

明 細 書

発明の名称：皮膚外用剤

技術分野

[0001] 本発明は皮膚外用剤に関する。さらに詳しくは、銀を担持したリン酸三カルシウム粉末と、ミョウバンと、酸化亜鉛とを配合した皮膚外用剤であって、衣服に付着した際の耐変色性に優れ、かつ制汗効果、防臭効果に極めて優れた皮膚外用剤に関する。本発明の皮膚外用剤は、防臭を目的として、防臭用皮膚外用剤、防臭化粧料、制汗化粧料、消臭化粧料等として好ましく利用される。

背景技術

[0002] 特許文献1には、銀担持リン酸カルシウムを消臭剤として使用することが開示されている。当該消臭剤には制汗剤を配合できる旨の記載があるが、具体的に配合可能な制汗剤については一切記載されておらず、また制汗剤を配合した際の変色に関しても全く記載されていない。

[0003] 特許文献2には、抗菌性ゼオライトと酸化亜鉛の粉末を組み合わせることで水中に分散させると、基剤が変色して衣服が汚着しやすいことが記載されており、この変色を特定のジカルボン酸で防止する消臭用組成物が開示されている。このように、抗菌性ゼオライトを皮膚外用剤に使用した場合、酸化亜鉛と組み合わせると変色は発生しやすくなる。

[0004] 特許文献3には、抗菌性ゼオライトと制汗剤として機能するミョウバン又は焼きミョウバンを組み合わせると、抗菌性ゼオライトに基づく変色を防止可能な製剤安定性に優れた防臭化粧料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平08-126690号公報

特許文献2：特開2007-289452号公報

特許文献3：特開2004-307375号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者等は上述の背景技術に鑑み、特定の銀担持リン酸三カルシウムを消臭剤として使用することについて鋭意研究を重ねた結果、銀担持リン酸三カルシウムを酸化亜鉛と組み合わせても、抗菌性ゼオライトと酸化亜鉛とを組み合わせた場合のような変色は起こらないが、制汗剤のミョウバンと組み合わせると、衣服付着時に変色が発生することを見出した。そして、銀担持リン酸三カルシウムとミョウバンとを組み合わせた場合に発生する変色は、酸化亜鉛を配合すると、当該変色を抑制出来ることを見出して本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明の目的は、消臭剤として機能する銀担持リン酸三カルシウムと制汗剤のミョウバンと組み合わせた皮膚外用剤による衣服付着時の変色を、酸化亜鉛によって抑制することが可能な皮膚外用剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、銀担持リン酸三カルシウムと、ミョウバンと、酸化亜鉛とを含有することを特徴とする皮膚外用剤を提供するものである。

[0009] また、本発明は、皮膚外用剤全量に対して、銀担持リン酸三カルシウム粉末の含有量が0.5～20質量%であり、ミョウバンの含有量が1～20質量%であり、酸化亜鉛の含有量が0.05～10質量%であることを特徴とする上記の皮膚外用剤を提供するものである。

[0010] さらに、本発明は、前記皮膚外用剤がエアゾールスプレー状の防臭化粧料であることを特徴とする上記の皮膚外用剤を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、銀担持リン酸三カルシウムと制汗剤のミョウバンとを組み合わせた皮膚外用剤による衣服付着時の変色を、酸化亜鉛によって抑制することが可能な皮膚外用剤を提供することが出来る。

また、本発明の皮膚外用剤は、銀担持抗菌性ゼオライトを使用した皮膚外

用剤に比べ、変色が少ないという利点がある。

発明を実施するための形態

[0012] 「銀担持リン酸三カルシウム」

本発明に用いる銀担持リン酸三カルシウムは、リン酸三カルシウムに銀を担持した白色粉末である。本発明においては、市販品（アパサイダーC：株式会社サンギ）を好ましく利用できる。

[0013] 銀担持リン酸三カルシウムの配合量は、皮膚外用剤全量に対して、0.1～20質量％が好ましく、さらに好ましくは1～10質量％である。

配合量が0.1質量％未満であると、消臭剤としての機能が十分に発揮されない場合がある。また、20質量％を超えると、本発明の皮膚外用剤を皮膚に塗布した場合に白さが目立ち過ぎる場合がある。

[0014] 「ミョウバン」

本発明に用いるミョウバンは制汗剤として機能する必須成分である。本発明においては市販品の粉末が使用される。本発明において使用するミョウバンは焼ミョウバンを使用しても良い。市販品には、例えば、タイエースS150、タイエースS100、タイエースK150、タイエースK20（大明化学工業株式会社）等が好ましく利用される。

[0015] ミョウバンの配合量は皮膚外用剤全量に対して1～20質量％好ましく、さらに好ましくは2～10質量％である。

配合量が1質量％未満であると、制汗剤としての機能が十分に発揮されない場合がある。また、20質量％を超えると、本発明の皮膚外用剤を皮膚に塗布した場合に白さが目立ち過ぎる場合がある。

[0016] ミョウバンをエアゾールスプレーに配合する場合はミョウバンの平均粒子径は0.01～50 μ mの微粒子粉末であることが好ましい。なお、平均粒子径は透過電子顕微鏡写真の画像解析による個数平均径などの常法によって測定される。

[0017] 「酸化亜鉛」

本発明の皮膚外用剤においては、銀担持リン酸三カルシウムとミョウバン

とを組み合わせると、皮膚外用剤が衣服付着時に変色が発生することが本発明者によって見出され、当該変色は、酸化亜鉛を配合することにより抑制することが見出された。

すなわち、本発明において、酸化亜鉛は衣服付着時に変色抑制剤として機能する必須成分である。

本発明において酸化亜鉛は粉末として配合する。酸化亜鉛の製法や粒子径は問わない。

抗菌性ゼオライトを使用する消臭用組成物は、水系組成物中にて特に酸化亜鉛粉末を配合すると変色が発生し易いが、銀担持リン酸三カルシウムを使用する消臭用組成物は、水系組成物中にて酸化亜鉛粉末を配合させても、抗菌性ゼオライトのように変色が発生することはない。それどころか、酸化亜鉛は、銀担持リン酸三カルシウムとミョウバンとを組み合わせると発生する衣服付着時の変色を抑制するという当業者に予測出来ない顕著な効果を発揮する。

[0018] 酸化亜鉛の配合量は皮膚外用剤全量に対して0.05～10質量%好ましく、さらに好ましくは0.1～5質量%である。

配合量が0.05質量%未満であると、上記の変色抑制効果が十分に発揮されない場合がある。また、10質量%を超えると、塗布した場合に白さが目立ち過ぎる場合がある。

[0019] 本発明の皮膚外用剤には上記した必須成分の他に通常皮膚外用剤に用いられる他の成分、例えば、下記に例示する成分の一種又は二種以上を必要に応じて適宜配合し、目的とする剤形に応じて常法により製造することが出来る。好ましい製品としては、防臭用皮膚外用剤である防臭化粧料、制汗化粧料が好ましい。

[0020] 油分としては、例えば、ツバキ油、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、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、月見草油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、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等の液体油脂；

カカオ脂、ヤシ油、硬化ヤシ油、パーム油、パーム核油、モクロウ核油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油等の固型油脂；

ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナバロウ、ラノリン等のロウ類；

流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、パラフィン、セレシン、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素；

ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、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、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ2-エチルヘキシル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、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ン、ジ2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ2-エチルヘキシル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-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ2-エチルヘキシル酸グリセリン、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、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、パルミチン酸-2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソプロピル、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、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-2-エチルヘキシル等のエステル油；

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸等の高級脂肪酸；

ラウリルアルコール、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、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール、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の直鎖又は分岐高級アルコール；

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油等を挙げることができる。

[0021] 界面活性剤としては、例えば、脂肪酸セッケン、アルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン酸、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリッドナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸、モノラウロイルモノエタノールアミドPOEスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、N-アシルグルタミン酸塩、高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸化油、POEアルキルエーテルカルボン酸、POEアルキルアリルエーテルカルボン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、二級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤；

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のアルキルトリメチルアンモニウム塩、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム塩等のジアルキルジメチルアンモニウム塩、塩化セチルピリジニウム等のアルキルピリジニウム塩、塩化ベンザルコニウム等のカチオン系界面活性剤；

2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキシド-1-カルボキシエチロキシナトリウム塩等のイミダゾリン系両性界面活性剤；

アミドベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤等の両性界面活性剤；

ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル類；

モノ綿実油脂肪酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸塩等のグリセリンポリグリセリン脂肪酸類；

モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル；

硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POE・メチルポリシロキサン共重合体等の親油性非イオン性界面活性剤；

POEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンモノステアレート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類；

POEソルビットモノラウレート、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットモノステアレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類；

POEグリセリンモノオレエート、POEグリセリンジステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類；

POEジステアレートのPOE脂肪酸エステル類；

POEラウリルエーテル、POEコレスタノールエステル等のPOEアルキルエーテル類、POEオクチルフェニルエーテル、POEノニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類；

POE・ポリオキシプロピレン（以下、POPという。）モノブチルエーテル、POE・POPセチルエーテル、POE・POPグリセリンエーテル等のPOE・POPアルキルエーテル類；

POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油マレイン酸等のPOE硬化ヒマシ油誘導体；

ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド；

POEプロピレングリコール脂肪酸エステル、POE脂肪酸アミド、PO

E アルキルアミン、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルエトキシジメチルアミンオキシド等の親水性非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

[0022] 粉末としては、例えば、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト（絹雲母）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛、雲母チタン（酸化チタンコーテッドマイカ）、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、赤色228号、赤色226号、青色404号、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、セルロース粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー、アルミニウムパウダー、銅パウダー等を挙げることができる。

[0023] アルコール類としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール；

コレステロール、シトステロール、ラノステロール等を挙げることができる。

[0024] 増粘剤としては、例えば、アラビアゴム、トラガントカム、ガラクトン、キャロプガム、グアーガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、デンプン（トウモロコシ、コムギ、ジャガイモ、コメ）等の植物系高分子；

デキストラン、プルラン等の微生物系高分子；

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；

コラーゲン、メチルセルロース、エチルセルロース、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、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；

P O E系高分子；

P O E 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、ポリアクリル酸アミド等のアクリル系高分子；

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、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子等を挙げることができる。

[0025] キレート剤としては、例えば、ヒノキチオール、没食子酸、タンニン酸、コーヒー酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレングリコールジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、フィチン酸、ポリリン酸、メタリン酸、これらの類似体、並びにこれらのアルカリ金属塩及びカルボン酸エステル等を挙げることができる。

[0026] 紫外線吸収剤としては、例えば、パラメトキシケイ皮酸オクチル、4 - t e r t - ブチル - 4 ' - メトキシジベンゾイルメタン、オクトクリレン等の紫外線吸収剤を挙げることができる。

[0027] 保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、キシリトール、マルチトール、マルトース、D - マンニット、果糖、ヒアルロン酸ナトリウム、グルコサミン、シクロデキストリン等を挙げることができる。

[0028] 薬効成分としては、例えば、レチノール、パルミチン酸レチノール、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸アミド、ニコチン酸 d l - α - トコフェロール、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、ビタミン D2、d l - α - トコフェロール、パントテン酸、ビオチン等のビタミン類；

アズレン、グリチルリチン等の抗炎症剤；

トラネキサム酸、4 - メトキシサリチル酸カリウム等の美白剤；

タンニン酸等の収斂剤；

レーメントール、カンフル等の清涼剤を挙げることができる。

[0029] 防腐剤としては、例えば、パラオキシ安息香酸エステル（メチルパラベン、エチルパラベン、ブチルパラベン等）、ソルビン酸、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等を挙げることができる。

[0030] その他の配合可能成分として、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、炭酸ナトリウム等の中和剤；

乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、炭酸水素ナトリウム炭酸水素アンモニウム等のpH調整剤；

アスコルビン酸、 α -トコフェロール、カロチノイド等の抗酸化剤を挙げることができる。

[0031] 本発明の皮膚外用剤の製品形態は特に限定されない。例えば、エアゾールスプレータイプ、ロールオンタイプ、パウダータイプ及びプレストパウダー（成型粉末）タイプ、スティックタイプ等が挙げられる。

本発明においては、特にエアゾールスプレータイプが好ましい。エアゾールスプレータイプの場合は、エアゾール缶に、本発明の皮膚外用剤を液化ガス等の噴射剤やエタノールとともに常法により充填して製造される。なお、ミョウバンはエタノール中では分散性に劣るが、銀担持リン酸三カルシウムを配合することにより、エタノール中でのミョウバンの分散性が向上するという新たな知見が本発明により得られた。

実施例

[0032] 次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。配合量は特に断りのない限り全量に対する質量％である。

[0033] 「実施例1～9、比較例1」

〔デオドラントスプレー〕

表1に示す実施例および比較例の組成で粉末ローションタイプのデオドラ

ントローションを調製したのち、50 mLのガラス管に充填し、粉末の再分散性・沈降速度を下記方法にて評価した。また、当該デオドラントローションを、エアゾール容器に、原液（粉末ローション）：LPGガス＝約2：8で充填し、衣服に付着した際の変色を下記の方法にて評価した。

[0034]＜粉末の再分散性＞

50 mLガラス管に充填後、1時間静置し粉末を沈降させた後、ガラス管を振とう攪拌し、再分散性を確認した。

＜判定＞

○：5回以内の振とうで再分散する。

×：20回以上振とうしても再分散しない。

[0035]＜粉末の沈降速度＞

50 mLガラス管に充填後、均一に攪拌し、静置後、粉末の沈降速度を目視により観察した。

＜判定＞

○：20秒以上、上層の分離が見られない。

×：10秒以内に上層の分離が確認される。

[0036]＜変色の確認方法＞

デオドラントスプレーを3秒間腋下に塗布し、白い衣服を着て8時間日常生活を送り、後にその衣服を室内光の下に2時間放置した場合の変色を目視により観察した。

＜判定＞

○：変色が認められない。

×：変色が認められる。

[0037]

ミョウバン	5
アパサイダーC	10
酸化亜鉛（亜鉛華）	2
無水ケイ酸	10
ステアリン酸カルシウム	0.5
タルク	10
トウモロコシデンプン	12.5
デカメチルシクロペンタシロキサン	15
メチルフェニルポリシロキサン	12
2-エチルヘキサン酸セチル	8
PPG-20デシルテトラデセス-10	3
ジメチコン（6cs）	12

上記成分を混合しデオドラント原液とし、スプレー缶に充填し、その後、
原液：LPGが5：95になるようにLPGを封入する。

[0040] 処方例2 デオドラントスプレー (質量%)

(原液)

ミョウバン	5
アパサイダーC	2
酸化亜鉛（亜鉛華）	1
無水ケイ酸	1
エタノール	71.5
2-エチルヘキサン酸セチル	10
ジメチコン（6cs）	8
PEG-9ジメチコン	1
L-メントール	0.5

上記成分を混合しデオドラント原液とし、スプレー缶に充填し、その後、
原液：LPGが10：90になるようにLPGを封入する。

[0041] 処方例3 デオドラントローション (質量%)

ミョウバン	2
アパサイダーC	2
酸化亜鉛 (亜鉛華)	1
無水ケイ酸	1
エタノール	86.5
グリセリン	3
1, 3-ブチレンジオール	3
レメソール	1
香料	0.5

上記成分を混合し、ボトル容器またはミスト容器に充填し、ローション状組成物を得る。

[0042] 処方例4 デオドラントスティック

(質量%)

ミョウバン	5
アパサイダーC	5
酸化亜鉛 (亜鉛華)	1
無水ケイ酸	8
固形パラフィンワックス	7
ステアリルアルコール	10
流動パラフィン	10
デカメチルシクロペンタシロキサン	43.5
メチルフェニルシロキサン	8
PEG-9ジメチコン	2
グルタチオン	0.5

上記成分を加熱混合し、ステイック状容器に充填し、室温まで冷却しステイック状組成物を得る。

[0043] 処方例5 デオドラントパウダー

(質量%)

ミョウバン	3
アパサイダーC	2

酸化亜鉛（亜鉛華）	0.5
タルク	90
無水ケイ酸	4.5

上記成分を混合機にて混合し、パウダー状組成物を得る。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明によれば、消臭剤として機能する銀担持リン酸三カルシウムと制汗剤のミョウバンと組み合わせた皮膚外用剤による衣服付着時の変色を、酸化亜鉛によって、抑制することが可能な皮膚外用剤を提供することが出来る。

本発明の皮膚外用剤は制汗効果及び防臭効果に優れており、制汗化粧料、防臭化粧料として極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 銀担持リン酸三カルシウムと、ミョウバンと、酸化亜鉛とを含有することを特徴とする皮膚外用剤。
- [請求項2] 皮膚外用剤全量に対して、銀担持リン酸三カルシウム粉末の含有量が0.5～20質量%であり、ミョウバンの含有量が1～20質量%であり、酸化亜鉛の含有量が0.05～10質量%であることを特徴とする請求項1記載の皮膚外用剤。
- [請求項3] 前記皮膚外用剤がエアゾールスプレー状の防臭化粧料であることを特徴とする請求項1又は2記載の皮膚外用剤。