0021】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹、及びnは前記の意味を示す。)

30

一般式(3)において、R¹及びR²は水素原子が好ましい。R⁴はエチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。X¹は酸素原子が好ましい。nは2～14、特に4～9が好ましい。

特に、ポリエチレンオキシド鎖の重合度が1～30、特に2～14、更に4～9であるメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0022】

疎水性構成単位(b)としては、疎水性モノマー(以下、疎水性モノマー(b)という)由来の構成単位や、重合後に疎水性基を付加させた疎水性構成単位等が挙げられる。

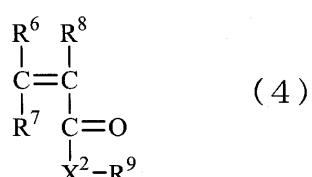
【0023】

疎水性モノマー(b)としては、一般式(4)で表される疎水性モノマーが好ましい。

40

【0024】

【化3】



【0025】

50

(式中、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、及びX²は前記の意味を示す。)

一般式(4)において、R⁶及びR⁷は水素原子が好ましい。R⁹は、乳化安定性の点から、炭素数4～24、特に炭素数8～22、更に炭素数12～18のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。具体的にはオクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基、ベヘニル基等が挙げられる。X²は酸素原子が好ましい。

【0026】

疎水性モノマー(b)の具体例としては、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリルアミド、オクチル(メタ)アクリルアミド、ラウリル(メタ)アクリルアミド、ステアリル(メタ)アクリルアミド、ベヘニル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。中でもラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0027】

非イオン性親水性構成単位(a)、疎水性構成単位(b)の配列は、ランダム、プロック、またはグラフトのいずれでも良い。また、これら構成単位以外の構成単位を含んでいてもよい。

高分子乳化剤(A)は公知の合成方法により得ることができる。例えば、非イオン性親水性モノマー(a)及び疎水性モノマー(b)を含むモノマー成分を溶液重合法で重合させることにより得られる。

【0028】

上記の溶液重合に用いられる溶媒としては、例えば芳香族系炭化水素(トルエン、キシレン等)、低級アルコール(エタノール、イソプロパノール等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等)などの有機溶媒を使用することができる。溶媒量(質量基準)は、モノマー全量に対し0.5～10倍量が好ましい。

【0029】

重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を用いることができ、例えばアゾ系重合開始剤、ヒドロ過酸化物類、過酸化ジアルキル類、過酸化ジアシル類、ケトンペルオキシド類等が挙げられる。重合開始剤量は、モノマー成分全量に対し0.01～5モル%が好ましく、0.01～3モル%がより好ましく、0.01～1モル%が特に好ましい。

重合反応は、窒素気流下、60～180の温度範囲で行うのが好ましく、反応時間は0.5～20時間が好ましい。

【0030】

高分子乳化剤(A)の重量平均分子量は、皮膚に対する刺激性、及び乳化性能の観点から、5,000～100万が好ましく、1万～20万がより好ましい。なお、重量平均分子量はGPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)により測定した値であり、測定条件の詳細は実施例に示す通りである。

【0031】

成分(A)の高分子乳化剤は、1種又は2種以上を用いることができ、優れた乳化安定性を得る観点から、本発明の乳化化粧料の全組成中に、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～10質量%含有される。

【0032】

本発明で用いる成分(B)の油性成分としては、揮発性、不揮発性のいずれでも良く、常温での形態として固体状、ペースト状、液体状のいずれでも良い。例えば、固体状又は液体状パラフィン、ワセリン、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクアラン、スクワレン等の炭化水素類；ユーカリ油、ハッカ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、牛脂、豚脂、馬油、卵黄油、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油等の油脂類；グリセリンモノステアリン酸エステル、モノイソステアリン酸ジグリセリン、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、パルミチン

10

20

30

40

50

酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソブロピル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、フタル酸ジエチル、乳酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリル、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、ミリスチン酸セチル、乳酸セチル、1-イソステアロイル-3-ミリストイルグリセロール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、オレイン酸2-オクチルドデシル、トリイソステアリン酸グリセロール、トリカプリン酸グリセロール、ジパラメトキシ桂皮酸モノ2-エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル油；セチル1,3-ジメチルブチルエーテル等のエーテル油；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリルアルコール、セチルアルコール等の高級アルコール；ローズマリー、ルイボス、ローヤルゼリー、ハマメリス等の天然精油；リグナン、ビタミンE、油溶性ビタミンC、ビタミンA誘導体、セラミド類、セラミド類似構造物質（例えば、N-(3-ヘキサデシロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N-2-ヒドロキシエチルヘキサデカニド；特開昭62-228048号公報参照）、油溶性紫外線吸収剤、香料等の機能性油性物質などのほか、シリコーン類、フッ素系油剤などが挙げられる。

【0033】

これらの油性成分（B）の中では、高分子乳化剤（A）と併用して、既存の非イオン乳化剤よりも、顕著に経時の保存安定性が優れた乳化組成物を与える観点から、有機概念図（有機概念図、甲田善生著、三共出版、1984）上で0 無機性 100 でかつ有機性が500以下の油性成分、100 < 無機性 200 でかつ有機性が600以下の油性成分、200 < 無機性 300 でかつ有機性が700以下の油性成分、300 < 無機性 でかつ有機性が800以下の油性成分から選ばれる少なくとも1種を含有するのが好ましい。

【0034】

0 無機性 100 でかつ有機性が500以下の油性成分としては、デカン等の液体状パラフィン、パルミチン酸イソブロピル、ステアリン酸イソブロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソブロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリルアルコール、セチルアルコール等が挙げられる。

【0035】

100 < 無機性 200 でかつ有機性が600以下の油性成分としては、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、フタル酸ジエチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソブロピル、乳酸セチル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、ステアリン酸、パルミチン酸等が挙げられる。

【0036】

200 < 無機性 300 でかつ有機性が700以下の油性成分としては、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、リンゴ酸ジイソステアリル、トリカプリン酸グリセロール等が挙げられる。

【0037】

300 < 無機性 でかつ有機性が800以下の油性成分としては、モノイソステアリン酸ジグリセリル等が挙げられる。

【0038】

成分（B）の油性成分は、1種又は2種以上を用いることができ、優れた乳化安定性を得る観点から、本発明の乳化化粧料の全組成中に、好ましくは0.01~1.0質量%、より好ましくは0.1~5質量%含有される。

【0039】

また、（A）高分子乳化剤と（B）油性成分の質量割合は、優れた乳化安定性を得る観点から、（A）/（B）=0.1~1.0であり、好ましくは0.2~2、特に好ましくは0.5~1である。

【0040】

本発明で用いる成分（C）の水溶性有機溶媒としては、通常化粧品に用いられる常温で液体のものあれば何れでも用いることができ、例えばエタノール、イソプロパノール等の

10

20

30

40

50

低級アルコール；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、イソブレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量200～1540）等のグリコール類；ポリオキシエチレンメチルグルコシド、グリセリン、ジグリセリン等の多価アルコール；トリス（2-（2-エトキシエトキシ）エチル）ホスフェート等が挙げられる。

【0041】

成分（C）の水溶性有機溶媒は、1種又は2種以上を用いることができ、より微細で安定な乳化物を得る点から、本発明の乳化化粧料の全組成中に、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.1～20質量%含有される。

【0042】

成分（D）の水は任意に含有できるが、優れた乳化安定性を得る観点から、本発明の乳化化粧料の全組成中に、好ましくは50～99質量%、より好ましくは60～99質量%含有される。

【0043】

本発明の化粧料には、更に、美白剤を含有することができ、高い美白効果を得ることができる。

美白剤としては、通常の化粧料に用いられるものであれば特に制限されず、例えばL-アスコルビン酸類、アルブチン等のハイドロキノン類、コウジ酸類、トラネキサム酸類、エラグ酸類、ルシノール類、リノール酸類、4-メトキシサリチル酸カリウム塩等のアルコキシサリチル酸類、並びに胎盤抽出物等が挙げられる。

【0044】

これらのうち、L-アスコルビン酸類としては、特に限定されるものではなく、例えばL-アスコルビン酸リン酸エステルの1価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルナトリウム塩、L-アスコルビン酸リン酸エステルカリウム塩、2価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム塩、L-アスコルビン酸リン酸エステルカルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルアルミニウム塩；またL-アスコルビン酸硫酸エステルの1価金属塩であるL-アスコルビン酸硫酸エステルナトリウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステルカリウム塩、2価金属塩であるL-アスコルビン酸硫酸エステルカリウムマグネシウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステルカルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸硫酸エステルアルミニウム塩；L-アスコルビン酸の1価金属塩であるL-アスコルビン酸ナトリウム塩、L-アスコルビン酸カリウム塩、2価金属塩であるL-アスコルビン酸マグネシウム塩、L-アスコルビン酸カルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸アルミニウム塩、L-アスコルビン酸-2-0-グルコシド、テトラ2-ヘキシルデカン酸アスコルビル等が好ましいものとして挙げられる。

【0045】

これらの美白剤のうち、特に、L-アスコルビン酸-2-0-グルコシド、アルブチン、コウジ酸、リノール酸、エラグ酸、ルシノール誘導体が好ましい。

【0046】

これらの美白剤は、1種以上を用いることができ、美白効果、乳化安定性及び使用感の点から、全組成中に0.01～30質量%、特に0.01～10質量%、更に0.01～5質量%含有させるのが、十分な美白効果が得られるとともに、使用感及び安定性により優れるので好ましい。

【0047】

また、本発明においては、美白剤として、美白作用を有する植物抽出物を用いることができる。かかる植物抽出物としては、例えば、阿仙薬、アルテア、アロエ、オウゴン、オランダカラシ、カキヨク、カッコン、カミツレ、カンゾウ、キナ、厚朴、高麗人参、コンフリー、サンザシ、シモツケソウ、シャクヤク、ショウガ、桑白皮、チャ、チョウジ、トウヒ、ニワトコ、麦門冬、ビワ、松笠、ローズマリー、ロート、ワレモコウ等の植物から得られる抽出物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0048】

これらの植物抽出物は、各植物の全草又はその葉、花、樹皮、根、枝等の1又は2以上の箇所（以下「原体」と称する）を乾燥し又は乾燥することなく粉碎した後、常温又は加温下に、溶剤により抽出するか又はソックスレー抽出器等の抽出器具を用いて抽出することにより得ることができる。ここで、使用される溶剤は特に限定されず、例えば水；メタノール、エタノール、プロパノール等の1級アルコール；プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等の液状多価アルコール；酢酸エチルエステル等の液状脂肪酸低級アルキルエステル；ベンゼン、ヘキサン、流動パラフィン等の炭化水素；エチルエーテル、アセトン等の溶剤；ヒマシ油、パーシック油、大豆油、ミリスチン酸イソプロピル、低級脂肪酸トリグリセリド、中級脂肪酸トリグリセリド、ヒマワリ油、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、スクワラン等の油剤で抽出することにより得ることができる。これら溶剤は、1種以上を使用することができる。このうち、抽出溶剤としては、エタノール、1,3-ブチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、スクワランが好ましい。

10

【0049】

原体からの好ましい抽出方法の具体例としては、乾燥粉碎物100gに50v/v%エタノール1000mLを加え、室温で時々攪拌しながら3日間抽出を行う。得られた抽出液を濾過し、濾液を5で3日間放置したのち再度濾過して、上澄みを得る。以上のような条件で得られた植物抽出物は、抽出された溶液のまま用いても良いが、更に必要により、濃縮、濾過等の処理をしたもの用いることができる。

20

【0050】

これらのうち、カミツレ抽出物には、一般にアズレン、カマズレン、ウンベリフェロン、7-メトキシクマリン、マトリシン、マトリカリン、タラキサステロール、ルペオール、アピイン、クロマン、スピロエーテル等が含まれている。カミツレの好ましい抽出方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

【0051】

カミツレの花を乾燥し、細切する。それにスクワランを加え、時々攪拌しながら室温から50まで浸漬した後、圧搾分離して抽出液を得る。この抽出液を濾過してカミツレ抽出エキスとする。

30

【0052】

これらの植物抽出物は、1種以上を用いることができ、乾燥固形分に換算して全組成中に0.0001~20質量%、特に0.0001~10質量%、更に0.0001~5質量%含有させるのが、優れたシミ・ソバカスの予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性により優れるので好ましい。

【0053】

本発明の水中油型乳化化粧料は、前記成分以外に、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、防腐剤、酸化防止剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚保護剤、水溶性高分子、植物エキス、界面活性剤、pH調整剤、増粘剤等を含有することができる。

【0054】

40

本発明の水中油型乳化組成物は、配合成分を混合し、乳化することにより、製造することができる。

また、成分(A)~(D)を混合し、攪拌下、可溶化温度域、好ましくは50~90に加温して可溶化状態にし、或いは、油剤量が多く可溶化状態にならない場合には疊点の温度域における界面張力が低い状態で、一定時間、好ましくは10分以上保持した後、40以下、好ましくは30以下、より好ましくは0~30に冷却することにより、製造することができる。疊点の温度域としては、好ましくは疊点より10低い温度から疊点より5高い温度の範囲、より好ましくは疊点より5低い温度から疊点より3高い温度の範囲である。

【0055】

50

油性成分(B)の含有量が多く、油滴の平均粒子径が微細な乳化組成物を得るために、冷却以前の工程において高分子乳化剤(A)は一定の濃度以上、特に5質量%以上で用いるのが好ましい。冷却後の乳化組成物は必要に応じて水で希釈できる。また、すべての工程において水溶性有機溶媒を添加することもできるが、水溶性有機溶媒(C)により油滴の平均粒子径をコントロールするためには、乳化工程において添加するのが好ましい。

【0056】

本発明において、各成分を加えて混合するには、通常の方法により攪拌・混合すれば良く、例えばホモジナイザー、超音波乳化機、高圧乳化機等を用いて行うこともできる。

【0057】

本発明においては、高分子乳化剤(A)と油性成分(B)との割合や、水溶性有機溶媒(C)の種類と使用量を選択することにより、油滴の平均粒子径をコントロールすることができる。本発明の水中油型乳化化粧料中の油滴の平均粒子径は、好ましくは5~200nmであり、より好ましく5~100nmである。

10

水溶性有機溶媒(C)により油滴の平均粒子径をコントロールするためには、乳化工程において、特に5~30質量%の水溶性有機溶媒(C)を併用することが好ましい。平均粒子径を小さくし乳化効率を高めることで、安定性向上や使用感向上が期待できる。

【0058】

なお、本発明において乳化油滴の平均粒子径は、6μm以上のものについては、顕微鏡写真から求めた算術平均径を用い、6μm以下のものについては、動的光散乱式粒径分布測定装置LB-500(HORIBA製)を用いて測定した散乱光強度から求めた算術平均径(体積平均)を用いる。

20

また、透過度は、UV-VISIBLE RECORDING SPECTROMETER(SHIMADZU製)を用いて測定した、550nmの波長を有する可視光の1cmセルの透過率%を用いる。

これらの測定は、25で行うものである。

【0059】

本発明の水中油型乳化化粧料は、例えばファンデーション、ローション、クリーム、乳液、化粧水、皮膚柔軟化化粧料、栄養化粧料、収斂化粧料、美白化粧料、シワ改善化粧料、老化防止化粧料、制汗剤、デオドラント剤等の皮膚化粧料や、皮膚外用剤などとして適用することができる。

30

【実施例】

【0060】

以下の合成例及び実施例における各物性の測定条件及び評価方法をまとめて以下に示す。

【0061】

<重量平均分子量測定条件>

高分子乳化剤の重量平均分子量は、高分子乳化剤をクロロホルムに溶解した0.5質量%溶液をGPCにより下記条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

・GPC測定条件

カラム：KF-804L(昭和電工社製)2本、溶離液：1mmol/LファーミンDM20(花王社製)/CHCl₃、流速：1.0mL/min、カラム温度：40、検出器：示差屈折率計

40

【0062】

<NMR測定条件>

高分子乳化剤の全構成単位中における各構成単位の割合は、高分子乳化剤を重水素置換ジメチルスルホキシドに溶解した1質量%溶液をプロトン核磁気共鳴スペクトルにより測定して求めた。

【0063】

<曇点測定条件>

曇点の確認は成書(新・界面活性剤入門、藤本武彦著、三洋化成工業、1992)に倣

50

い、次の方法に従って行った。すなわち、高分子乳化剤の5質量%水溶液を一定の温度で30分間保持し、溶液から高分子乳化剤が不溶化するかを観察する。温度を上昇させていったときに、高分子乳化剤が不溶化しはじめた温度を暈点とした。

或いは、高分子乳化剤、油性成分、水の混合溶液において、温度を上昇させていったときに、系全体が白濁する温度を暈点とした。

【0064】

<可溶化状態確認条件>

系が可溶化状態であることは、以下の方法に従って確認した。すなわち、高分子乳化剤、油性成分、水の混合溶液を一定の温度で10分間保持し、溶液の濁度が変化するかを観察する。系が可溶化状態ではないときには溶液の濁度が上昇するため、溶液の濁度が変化しなかったときに系は可溶化状態であるとした。

10

【0065】

<平均粒子径>

25 において、粒子径が6μm以上のものについては、顕微鏡写真から求めた算術平均径を用い、6μm以下のものについては、動的光散乱式粒径分布測定装置LB-500(HORIBA製)を用いて測定した散乱光強度から求めた算術平均径(体積平均)を用いた。

【0066】

<粘度>

25 において、B8L型粘度計(東京計器社製)により測定した。

20

【0067】

<透過度>

25 において、UV-VISIBLE RECORDING SPECTROMETER(SHIMADZU製)を用いて測定した、550nmの波長を有する可視光の1cmセルの透過率%を用いた。

【0068】

<安定性>

水中油型乳化組成物を室温で1ヶ月保存した後、クリーミング、分離の程度を、目視により、以下の基準で評価した。

A:変化なし。

30

B:わずかに透過度が落ちるが、目視評価で差がない。

C:わずかに透過度が落ち、かすかにクリーミングを認めるが、軽度のシェアでそのクリーミングはわからなくなる。

D:クリーミング、分離をはっきり認める。

【0069】

合成例1(高分子乳化剤(A-1)の合成)

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管のついた反応器に、メトキシポリエチレングリコール(9モル)メタクリレート60g、ラウリルメタクリレート40g、及び重合溶媒メチルエチルケトン100gと、開始剤V-65(和光純薬社製)1.0gを仕込み、65にて6時間重合反応を行った。その後乾燥して、高分子乳化剤(A-1)を得た。得られた高分子乳化剤(A-1)の重量平均分子量は7.3万であった。得られた高分子乳化剤(A-1)の全構成単位中におけるメトキシポリエチレングリコール(9モル)メタクリレート由来の構成単位の割合は63質量%、ラウリルメタクリレート由来の構成単位の割合は37質量%であった。高分子乳化剤(A-1)の暈点は60であった。また、HLB(計算値)は11.2であった。

40

【0070】

合成例2(高分子乳化剤(A-2)の合成)

ラウリルメタクリレート40gの代わりにステアリルメタクリレート40gを用いたこと以外は合成例1と同一条件で合成し、重量平均分子量6.9万の高分子乳化剤(A-2)を得た。得られた高分子乳化剤(A-2)の全構成単位中におけるメトキシポリエチレ

50

ングリコール(9モル)メタクリレート由来の構成単位の割合は60質量%、ステアリルメタクリレート由来の構成単位の割合は40質量%であった。高分子乳化剤(A-2)の曇点は60であった。また、HLB(計算値)は10.0であった。

【0071】

実施例1、比較例1~4

表1に示す組成の水中油型乳化化粧料を製造し、平均粒子径及び粘度を測定するとともに、安定性を評価した。結果を表1に併せて示す。

【0072】

(製造方法)

(1) 実施例1:

高分子乳化剤を9倍量の精製水に溶解した後、スクワランを加え60~85で混合攪拌した。攪拌下にその温度で30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、水中油型乳化化粧料を得た。

【0073】

(2) 比較例1~4:

パラオキシ安息香酸メチルエステル、86%グリセリン、精製水を80で混合溶解させた後、攪拌下アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体を添加し、溶解後L-アルギニン水溶液で中和した。その後、スクワランを攪拌下添加し、20分保持した後、室温まで冷却して乳化組成物を得た。

【0074】

【表1】

成 分(質量%)	実施例	比 較 例			
		1	1	2	3
高分子乳化剤(A-2)	1				
アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体(P EMULEN TR-1)		0.05	0.1	0.3	0.5
L-アルギニン		0.035	0.07	0.21	0.35
スクワラン	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
86%グリセリン	5	5	5	5	5
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
(A) / (B)	1.33	—	—	—	—
平均粒子径	39nm	不均一	約20μm	約10μm	約10μm
粘度(mPa·s)	<100	200	6100	24500	35200
安定性(RT、1ヶ月)	A	D クリーミング	A	A	A

【0075】

本発明の水中油型乳化化粧料は、油滴の平均粒子径が微細であり、安定性に優れ、使用感も良好なものであった。これに対し、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体を用いた比較例1~4では油滴の平均粒子径が大きく、低粘度のものはクリーミングしてしまったため、高粘度の製剤しか得られなかった。

【0076】

実施例2~3

表2に示す組成の水中油型乳化化粧料を製造し、平均粒子径、透過度及び安定性を評価した。結果を表2に併せて示す。

【0077】

(製造方法)

(1) 実施例2:

高分子乳化剤を9倍量の精製水に溶解し、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールを加え

10

20

30

40

50

て、60～85で混合攪拌した。攪拌下にその温度で30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、水中油型乳化化粧料を得た。

(2) 実施例3:

水溶性有機溶媒、高分子乳化剤を7.65倍の精製水に溶解した後、1,3-ブチレングリコール及びジカプリン酸ネオペンチルグリコールを加え、60～85で混合攪拌した。攪拌下にその温度で30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、水中油型乳化化粧料を得た。

【0078】

【表2】

10

成 分 (質量%)	実施例	
	2	3
高分子乳化剤 (A-2)	1	1
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	2	2
1,3-ブチレングリコール	1.35	1.35
精製水	バランス	バランス
合計	100	100
(A) / (B)	0.5	0.5
平均粒子径 (nm)	99	88
透過度 (%)	0.3	0.7
安定性 (RT、1ヶ月)	B	A

20

【0079】

実施例4～6、比較例5

表3に示す組成の水中油型乳化化粧料を製造し、平均粒子径、透過度及び安定性を評価した。結果を表3に併せて示す。

【0080】

(製造方法)

高分子乳化剤を9倍量の精製水に溶解し、油剤を60～85で混合攪拌した。攪拌下にその温度で30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、水中油型乳化化粧料を得た。

30

【0081】

【表3】

成 分 (質量%)	実施例			比較例
	4	5	6	5
高分子乳化剤 (A-2)	1	1	1	
ポリオキシエチレン(11)ステアリルエーテル (EMALEX 611、日本エマルジョン社製)				1
スクワラン	0.75			
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール		1		1
オリーブ油			0.55	
8.6%グリセリン	5	5	5	5
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0.15	0.15	0.15	0.15
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100
(A) / (B)	1.33	1.00	1.82	—
平均粒子径 (nm)	39	41	33	32
透過度 (%)	63	64	81	88
安定性 (RT、1ヶ月)	A	A	A	D クリーミング

40

50

【0082】

実施例7

以下に示す組成の美白水中油型乳化化粧料を製造した。成分(A)及び(B)の質量割合は、(A)/(B)=1.0である。

得られた水中油型乳化組成物は、油滴の平均粒子径が53nmであった。

【0083】

(製造方法)

高分子乳化剤を7.65倍量の精製水に溶解し、そこへ1,3-ブチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、カミツレエキスを加えて60~85で混合攪拌し、30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、美白水中油型乳化化粧料を得た。

10

【0084】

(成分)

高分子乳化剤(A-2)	1 (質量%)	
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	1	
カミツレエキス	0.5	
86%グリセリン	2.5	
1,3-ブチレングリコール	1.35	
エタノール	5	
ポリエチレングリコール1540	0.3	20
ユーカリエキス	1	
リン酸一水素ナトリウム	0.033	
リン酸二水素ナトリウム	0.017	
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0.15	
ブルランP I - 20	0.01	
精製水	バランス	

【0085】

実施例8

以下に示す組成の美白水中油型乳化化粧料を製造した。成分(A)及び(B)の質量割合は、(A)/(B)=0.67である。

30

得られた水中油型乳化組成物は、油滴の平均粒子径が59nmであった。

【0086】

(製造方法)

高分子乳化剤を9.56倍量の精製水に溶解し、そこへ1,3-ブチレングリコール、スクワラン、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、N-(3-ヘキサデシロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキシエチルヘキサデカナミド、シリコーン(6cs)を加え、85で混合攪拌した。攪拌化にその温度で30分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、美白水中油型乳化化粧料を得た。

40

【0087】

(成分)

高分子乳化剤(A-2)	0.8 (質量%)	
スクワラン	0.5	
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	0.4	
N-(3-ヘキサデシロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N-		
ヒドロキシエチルヘキサデカナミド	0.2	
シリコーン(6cs)	0.1	
86%グリセリン	2.5	
1,3-ブチレングリコール	1.35	
ジュエキス	1	50

パラオキシ安息香酸メチルエステル
精製水

0 . 1 5
バランス

【 0 0 8 8 】

実施例 9

以下に示す組成の美白水中油型乳化化粧料を製造した。成分 (A) 及び (B) の質量割合は、(A) / (B) = 1 . 5 である。

得られた水中油型乳化組成物は、油滴の平均粒子径が 3 3 nm であった。

【 0 0 8 9 】

(製造方法)

高分子乳化剤を 1 7 倍量の精製水に溶解し、そこへ 1 , 3 - プチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールを加え、6 0 ~ 8 5 で混合攪拌した。攪拌下にその温度で 3 0 分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、美白水中油型乳化化粧料を得た。 10

【 0 0 9 0 】

(成分)

高分子乳化剤 (A - 2)	0 . 4 5 (質量 %)	
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	0 . 3	
8 6 % グリセリン	2 . 5	
1 , 3 - プチレングリコール	1 . 3 5	
L - アスコルビン酸 - 2 - グルコシド	2	20
ジユエキス	1	
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0 . 1 5	
リン酸一水素ナトリウム	0 . 0 3 3	
リン酸二水素ナトリウム	0 . 0 1 7	
精製水	バランス	

【 0 0 9 1 】

実施例 10

以下に示す組成の敏感肌用水中油型乳化化粧料を製造した。成分 (A) 及び (B) の質量割合は、(A) / (B) = 0 . 6 7 である。

得られた水中油型乳化組成物は、油滴の平均粒子径が 6 4 nm であった。 30

【 0 0 9 2 】

(製造方法)

高分子乳化剤を 9 . 5 6 倍量の精製水に溶解し、そこへ 1 , 3 - プチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールを加え、6 0 ~ 8 5 で混合攪拌した。攪拌下にその温度で 1 0 ~ 3 0 分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の精製水およびその他の成分と混合して、敏感肌用水中油型乳化組成物を得た。 40

【 0 0 9 3 】

(成分)

高分子乳化剤 (A - 2)	0 . 8 (質量 %)	
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	1 . 2	40
8 6 % グリセリン	2 . 5	
1 , 3 - プチレングリコール	1 . 3 5	
グリチルリチン酸ジカリウム	0 . 1	
アスナロエキス	1	
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0 . 1 5	
リン酸一水素ナトリウム	0 . 0 3 3	
リン酸二水素ナトリウム	0 . 0 1 7	
精製水	バランス	

【 0 0 9 4 】

実施例 11

50

以下に示す組成の美白水中油型乳化化粧料を製造した。成分(A)及び(B)の質量割合は、(A) / (B) = 1 . 0 である。

得られた水中油型乳化組成物は、油滴の平均粒子径が 5 0 n m であった。

【 0 0 9 5 】

(製造方法)

高分子乳化剤を 9 倍量の精製水に溶解し、そこへ 1 , 3 - ブチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、カミツレエキスを加え、 6 0 ~ 8 5 で混合攪拌した。攪拌化にその温度で 3 0 分保持した後、室温まで冷却した。これを、常法により残余の水およびその他の成分と混合して、美白水中油型乳化化粧料を得た。

【 0 0 9 6 】

(成分)

高分子乳化剤 (A - 2)	1 (質量 %)	
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	1	
カミツレエキス	0 . 5	
8 6 % グリセリン	1	
1 , 3 - ブチレングリコール	1	
エタノール	5	
ポリエチレングリコール 1 5 4 0	0 . 3	
アルテアエキス	1	
リン酸一水素ナトリウム	0 . 0 3 3	20
リン酸二水素ナトリウム	0 . 0 1 7	
カルボキシビニルポリマー (カーボボール 9 8 0 、 Noveon 社製)	0 . 3	
水酸化カリウム	0 . 1 5	
パラオキシ安息香酸メチルエステル	0 . 1 5	
精製水	バランス	

【 0 0 9 7 】

実施例 7 ~ 1 1 で得られた水中油型乳化化粧料はいずれも、安定性に優れ、使用感も良好なものであった。

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
A 6 1 K 8/34 (2006.01) A 6 1 K 8/34
A 6 1 Q 19/00 (2006.01) A 6 1 Q 19/00

(74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人
(72)発明者 海津 一宏
東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内
(72)発明者 山脇 有希子
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
(72)発明者 南部 博美
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

審査官 光本 美奈子

(56)参考文献 特表2005-512968 (JP, A)
特開2004-123727 (JP, A)
西獨国特許出願公開第03636429 (DE, A)
特開2003-171431 (JP, A)
特開平05-039320 (JP, A)
特開2005-263754 (JP, A)
特開2000-234042 (JP, A)
特開2001-316427 (JP, A)
特開2005-053865 (JP, A)
FRAGRANCE JOURNAL 1998-8, p.79-83, フレグランス ジャーナル社
古澤邦夫監修, 新しい分散・乳化の科学と応用技術の新展開, 株式会社テクノシステム, 200
6年 6月20日, 397-400頁

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

A 6 1 K 8 / 0 0 ~ 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 ~ 9 9 / 0 0