

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5243078号  
(P5243078)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K 8/06	(2006.01)	A 6 1 K 8/06
A 6 1 K 8/86	(2006.01)	A 6 1 K 8/86
A 6 1 K 8/37	(2006.01)	A 6 1 K 8/37
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00
A 6 1 Q 5/12	(2006.01)	A 6 1 Q 5/12

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2008-89463 (P2008-89463)  
 (22) 出願日 平成20年3月31日(2008.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2009-242281 (P2009-242281A)  
 (43) 公開日 平成21年10月22日(2009.10.22)  
 審査請求日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(73) 特許権者 000001959  
 株式会社 資生堂  
 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
 (74) 代理人 100092901  
 弁理士 岩橋 祐司  
 (72) 発明者 松井 裕子  
 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号  
 株式会社資生堂 リサーチセンター(新  
 横浜)内  
 (72) 発明者 大村 孝之  
 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号  
 株式会社資生堂 リサーチセンター(新  
 横浜)内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高極性油配合水中油型超微細エマルジョン外用剤及びその水中油型超微細エマルジョン外用剤の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水中油型マイクロエマルジョンを水性処方に添加して得られる水中油型超微細エマルジョン外用剤であって、

(A) HLB 5 以下の非イオン界面活性剤と、

(B) ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、

(C) 水と、

(D) HLB 9 以上の非イオン界面活性剤と、

(E) 下記一般式(1)~(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体ジアルキルエーテル誘導体及び/又は多価アルコール・ポリオキシアルキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体アルキルエーテル誘導体と、を含有する水中油型マイクロエマルジョン組成物を、

(F) 外用剤全量中0.1~0.5質量%のパラオキシ安息香酸エステルと、

(G) 水溶性イオン化合物と、を含有する

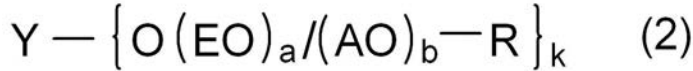
(H) 水性処方に添加して得られることを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤

【化1】



(式中、AOは炭素数3～4のオキシアリキレン基、EOはオキシエチレン基、mおよびnはそれぞれ前記オキシアリキレン基、オキシエチレン基の平均付加モル数で、 $1 \leq m \leq 70$ 、 $1 \leq n \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアリキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。炭素数3～4のオキシアリキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加されている。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一もしくは異なってもよい炭素数1～4の炭化水素基である。)

【化2】



(式中、Yは3～6個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基、kは前記多価アルコールの水酸基数、EOはオキシエチレン基、AOは炭素数3～4のオキシアリキレン基で、 $1 \leq a \leq 70$ 、 $1 \leq b \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアリキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。炭素数3～4のオキシアリキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加している。Rは、同一もしくは異なってもよく炭素数1～4の炭化水素基である。)

【請求項2】

請求項1に記載の水中油型超微細エマルジョン外用剤において、分子量10000以上のポリメチルシロキサンおよびジネオペンタン酸トリプロピレングリコールを含有することを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の水中油型超微細エマルジョン外用剤において、その油滴の粒子径が50～500nmであることを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の水中油型超微細エマルジョン外用剤において、前記一般式(2)中、Yがペンタエリスリトールの残基であり、炭素数3～4のオキシアリキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合が50～100質量%であることを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の水中油型超微細エマルジョン外用剤において、前記(G)水溶性イオン化合物の配合量が0.01～1質量%であることを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤。

【請求項6】

(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、  
 (B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、  
 (C)水と、  
 (D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、  
 (E)下記一般式(1)～(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアリキレンランダム共重合体ジアルキルエーテル誘導体及び/又は多価アルコール・ポリオキシアリキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体アルキルエーテル誘導体  
 を含有し、水分含有量が70質量%以下である水中油型マイクロエマルジョン組成物を調整する水中油型マイクロエマルジョン調整工程と、

該水中油型マイクロエマルジョン組成物を

(F)外用剤全量中0.1～0.5質量%のパラオキシ安息香酸エステルと、

(G)水溶性イオン化合物

(H)水性処方と、

を混合攪拌した溶液に添加し、その油滴の粒子径が50～500nmである水中油型超微細エマルジョンを調整する水中油型超微細エマルジョン調整工程と、を備えることを特徴とする水中油型超微細エマルジョン外用剤の製造方法。

10

20

30

40

## 【化1】



(式中、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、mおよびnはそれぞれ前記オキシアルキレン基、オキシエチレン基の平均付加モル数で、 $1 \leq m \leq 70$ 、 $1 \leq n \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加されている。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一もしくは異なってもよい炭素数1～4の炭化水素基である。)

10

## 【化2】



(式中、Yは3～6個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基、kは前記多価アルコールの水酸基数、EOはオキシエチレン基、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基で、 $1 \leq a \leq 70$ 、 $1 \leq b \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加している。Rは、同一もしくは異なってもよく炭素数1～4の炭化水素基である。)

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高極性油の水中油型超微細エマルジョン外用剤及びその水中油型超微細エマルジョン外用剤の製造方法、特に製造方法の簡易化、製剤の使用性、安定性の向上に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、基礎化粧品、メイクアップ化粧品、整髪化粧品、毛髪化粧品などの様々な分野で、超微細エマルジョンが用いられており、特に、O/W型超微細エマルジョンを外用剤として用いることが知られている。

30

このようなO/W型微細水中油型組成物を製造する場合、親水性非イオン性界面活性剤と、親油性非イオン性界面活性剤と、油分と、前記油分と相溶しない水性溶媒であって、該水性溶媒中における前記親水性非イオン性界面活性剤の臨界ミセル濃度が水中におけるそれよりも高い水性溶媒と、水とを適切な比率で混合・攪拌し、さらに水性処方を添加する方法が用いられている(特許文献1)。しかし、当該方法では特別な装置を用いることなく容易に製造することができ、粒子径が小さいにも関わらず安定性に優れたO/W型超微細エマルジョンを得ることはできるが、極性の高い油分を含有するO/W型超微細エマルジョンは得ることができなかった。

## 【0003】

40

一方、高極性油は、さっぱり感あるいは油相の相溶性向上の観点より汎用されており、水中油型乳化組成物の配合成分として高極性油、例えばジネオペンタン酸ポリアルキレングリコール等が用いられている(特許文献2)。しかしながら、ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコール等の高極性油は、水相に非常に分散しやすいため、O/W型超微細エマルジョンの油滴内に高極性油を封入することは困難であった。

## 【0004】

したがって、特別な装置を用いることなく、容易に製造することができ、さっぱりと肌なじみの良い使用性、経時安定性の高いジネオペンタン酸ポリアルキレングリコール等の高極性油を含んだ水中油(O/W)分散型マイクロエマルジョンやそれが水性処方に分散した超微細エマルジョン組成物が望まれていた。

50

【特許文献1】特開2005-194229号公報

【特許文献2】特開2006-45133号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記従来技術に鑑みなされたものであり、その解決すべき課題は、高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの水中油型超微細エマルション外用剤及びその水中油型超微細エマルション外用剤の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

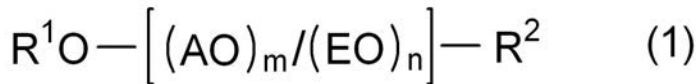
【0006】

前記課題を解決するために本発明者等鋭意検討を行った結果、高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールを含んだ水中油型(O/W)分散型マイクロエマルションをパラオキシ安息香酸エステル、及び水溶性イオン化合物が配合された水性処方に分散することにより、粒子径50~500nmの超微細エマルションを含有する使用性の良い皮膚外用剤を簡単に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の第一の主題は、(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、(C)水と、(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、(E)下記一般式(1)~(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体ジアルキルエーテル誘導体及び/又は多価アルコール・ポリオキシアルキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体アルキルエーテル誘導体と、(F)パラオキシ安息香酸エステルと、(G)水溶性イオン化合物を含有することを特徴とする水中油型超微細エマルション外用剤である。

【化1】



(式中、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、mおよびnはそれぞれ前記オキシアルキレン基、オキシエチレン基の平均付加モル数で、 $1 \leq m \leq 70$ 、 $1 \leq n \leq 70$ である。炭素数3~4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50~100質量%である。炭素数3~4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加されている。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一もしくは異なってもよい炭素数1~4の炭化水素基である。)

【化2】



(式中、Yは3~6個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基、kは前記多価アルコールの水酸基数、EOはオキシエチレン基、AOは炭素数3~4のオキシアルキレン基で、 $1 \leq a \leq 70$ 、 $1 \leq b \leq 70$ である。炭素数3~4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50~100質量%である。炭素数3~4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加している。Rは、同一もしくは異なってもよく炭素数1~4の炭化水素基である。)

【0008】

前記水中油型マイクロエマルション組成物において、分子量10000以上のポリメチルシロキサンおよびジネオペンタン酸トリプロピレングリコールを含有することが好適である。

## 【0009】

前記水中油型マイクロエマルション組成物において、その油滴の粒子径が50～500nmであることが好適である。

## 【0010】

前記水中油型マイクロエマルション組成物において、前記一般式(2)中、Yがペンタエリスリトールの残基であり、炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合が50～100質量%であることが好適である。

## 【0011】

請求項1～5に記載の水中油型超微細エマルション外用剤において、前記(F)パラオキシ安息香酸エステルが0.1～0.5質量%であることを特徴とする水中油型超微細エマルション外用剤。

10

## 【0012】

請求項1～6に記載の水中油型超微細エマルション外用剤において、前記(G)水溶性イオン化合物の配合量が0.01～1質量%であることを特徴とする水中油型超微細エマルション外用剤。

## 【0013】

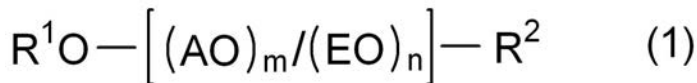
また、本発明の第二の主題は、(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、(C)水と、(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、(E)下記一般式(1)～(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体ジアルキルエーテル誘導体及び/又は多価アルコール・ポリオキシアルキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体アルキルエーテル誘導体

20

を含有し、水分含有量が70質量%以下である水中油型マイクロエマルション組成物を調整する水中油型マイクロエマルション調整工程と、  
該水中油型マイクロエマルション組成物を  
(F)パラオキシ安息香酸エステルと、  
(G)水溶性イオン化合物  
(H)水性処方と、  
を混合攪拌した溶液に添加し、乳化粒子径が50～500nmである水中油型超微細エマルションを調整する水中油型超微細エマルション調整工程と、を備えることを特徴とする水中油型超微細エマルション外用剤の製造方法である。

30

## 【化1】



(式中、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、mおよびnはそれぞれ前記オキシアルキレン基、オキシエチレン基の平均付加モル数で、 $1 \leq m \leq 70$ 、 $1 \leq n \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加されている。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一もしくは異なってもよい炭素数1～4の炭化水素基である。)

40

## 【化2】



(式中、Yは3～6個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基、kは前記多価アルコールの水酸基数、EOはオキシエチレン基、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基で、 $1 \leq a \leq 70$ 、 $1 \leq b \leq 70$ である。炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%である。

50

炭素数 3 ~ 4 のオキシアルキレン基とオキシエチレン基はランダム状に付加している。R は、同一もしくは異なってもよく炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基である。)

【発明の効果】

【0014】

本発明にかかる高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールを含有する水中油型超微細エマルションは、マントンガウリンやマイクロフルイダイザーのような特別な装置を用いることなく、容易に製造可能であり、また、粒子径が 50 ~ 500 nm と非常に小さいにもかかわらず、安定性に優れ、使用感触が良い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明にかかる高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの水中油(O/W)分散型超微細エマルション外用剤は、(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、(C)水と、(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体と、(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物とを必須成分として含有し、粒子径は50~500nmであり、両連続のバイコンティニユアルマイクロエマルションではないことを特徴としている。

【0016】

また、本発明にかかる水中油型超微細エマルション外用剤の製造方法は、(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールと、(C)水と、(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体を含有する水中油型マイクロエマルション組成物を調整する水中油型マイクロエマルション組成物調整工程と、該水中油型マイクロエマルション組成物を(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物と、(H)水性処方とを混合攪拌した溶液に添加する工程と、を備えることを特徴とする。

【0017】

本発明に用いられる(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(商品名:ニッコールHCO-20)、分子量60000のポリ(オキシエチレン19モル・オキシプロピレン19モル)メチルポリシロキサン共重合体(商品名:東レダウコーニング(株)製、TSポリマー)、分子量130000のメチルポリシロキサン・セチルメチルポリシロキサン・ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体(商品名:Degussa社製、ABIL EM-90)、分子量120000のラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン(商品名:信越化学(株)製、シリコーンSC0928)などが挙げられる。上記HLB5以下の非イオン性界面活性剤の配合量としては水中油型マイクロエマルション組成物の全重量に対し1~30質量%以下が好適である。30質量%を超えて配合すると、水中油型マイクロエマルション組成物は不安定になる場合がある。

【0018】

本発明に用いられる(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールは、特に限定されるものではないが、具体的にはジネオペンタン酸エチレングリコール、ジネオペンタン酸ジエチレングリコール、ジネオペンタン酸トリエチレングリコール、ジネオペンタン酸テトラエチレングリコール、ジネオペンタン酸ジプロピレングリコールなどが挙げられ、特にジネオペンタン酸ジエチレングリコールが使用感触の点から好ましく使用される。特に肌へのなじみ、浸透感に優れ、安全性が高い皮膚外用剤が得られる。

【0019】

本発明に用いられる(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの濃度は、特に

10

20

30

40

50

限定されるものではないが、水中油分散型マイクロエマルジョン生成の際に、全量に対して1～40質量%とすることが好ましい。40質量%を超えると安定性の高い水中油分散型マイクロエマルジョンが得られにくい。

【0020】

本発明に用いられる(C)水の配合量は、特に限定されるものではないが、水中油分散型マイクロエマルジョンを生成する際に、用いられる(A)、(B)、(D)、(E)の種類や配合量に応じて、水中油分散型マイクロエマルジョンが形成される領域内となるように、配合量を適宜調整する必要があり、70質量%以下が適切である。

【0021】

本発明に用いられる(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤との例としては、ポリオキシエチレン脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレングリセリル、マルチールヒドロキシ脂肪族アルキルエーテル、アルキル化多糖、アルキルグルコシド、シヨ糖脂肪酸エステルなどが挙げられる。2種以上を混合してHLBを9以上に調製しても良い。

【0022】

本発明に用いられる(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤との質量比は、特に限定されるものではないが、全量に対して5～20質量%とすることが好ましい。20質量%を超えると安定性の高い水中油分散型マイクロエマルジョンが得られにくい。

【0023】

本発明に用いられる特徴的な(E)一般式(1)～(2)で示されるポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体において、AOは炭素数3～4のオキシアルキレン基であり、具体的には、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシトリメチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられる。好ましくは、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。

なお、EOはオキシエチレン基であり、 $[(EO)/(AO)]$ はランダム状結合を表す。

mは炭素数3～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $1 \leq m \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq m \leq 40$ である。nはオキシエチレン基の平均付加モル数であり、 $1 \leq n \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq n \leq 50$ である。mまたはnが0であるとしっとり感が低下し、70を越えるとべたつき感がでてくる傾向がある。なお、 $(m+n)$ として、好ましくは8～100である。 $(m+n)$ が大きすぎるとべたつくことがある。

【0024】

一方、aは炭素数3～4のオキシエチレン基の平均付加モル数であり、 $1 \leq a \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq a \leq 20$ である。bはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 $1 \leq b \leq 70$ 、好ましくは $2 \leq b \leq 20$ である。また、aおよびbの値は同一もしくは異なってもよい。炭素数3～4のオキシアルキレン基またはオキシエチレン基が0であるとしっとり感が落ち、70を越えるとべたつき感がでてきて、すべすべ感が十分に得られない。

また、炭素数3～4のオキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は、50～100質量%であることが好ましい。オキシエチレン基の割合が50質量%未満であるとしっとり感に劣る傾向にある。

エチレンオキシドおよび炭素数3～4のアルキレンオキシドの付加する順序は、特に指定されない。また、オキシエチレン基と炭素数3～4のオキシアルキレン基はランダム状に付加されているものが好ましい。

【0025】

また、一般式(2)中、Yは3～6個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基であり、kは前記多価アルコールの水酸基数であり3～6である。3～6個の水酸基を有する化合物としては、k=3であるグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキシレングリコール、k=4であるエリスリトール、ペンタエリスリトール、k=5であるキ

10

20

30

40

50

シリトール、 $k = 6$ であるソルビトール、イノシトールが挙げられる。本発明にかかる糖アルコール・ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体は、前記の3～6個の水酸基を有する多価アルコールの1種または2種以上の混合物の水酸基を除いた残基を基本骨格とする。

本発明において、 $Y$ が3～4個の水酸基を有する多価アルコールの水酸基を除いた残基であることがより好ましく、すなわち、 $3 \leq k \leq 4$ を満たすことが好適である。 $k$ が2以下であると、皮膚外用剤に配合した場合になめらか感が劣る傾向にあり、 $k$ が7以上であるとべたつき感を生じる傾向にある。さらに好ましくは、 $Y$ がペンタエリスリトールであり、 $k = 4$ である。

#### 【0026】

式(1)中の $R^1$ 及び $R^2$ 、式(2)中の $R$ は炭素数1～4の炭化水素基もしくは水素原子で、炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基である。炭素数5以上の炭化水素基では親水性が低下し、使用感が低下する。

$R^1$ 及び $R^2$ 、 $R$ はそれぞれ一種のみを用いても、異種の炭素数1～4の炭化水素基が混在してもよい。

#### 【0027】

本発明に用いられる(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレン(9モル)ポリオキシプロピレン(2モル)ジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(14モル)ポリオキシプロピレン(7モル)ジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(17モル)ポリオキシプロピレン(4モル)ジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(34モル)ポリオキシプロピレン(9モル)ジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(9モル)ポリオキシプロピレン(2モル)ジエチルエーテルなどのポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンランダム共重合体ジアルキルエーテル、ペンタエリトリット・ポリオキシプロピレングリコール(10モル)・ポリエチレングリコール(38モル)共重合体テトラメチルエーテル、ペンタエリトリット・ポリオキシプロピレングリコール(25モル)・ポリエチレングリコール(15モル)共重合体テトラエチルエーテルなどのペンタエリトリット・ポリオキシアルキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体テトラアルキルエーテル誘導体、グリセロール・ポリオキシプロピレングリコール(20モル)・ポリエチレングリコール(10モル)共重合体トリメチルエーテル、ソルビトール・ポリオキシブチレングリコール(4モル)・ポリエチレングリコール(50モル)共重合体ヘキサエチルエーテルなどの糖アルコール・ポリオキシアルキレングリコール・ポリエチレングリコール共重合体アルキルエーテル誘導体が挙げられる。この際、オキシアルキレン基とオキシエチレン基の合計に対するオキシエチレン基の割合は50～100質量%が好適である。オキシエチレン基の割合が50質量%未満であると水中油型マイクロエマルジョン組成物は得られない。

#### 【0028】

また、本発明に用いられる(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体の配合量は、特に限定されるものではないが、水中油型マイクロエマルジョン組成物全量に対し、5質量%以上配合することが好ましい。5質量%未満であると、安定な水中油分散型マイクロエマルジョン相の領域が非常に狭くなり、調製が難しくなる。

#### 【0029】

本発明に用いられる(F)パラオキシ安息香酸エステル例としては、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、イソプロピルパラベン、ブチルパラベン、イソブチルパラベン、ベンジルパラベンなどが挙げられる。

#### 【0030】

本発明に用いられる(F)パラオキシ安息香酸エステルの濃度は、特に限定されるもの

10

20

30

40

50



ではないが、水中油型超微細マイクロエマルジョン生成の際に、全量に対して0.1～0.5質量%とすることが好ましい。5質量%を超えると安定性が悪くなる場合や、水中油型超微細エマルジョンが得られない場合も生じる。

#### 【0031】

本発明に用いられる(G)水溶性イオン化合物とは、水に対して相溶性があり、かつ電荷を有している化合物をいう。(G)水溶性イオン化合物の例としては、N-ステアロイル-N-メチルタウリン、N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸二ナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸トリエタノールアミン、ラウリン酸タウリンナトリウム、ラウロイルメチル  
10  
タウリンナトリウム、ラウリン酸トリエタノールアミン、などのアニオン界面活性剤、ステアリルジメチルアミノオキサイド、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のカチオン界面活性剤、ラウリルジメチルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、セスキオレイン酸ソルピタン、トリオレイン酸ソルピタン、セスキイソステアリン酸ソルピタンなどの両性界面活性剤などが挙げられる。

#### 【0032】

本発明に用いられる(G)水溶性イオン化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、水中油型超微細マイクロエマルジョン生成の際に、全量に対して0.01～1質量%とすることが好ましい。5質量%を超えると安定性が悪くなる場合や、水中油型超微細エマルジョンの状態が長期において保てなくなる場合も生じる。  
20

#### 【0033】

本発明に用いられる(H)水性処方とは、水あるいは水性溶媒を主な媒体としてなる処方であれば、特に限定されるものではなく、水あるいは水性溶媒の他、通常、化粧品、医薬品等に用いられる成分を安定性に影響がでない範囲の配合量で配合していても構わない。  
30

#### 【0034】

なお、本発明の水中油型超微細エマルジョン外用剤における最終的な水の配合量は、水中油分散型マイクロエマルジョン生成に用いられる(C)水の配合量と、(G)水性処方中に含有される水の配合量との和になる。本発明に用いられる水の総配合量は、特に限定されるものではないが、一般的には、水中油型マイクロエマルジョン組成物全量に対して70～99.5質量%であることが好ましい。  
30

#### 【0035】

また、製造に関わる温度は10～70であることが好適であるが、各成分の配合量を適切に選択することにより、室温付近で製造することができる。

#### 【0036】

### 原理

水性溶媒中油型乳化組成物調製工程では、(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体高濃度水溶液中に非イオン界面活性剤と油分が添加され、水性溶媒中油型エマルジョンが形成される。

続いて、水性溶媒中油乳化組成物を(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物と(H)水性処方を混合攪拌した溶液に添加すると、極めて微細な乳化粒子径の水中油型エマルジョン組成物を得ることができる。  
40

#### 【0037】

ここで、(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物を配合せずに(H)水性処方のみを用いた場合、高極性である(B)ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールを含有しているため、水中油型エマルジョンが不安定となり超微細な水中油型マイクロエマルジョンが得られない。しかしながら、本発明の(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物と(H)水性処方を混合攪拌した溶液に添加される場合、(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物が該エマルジョンの過剰な合一を防ぐため、高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールを含有し  
50

た超微細な水中油型エマルジョンを形成することができると考えられる。

【0038】

以上のように、高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの水中油型マイクロエマルジョンを、(F)パラオキシ安息香酸エステルと(G)水溶性イオン化合物と、(H)水性処方とを混合した溶液中に添加すると、該水中油型マイクロエマルジョンの乳化粒子は、微小な粒子径を保ったままで水性処方中に分散し、粒子径50～500nmの水中油型超微細エマルジョン外用剤が得られる。

そして、得られた水中油型超微細エマルジョン外用剤は、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定に存在することができる。

【0039】

また、上記の高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの水中油型マイクロエマルジョン及び水中油型超微細エマルジョン外用剤は、乳化の際、高圧乳化装置のような特別な装置を用いることなく、室温で混合、攪拌するだけで容易に製造することができる。また、実質的に、人体に対する刺激性が比較的小さい非イオン性界面活性剤のみによって乳化されるものであるため、安全性に優れている。

【0040】

以上のように、本発明にかかる水中油型超微細エマルジョン外用剤は、予め製造した水中油型マイクロエマルジョンを、水性処方中に配合するだけで、良好な水中油型超微細エマルジョン外用剤とすることができる。また、水中油型マイクロエマルジョンは熱力学的に安定な相であるため、密封すれば長期間の保存が可能であり、美容液などの水中油型超微細エマルジョン外用剤の製造時に、室温にて水または保湿剤の水溶液に添加し、攪拌するだけで製剤化でき、従来用いられてきた製造工程を大幅に簡素化できる。

【0041】

本発明にかかる高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールを含有する水中油型超微細エマルジョン外用剤は、例えば、皮膚、頭髮など身体に適用し得る、皮膚化粧品、頭髮洗淨料、皮膚洗淨料、整髪料等に好適に使用することができる。

また、本発明にかかる高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの水中油型超微細エマルジョン組成物を含有する皮膚外用剤には、上記必須成分の他に、通常、化粧品、医薬品等に用いられる成分を安定性に影響が出ない範囲の配合量で配合することができる。かかる成分としては、例えば次のようなものが挙げられる。

【0042】

アボガド油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、月見草油、ヒマシ油、ヒマワリ油、茶実油、コメヌカ油、ホホバ油、カカオ脂、ヤシ油、スクワレン、牛脂、モクロウ、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナバロウ、鯨ロウ、ラノリン、流動パラフィン、ポリオキシエチレン(8モル)オレイルアルコールエーテル、モノオレイン酸グリセリルなどの油分。カプリルアルコール、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、コレステロール、フィトステロールなどの高級アルコール。カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、ラノリン脂肪酸、リノール酸、リノレン酸などの高級脂肪酸。

【0043】

アボベンゾン、パラメトキシけい皮酸オクチル、エチルヘキシルトリアゾン、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキサロキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル-6-(4-メトキシフェニル)-(1,3,5)-トリアジン、サリチル酸オクチル、サリチル酸ホモメンチル、2,5-ジイソプロピルケイ皮酸メチル、シノキサート、ジパラメトキシケイ皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、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ン酸2-エチルヘキシル、テトラヒドロキシベンゾフェノン、トリメトキシけい皮酸メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルイソペンチル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸アミル2-エチルヘキシル、パラメトキシけい皮酸イソプロピル・ジイソプロピルけい皮酸エステル混合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾ

10

20

30

40

50

フェノン、4 - t e r t - ブチル - 4 ' - メトキシベンゾイルメタン、トリメトキシケイヒ酸メチルビス(トリメチルシロキシ)などの紫外線吸収剤。

【0044】

ポリエチレングリコール及びそのアルキルエーテル、グリセリン、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、ムコ多糖、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、キトサンなどの保湿剤。メチルセルロース、エチルセルロース、アラビアガム、ポリビニルアルコールなどの増粘剤。エタノール、1,3-ブチレングリコールなどの有機溶剤。ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン酸などの酸化防止剤。安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸エステル(エチルパラベン、ブチルパラベンなど)、ヘキサクロロフェンなどの抗菌防腐剤。グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、チロシン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、タウリン、アルギニン、ヒスチジンなどのアミノ酸と塩酸塩。アシルサルコシン酸(例えばラウロイルサルコシナトリウム)、グルタチオン、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸などの有機酸。

10

【0045】

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及びその誘導体などのビタミンB類、アスコルビン酸、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などのビタミンC類、トコフェロール、トコフェロール、トコフェロール、ビタミンEアセテート、ビタミンEニコチネートなどのビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パンテチンなどのビタミン類。ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、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、ピサボロール、ユーカリプトール、チモール、イノシトール、サポニン類(サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムクロジサポニンなど)、パントテニルエチルエーテル、エチニルエストラジオール、トラネキサム酸、セファランチン、プラセンタエキスなどの各種薬剤。

20

【0046】

ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、タイム、ノコギリソウ、ゼニアオイ、センキュウ、センブリ、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クちなシ、サワラなどの有機溶剤、アルコール、多価アルコール、水、水性アルコールなどで抽出した天然エキス。ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイドなどのカチオン界面活性剤。エデト酸二ナトリウム、エデト酸三ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、グルコン酸等の金属封鎖剤。

30

また、その他、香料、スクラブ剤なども、安定性を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0047】

以下に本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

40

【0048】

製造方法

(1) 下図表1~3の、(A)HLB5以下の非イオン界面活性剤と、(B)ジネオペンタン酸トリプロピレングリコールと、(C)水と、(D)HLB9以上の非イオン界面活性剤と、(E)ポリオキシエチレン・ポリオキシアルキレンランダム共重合体アルキルエーテル誘導体、及びその他の成分を混合し、室温でホモミキサーにかけながら、水中油型マイクロエマルジョン組成物を調製した。

(2) 次に、この水中油分散型マイクロエマルジョンを(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物又はその他の成分と(H)水性処方を配合した溶液に添

50

加し、ホモゲナイザーで攪拌したところ水中油型エマルションを得た。

【0049】

乳化粒子径

得られた水中油型乳化組成物の乳化粒子径の測定は光散乱法により行った。装置は F - P A R - 1 0 0 0 (大塚電子株式会社製)を用いた。

【0050】

評価方法及び評価基準

<安定性試験>

試料を 0、25、50 の各温度で1ヶ月間放置した後の外観を、目視および顕微鏡観察によって下記評価基準により判定した。

：分離・結晶析出が全くみられない。

：分離・結晶析出がほとんどみられない。

×：液相(油相または水相)の分離あるいは結晶析出がみられる。

【0051】

<使用感；うるおい感>

女性専門パネル(10名)により実使用試験を行い、肌へのなじみについて下記の評価基準により判定した。

：10名全員が、うるおい感があると評価した。

：7～9名が、うるおい感があると評価した。

：3～6名が、うるおい感があると評価した。

×：0～2名が、うるおい感があると評価した。

【0052】

<使用感；べたつきのなさ>

女性専門パネル(10名)による実使用試験を行い、べたつき感について下記の評価基準により判定した。

：10名全員が、べたつきがなくしっとりしたと評価した。

：7～9名が、べたつきがなくしっとりしたと評価した。

：3～6名が、べたつきがなくしっとりしたと評価した。

×：0～2名が、べたつきがなくしっとりしたと評価した。

【0053】

<使用感；さっぱり感>

女性専門パネル(10名)による実使用試験を行い、さっぱり感について下記の評価基準により判定した。

：10名全員が、さっぱり感があると評価した。

：7～9名が、さっぱり感があると評価した。

：3～6名が、さっぱり感があると評価した。

×：0～2名が、さっぱり感があると評価した。

【0054】

<使用感；エモリエント感(肌に柔軟性を感じる使用感)>

女性専門パネル(10名)による実使用試験を行い、エモリエント感について下記の評価基準により判定した。

：10名全員が、エモリエント感があると評価した。

：7～9名が、エモリエント感があると評価した。

：3～6名が、エモリエント感があると評価した。

×：0～2名が、エモリエント感があると評価した。

【0055】

乳化粒子径

得られた水中油型乳化組成物の乳化粒子径の測定は光散乱法により行った。装置は F - P A R - 1 0 0 0 (大塚電子株式会社製)を用いた。

【0056】

10

20

30

40

50

安定性

得られた水中油型超微細エマルジョン外用剤の安定性は、得られた乳化組成物を室温の温度条件下に1ヶ月間保存した後、以下の評価基準により判定した。

- : 安定性非常に良好
- : 安定性良好
- : 室温保存のみ安定

× : 不安定

## 【0057】

まず、初めに表1に示す組成(質量%)で水中油型乳化組成物を調製し、乳化粒子径、乳化組成物の0、25、50における安定性、組成物の使用感について調べた。

## 【0058】

## 【表1】

		製造例 1-1	比較製造例 2-1	比較製造例 2-2	比較製造例 2-3
A	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(*1)	0.3	0.3	0.3	0.3
B	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	0.2	0.2	0.2	0.2
C	イオン交換水	0.7	0.7	0.7	0.7
D	イノステアリン酸POE(20)グリセリル(*2)	0.01	0.01	0.01	0.01
E	ヘンタリスツール・POE(10)POP(38)共重合体テトラメチルエーテル	0.2	0.2	0.2	0.2
F	メチルパラベン	0.3	-	1.0	-
G	N-ステアロイル-N-メチルタウリン(*3)	1.0	-	-	1.0
H	イオン交換水	残部	残部	残部	残部
乳化粒子径		67nm	-	121nm	142nm
安定性	0°C	○	×	△	×
	25°C	○	×	△	△
	50°C	○	×	×	×
使用感	うるおい感	○	-	○	○
	べたつきのなさ	○	-	○	○
	さっぱり感	◎	-	◎	◎
	エモリエント感	△	-	△	△

\*1 ニッコールHCO-20、日本サーファクタント社製

\*2 GWIS-120、日本エマルジョン社製

\*3 ニッコールSMT、日光ケミカルズ社製

## 【0059】

表1に示すように、本発明の特徴的な(F)パラオキシ安息香酸エステル、(G)水溶性イオン化合物を用いた試験例1-1は、乳化粒子径が十分微細化されており、各温度における安定性も良好な結果を示した。また、使用感についてはエモリエント感がやや劣るものの、うるおい感、べたつきのなさ、さっぱり感において良好な結果を示すことが明らかとなった。一方、(G)水溶性イオン化合物を配合せずに(F)パラオキシ安息香酸エステルのみを調整した製造例1-2、(F)パラオキシ安息香酸エステルを配合せずに(G)水溶性イオン化合物のみを調整した製造例1-3は、使用感においては良好な結果を示し、乳化粒子径も50~500nmとなり微細化が十分行われているが、その後の安定性に劣る結果となった。

そして、(F)パラオキシ安息香酸エステルも、(G)水溶性イオン化合物も配合していない製造例1-4においては、いくらホモゲナイザーで攪拌しても超微細マイクロエマルジョンを得ることができなかった。

## 【0060】

また、上記製造例1-1の組成物における、三成分系の相平衡図を図2に示した。水添加量と温度とによる相の変化を図2に示す。図2に示すように、水分含有量が70質量%

以下である領域、及び（Ｂ）高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールの含有量が２０～５０質量％である領域に熱力学的に安定であり、透明で一相の水中油型マイクロエマルジョンが生成することが明らかとなった。

【００６１】

【表２】

		製造例													
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
A	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（*1）	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
B	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C	イオン交換水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
D	イソステアリン酸POE(20)グリセリル（*2）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E	ヘンタエリスリール・POE(10)POP(38)共重合体トラメチルエーテル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F	メチルパラベン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-
	エチルパラベン	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
G	N-ステアロイル-N-メチルタウリン（*3）	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
	イソステアリン酸（*4）	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	ラウリルジメチルベタイン（*5）	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
	ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム（*6）	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
	N-ステアロイル-L-グルタミン酸二ナトリウム（*7）	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンドシルテトラデシルエーテル	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
	ポリクオタニウム6	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0
H	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	乳化粒子径	67nm	71nm	69nm	81nm	78nm	-	-	71nm	69nm	71nm	79nm	80nm	-	-
安定性	0℃	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
	25℃	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
	50℃	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
使用感	うるおい感	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
	べたつきのなさ	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	-	-
	さっぱり感	◎	◎	◎	◎	◎	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	-	-
	エモリエント感	△	△	△	△	△	-	-	△	△	△	△	△	-	-

10

20

\*1 ニッコールHCO-20、日本サーファクタント社製

\*2 GWIS-120、日本エマルジョン社製

\*3 ニッコールSMT、日光ケミカルズ社製

\*4 イソステアリンサンSX、味の素社製

\*5 アノンBL-SF、日油社製

\*6 AKYPO、日光ケミカルズ社製

\*7 アミソフトHS-11、味の素社製

30

【００６２】

また、表２に示すように、（Ｆ）パラオキシ安息香酸エステルであるメチルパラベン、及びエチルパラベンに、（Ｇ）水溶性イオン化合物であるＮ-ステアロイル-メチルタウリン（製造例１-１，３-１）、イソステアリン酸（製造例１-２，３-２）、ラウリルジメチルベタイン（製造例１-３，３-３）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム（製造例１-４，３-４）、Ｎ-ステアロイル-L-グルタミン酸二ナトリウム（製造例１-５，３-５）を配合した水中油分散型微細マイクロエマルジョンは好適な乳化粒子径、安定性及び使用感を得ることができた。

一方、非イオン性活性剤であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンドシルテトラデシルエーテルを配合した製造例１-６，３-６においてはマイクロエマルジョンが生成できない結果となった。そして、水に不溶性化合物であるポリクオタニウム６を配合した１-７，３-７は、マイクロエマルジョン形成することができなかった。

40

【００６３】

次に、（Ｆ）パラオキシ安息香酸エステル、（Ｇ）水溶性イオン化合物の配合量の好適な範囲を調べるために次の試験を行った。

		製造例										
		1-1	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
A	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 (*1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
B	ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C	イオン交換水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
D	イノステアリン酸POE(20)グリセリル (*2)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E	ヘンタリスリール・POE(10)POP(38)共重合体トラチルエーテル	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F	メチルパラベン	0.3	0.05	0.1	0.5	0.75	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
G	N-ステアロイル-N-メチルグルタミン (*3)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.005	0.01	0.2	0.5	1.5
H	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
乳化粒子径		67nm	1020nm	80nm	72nm	105nm	-	1040nm	325nm	104nm	78nm	-
安定性	0°C	○	×	○	○	△	-	×	○	○	○	-
	25°C	○	×	○	○	△	-	×	○	○	○	-
	50°C	○	×	○	○	△	-	×	○	○	○	-
使用感	うるおい感	○	×	○	○	△	-	×	○	○	○	-
	べたつきのなさ	○	×	○	○	△	-	×	○	○	○	-
	さっぱり感	◎	×	◎	◎	△	-	×	◎	◎	◎	-
	エモリエント感	△	×	△	△	△	-	×	△	△	△	-

10

\*1 ニッコールHCO-20、日本サーファクタント社製

\*2 GWIS-120、日本エマルジョン社製

\*3 ニッコールSMT、日光ケミカルズ社製

【0064】

表3に示すように、(F)パラオキシ安息香酸エステルを0.75質量%より多く含有した製造例4-4は十分な安定性及び使用感を得ることができず、さらに(F)パラオキシ安息香酸エステルを1質量%配合した製造例4-5は目的の乳化粒子を得ることができず、安定性及び使用感を評価することができなかつた。そして、(F)パラオキシ安息香酸エステルを0.1質量%より少なく含有した製造例4-1は、乳化粒子径の大きな水中油分散型微細マイクロエマルジョンが生成され、十分な安定性も得ることができなかつた。

20

一方、(G)水溶性イオン化合物を1質量%より多く含有した製造例5-5は目的の乳化粒子を得ることができず、安定性及び使用感を評価することができなかつた。そして、(G)水溶性イオン化合物を0.01質量%より少なく含有した製造例5-1は、乳化粒子径の大きな水中油分散型微細マイクロエマルジョンが生成され、十分な安定性及び使用感を得ることができなかつた。

30

以上により、(F)パラオキシ安息香酸エステルを0.1~0.5質量%含有し、(G)水溶性イオン化合物を0.01~1質量%含有した製造例4-2~4-3, 5-2~5-4は好適な本発明の超微細マイクロエマルジョンを生成することが明らかとなった。

【実施例】

【0065】

以下に、本発明にかかる皮膚外用剤の実施例について更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1 収斂化粧水

	配合量(質量%)	
(1) エタノール	20.0	40
(2) ジプロピレングリコール	1.0	
(3) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン デシルテトラデシルエーテル	2.0	
(4) 無水ケイ酸	1.0	
(5) ジネオペンタン酸ジエチレングリコール	1.0	
(6) メチルパラベン	0.3	
(7) N-ステアロイル-L-グルタミン酸ナトリウム	0.5	
(8) ポリ(オキシエチレン19モル・オキシプロピレン19モル) メチルポリシロキサン共重合体	2.0	

( 9 ) クエン酸ナトリウム	0 . 2	
( 1 0 ) パラフェノールスルホン酸亜鉛	0 . 2	
( 1 1 ) グリチルリチン酸ジカリウム	0 . 1	
( 1 2 ) ポリオキシエチレン ( 6 モル ) ・ ポリオキシプロピレン ( 9 モル ) ジメチルエーテル	5 . 0	
( 1 3 ) L - メントール	0 . 0 5	
( 1 4 ) E D T A 3 ナトリウム	0 . 0 5	
( 1 5 ) セルロース粉末	1 . 0	
( 1 6 ) ベントナイト	0 . 8	
( 1 7 ) 精製水	残余	10

本発明の製造方法によって上記組成物による収斂化粧水を製造した。このようにして得られた収斂化粧水は、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定であった。また、使用に伴って、さっぱり感、浸透感を有していた。

【 0 0 6 6 】

#### 実施例 2 乳液

	配合量 ( 質量 % )	
( 1 ) ポリメチルシロキサン	2 . 0	
( 2 ) ( ビスイソブチル P E G - 1 4 / アモジメチコン ) コポリマー	1 . 0	
( 3 ) パチルアルコール	0 . 5	
( 4 ) グリセリン	5 . 0	20
( 5 ) 1 , 3 - ブチレングリコール	7 . 0	
( 6 ) エリスリトール	2 . 0	
( 7 ) ポリオキシエチレン ( 9 モル ) ポリオキシプロピレン ( 2 モル ) ジメチルエーテル	3 . 0	
( 8 ) 硬化油	3 . 0	
( 9 ) ジネオペンタン酸トリエチレングリコール	6 . 0	
( 1 0 ) テトラ 2 - エチルヘキサン酸ペンタエリスリット	2 . 0	
( 1 1 ) イソステアリン酸ポリオキシエチレン ( 2 0 モル ) グリセリル	1 . 0	
( 1 2 ) モノステアリン酸ポリオキシエチレン ( 1 0 モル ) グリセリン	1 . 0	
( 1 3 ) 水酸化カリウム	適量	30
( 1 4 ) ヘキサメタリン酸ナトリウム	0 . 0 5	
( 1 5 ) フェノキシエタノール	適量	
( 1 6 ) カルボキシビニルポリマー	0 . 1	
( 1 7 ) エチルパラベン	0 . 5	
( 1 8 ) ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	0 . 4	
( 1 9 ) 精製水	残余	

本発明の製造方法によって上記組成物による乳液を製造した。このようにして得られた乳液は、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定であった。また、使用に伴って、さっぱり感、浸透感を有していた。

【 0 0 6 7 】

#### 実施例 3 クリーム

	配合量 ( 質量 % )	
( 1 ) ジネオペンタン酸テトラエチレングリコール	8 . 0	
( 2 ) ワセリン	3 . 0	
( 3 ) ポリメチルシロキサン 1 0 万 C S	2 . 0	
( 4 ) ステアリルアルコール	3 . 0	
( 5 ) ベヘニルアルコール	2 . 0	
( 6 ) ペンタエリトリット ・ ポリオキシプロピレングリコール ( 4 モル ) ・ ポリエチレングリコール ( 1 8 モル ) 共重合体テトラメチルエーテル	5 . 0	
( 7 ) グリセリン	5 . 0	50



( 8 ) ポリ ( オキシエチレン 1 9 モル ・ オキシプロピレン 1 9 モル ) メチルポリシロキサン共重合体	2 . 0	
( 9 ) ステアリン酸処理酸化鉄	0 . 5	
( 1 0 ) テトラ 2 - エチルヘキサン酸ペンタエリスリット	4 . 0	
( 1 1 ) モノイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	2 . 0	
( 1 2 ) モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン	1 . 0	
( 1 3 ) 親油型モノステアリン酸グリセリン	2 . 0	
( 1 4 ) クエン酸	0 . 0 5	
( 1 5 ) クエン酸ナトリウム	0 . 0 5	
( 1 6 ) 水酸化カリウム	0 . 0 2	10
( 1 7 ) 油溶性甘草エキス	0 . 1	
( 1 8 ) 酢酸トコフェロール	0 . 1	
( 1 9 ) パラオキシ安息香酸エステル	適量	
( 2 0 ) フェノキシエタノール	適量	
( 2 1 ) ジブチルヒドロキシトルエン	適量	
( 2 2 ) エデト酸 3 ナトリウム	0 . 0 5	
( 2 3 ) 4 - t - ブチル - 4 ' - メトキシジベンゾイルメタン	0 . 0 1	
( 2 4 ) パラメトキシ桂皮酸オクチル	0 . 1	
( 2 5 ) - カロチン	0 . 0 1	
( 2 6 ) ポリビニルアルコール	0 . 5	20
( 2 7 ) ヒドロキシエチルセルロース	0 . 5	
( 2 8 ) カルボキシビニルポリマー	0 . 0 5	
( 2 9 ) プロピルパラベン	0 . 3	
( 3 0 ) N - ステアロイル - N - メチルタウリンナトリウム	0 . 2	
( 3 1 ) 精製水	残余	
( 3 2 ) 香料	適量	

本発明の製造方法によって上記組成物によるクリームを製造した。このようにして得られたクリームは、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定であった。また、使用に伴って、さっぱり感、浸透感を有していた。

#### 【 0 0 6 8 】

#### 実施例 4 ヘアコンディショナー

( 1 ) ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	0 . 1	
( 2 ) ポリ ( オキシエチレン 1 9 モル ・ オキシプロピレン 1 9 モル ) メチルポリシロキサン共重合体 ( 5 0 % イソパラフィン溶液 )	0 . 5	
( 3 ) イソステアリン酸ポリオキシエチレン ( 2 0 モル ) グリセリル	0 . 2 5	
( 4 ) イソステアリンアルコール	0 . 1	
( 5 ) ペンタエリトリット ・ ポリオキシアлкиプロピレングリコール ( 1 0 モル ) ・ ポリエチレングリコール ( 3 8 モル ) 共重合体 テトラメチルエーテル	0 . 5	
( 6 ) 2 5 % トリメチルアンモニウムクロライド	0 . 2	40
( 7 ) E D T A ・ 2 H <sub>2</sub> O	0 . 0 1	
( 8 ) グリセリン	1 . 0	
( 9 ) ジプロピレングリコール	1 . 0	
( 1 0 ) カルボキシビニルポリマー	0 . 3	
( 1 1 ) アミノメチルプロパノール	0 . 1	
( 1 2 ) イソプロピルパラベン	0 . 4	
( 1 3 ) イソステアリン酸	0 . 3	
( 1 4 ) 香料	適量	
( 1 5 ) イオン交換水	残余	50

本発明の製造方法によって上記組成物によるヘアコンディショナーを製造した。このようにして得られたヘアコンディショナーは、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定であった。また、使用に伴って、しっとり感を有していた。

【0069】

以上のようにして得られた高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールが配合された水中油型超微細乳化物の皮膚外用剤は、非常に小さな粒子径であるにもかかわらず、広い温度範囲で長期間安定であった。また、使用に伴って、塗布後、さっぱり感、浸透感、耐水性、しっとり感などそれぞれの高分子に由来する良い使用感触を有していた。

また、以上のようにして得られる高極性油ジネオペンタン酸ポリアルキレングリコールが配合された水中油型超微細乳化物の皮膚外用剤は、乳化の際、特別な装置を用いることなく、一定温度で混合、攪拌するだけで容易に製造することができた。また、実質的に、人体に対する刺激性が比較的小さい非イオン性界面活性剤のみによって乳化されるものであるため、安全性に優れていた。

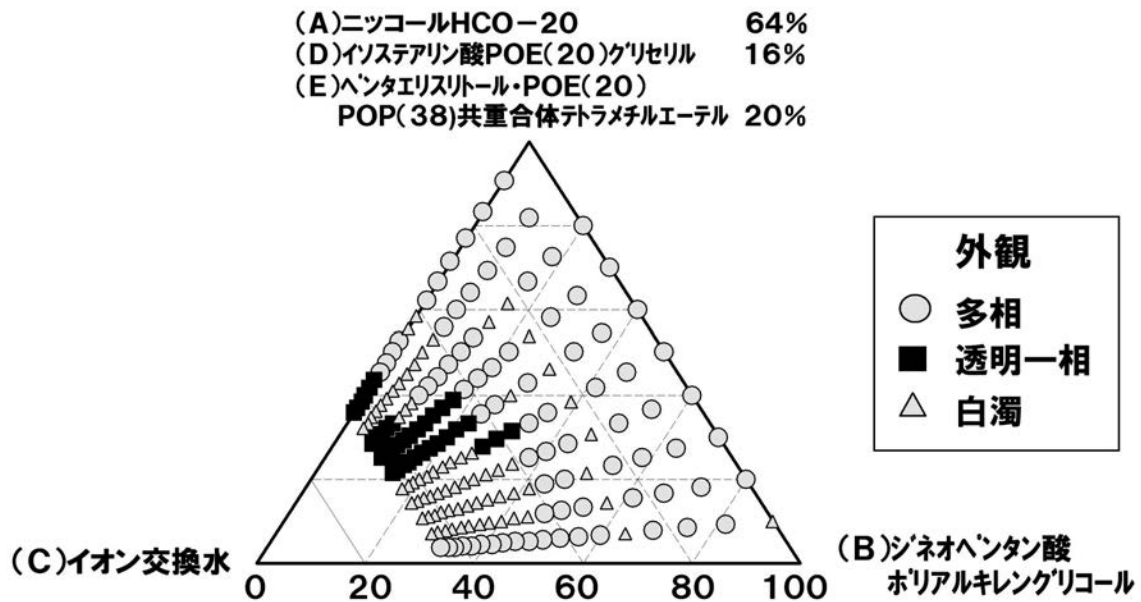
【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明に用いる水中油型マイクロエマルジョンの生成を示した三成分系の相平衡図である。

10

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 宮原 令二

神奈川県横浜市都筑区早濑2丁目2番1号 株式会社資生堂 リサーチセンター(新横浜)内

審査官 光本 美奈子

- (56)参考文献 特開2007-015972(JP,A)  
国際公開第03/026698(WO,A1)  
特開昭54-130606(JP,A)  
特開2006-045133(JP,A)  
特開2005-193134(JP,A)  
特開2005-194229(JP,A)  
特開2005-239674(JP,A)  
特開2004-307353(JP,A)  
特開2007-014866(JP,A)  
特開2009-126806(JP,A)  
特開2009-179584(JP,A)  
特開2009-242276(JP,A)  
特開2009-242277(JP,A)  
特開平01-047710(JP,A)  
特開2007-161618(JP,A)  
特開平8-283125(JP,A)  
フレグランスジャーナル, 2006-7, P.93-94(2006)  
フレグランスジャーナル, 2004-10, P.28 (2004)  
フレグランスジャーナル, 2003-7, P.5 (2003)  
FRAGRANCE JOURNAL 1998-11 p.40-48

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00~8/99  
A61Q 1/00~90/00