

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-107383

(P2021-107383A)

(43) 公開日 令和3年7月29日(2021.7.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)	A 6 1 Q 19/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2020-209448 (P2020-209448)	(71) 出願人	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 〇号
(22) 出願日	令和2年12月17日 (2020.12.17)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2019-238768 (P2019-238768)	(72) 発明者	飯田 将行 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 花王株式会社研究所内
(32) 優先日	令和1年12月27日 (2019.12.27)	(72) 発明者	進邦 あゆみ 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 花王株式会社研究所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	宮崎 志洋 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膚外用剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 シワを改善することができ、ギラつきを抑制して、自然でマットな均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目が目立ちにくい皮膚外用剤組成物を提供する。

【解決手段】 次の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) シリコン構造を有するポリマーであって、所定の方法(1)により測定される変形割合が0.3以上1以下であり、かつ、所定の方法(2)により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、該ポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が2mm以上25mm以下であるポリマー 1~30質量%、

(B) 1気圧下、40、60% R.H. で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油、

(C) 粉体

を含有し、

成分(C)に対する成分(A)の質量割合(A)/(C)が、1~50であって、

成分(C)として、少なくとも(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体を組成物中に0.1~30質量%含有する皮膚外用剤組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の成分 (A)、(B) 及び (C) :

(A) シリコン構造を有するポリマーであって、下記方法 (1) により測定される変形割合が 0.3 以上 1 以下であり、かつ、下記方法 (2) により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、該ポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が 2 mm 以上 25 mm 以下であるポリマー 1 ~ 30 質量%、

方法 (1) : 前記ポリマーの 10 質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液 0.005 g を、幅 20 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 0.03 mm のポリエチレンシートの片面に、短辺の一端から長さ方向に向けて幅 20 mm × 長さ 50 mm の範囲に塗布し、40 に設定した恒温槽中で 10 分乾燥させる。前記溶液を塗布した部分のポリエチレンシートの長さを L1、乾燥後に収縮により変形した部分のポリエチレンシートの長さを L2 とし、L2 / L1 の値を変形割合とする。

方法 (2) : 前記ポリマーの 30 質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液を、200 μm のアプリケーターを用いて幅 50 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、40 に設定した恒温槽中で 120 分乾燥させて試験片を作製する。該試験片を用いて、JIS K5600-5-1:1999 で規定する円筒形マンドレル法に準拠して耐屈曲性試験を行い、該試験片上のポリマー膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径を求める。

(B) 1 気圧下、40、60% R.H. で 30 分乾燥後の揮発率が 14% 以上である揮発性油、

(C) 粉体

を含有し、

成分 (C) に対する成分 (A) の質量割合 (A) / (C) が、1 ~ 50 であって、成分 (C) として、少なくとも (C-1) 屈折率が 1.3 ~ 1.8 の無機粉体を組成物中に 0.1 ~ 30 質量% 含有する皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 2】

成分 (B) の含有量が、1 ~ 99 質量% である請求項 1 記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 3】

成分 (C-1) が、ゼオライト、シリカ、タルク、セリサイト、マイカ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ハイドロキシアパタイト及び炭酸カルシウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機粉体である請求項 1 又は 2 記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 4】

成分 (C) の含有量が、0.1 ~ 40 質量% である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 5】

成分 (C-1) に対する成分 (A) の質量割合 (A) / (C-1) が、1 ~ 50 である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 6】

成分 (B) に対する成分 (A) の質量割合 (A) / (B) が、0.02 ~ 1 である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 7】

成分 (A) が、ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物。

## 【請求項 8】

成分 (A) が、下記式 (6) で表されるシリコン変性ポリノルボルナンである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物。

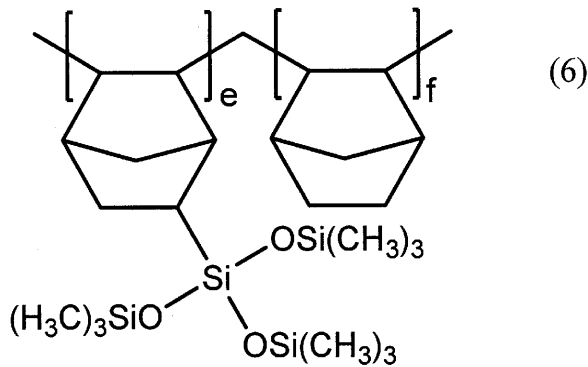
10

20

30

40

【化 1】



10

式中、 $e$ 、 $f$  は繰り返し単位数であり、それぞれ独立に 1 以上の整数である。

【請求項 9】

成分 (A) が、式 (6) 中、 $e$  と  $f$  の割合が、 $e / f = 20 / 80 \sim 90 / 10$  (mol / mol) である請求項 8 記載の皮膚外用剤組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の皮膚外用剤組成物の、皮膚のシワ改善剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、皮膚外用剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

加齢によって人の皮膚にはシワが多くなる。これは皮膚の老化現象の一部であり、皮膚組織の変化、紫外線を浴びた影響など複数の因子に左右される。

従来、皮膚のシワを目立たなくするためのスキンケア商品などが検討されているが、その改善効果は極めて低く、シワの悩みを持つ女性の満足度は得られていなかった。

一方、化粧膜の均一性や化粧料の持ちを向上させることを目的として、膜形成性ポリマーを配合した化粧料が知られている。例えば、特許文献 1 には、ポリシクロオレフィン重合体の骨格に所定の官能基を導入した膜形成性ポリマーを含有する化粧料が、化粧もちや感触が良好であることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 17317 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、膜形成性ポリマーを含有する化粧料では、シワ改善効果が十分ではなく、ギラつきがある不自然な仕上がりになり、塗膜と素肌の境目が目立ちやすいという課題があった。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、特定の膜形成性ポリマーに、特定屈折率の無機粉体を、特定の割合で合わせて用いることにより、高い収縮性を維持して、シワを改善するとともに、ギラつきを抑制して、自然でマットな仕上がりが見られ、塗膜と素肌の境目が目立ちにくい皮膚外用剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

本発明は、次の成分 (A)、(B) 及び (C) :

50

(A) シリコン構造を有するポリマーであって、下記方法(1)により測定される変形割合が0.3以上1以下であり、かつ、下記方法(2)により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、該ポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が2mm以上25mm以下であるポリマー 1~30質量%、

方法(1)：前記ポリマーの10質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液0.005gを、幅20mm×長さ100mm×厚さ0.03mmのポリエチレンシートの片面に、短辺の一端から長さ方向に向けて幅20mm×長さ50mmの範囲に塗布し、40℃に設定した恒温槽中で10分乾燥させる。前記溶液を塗布した部分のポリエチレンシートの長さをL1、乾燥後に収縮により変形した部分のポリエチレンシートの長さをL2とし、L2/L1の値を変形割合とする。

方法(2)：前記ポリマーの30質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液を、200μmのアプリーターを用いて幅50mm×長さ100mm×厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、40℃に設定した恒温槽中で120分乾燥させて試験片を作製する。該試験片を用いて、JIS K5600-5-1:1999で規定する円筒形マンドレル法に準拠して耐屈曲性試験を行い、該試験片上のポリマー膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径を求める。

(B) 1気圧下、40℃、60%R.H.で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油、

(C) 粉体

を含有し、

成分(C)に対する成分(A)の質量割合(A)/(C)が、1~50であって、成分(C)として、少なくとも(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体を組成物中に0.1~30質量%含有する皮膚外用剤組成物に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の皮膚外用剤組成物は、皮膚のシワを改善することができるとともに、ギラつきが抑制され、きめが細かく、自然でマットな均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目が目立ちにくいものである。

本明細書において「皮膚のシワ」とは、皮膚のたるみによって現れる形状の変化であり、皮膚表面に現れる凹凸及び筋目を意味する。皮膚のシワは口の回り、目の周り、額、首、体等に現れやすい。小さな筋目が小ジワ、大きな筋目が大ジワであり、大ジワは法令線、頬等の毛穴流れで発生する。本発明の皮膚外用剤組成物は、いずれのシワも目立たなくする効果を奏し、特に、法令線のような大ジワであっても非侵襲で改善できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】方法(1)によるポリマーの変形割合(L2/L1)の評価方法の説明図である。

【図2】実施例において、シワ改善効果を評価するとき、各皮膚外用剤組成物を塗布する形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<成分(A)>

本発明で用いる成分(A)は、シリコン構造を有するポリマーであって、前記方法(1)により測定される変形割合が0.3以上1以下であり、かつ、前記方法(2)により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、該ポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が2mm以上25mm以下のものである。

成分(A)が方法(1)により測定される上記変形割合を満たすことにより、例えば成分(A)であるポリマーを含有する組成物をシワ周辺部の皮膚に塗布するなどして適用し、次いで該組成物を乾燥させた際に、該ポリマーを含む膜の収縮とともに該膜に密着した皮膚表面が収縮する。この作用により、シワを生じている部分の皮膚が伸ばされるので、

10

20

30

40

50

シワを目立たなくすることができる。

【0010】

前記方法(1)による成分(A)の変形割合( $L2/L1$ )の評価方法を、図1を参照して説明する。まず、組成物に使用する成分(A)の10質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。この溶液0.005gを、図1(a)に示す、幅(W)20mm×長さ( $L0$ )100mm×厚さ0.03mmのポリエチレンシート1の片面に、ポリエチレンシート1の短辺の一端1aから長さ方向に向けて幅20mm×長さ50mmの範囲(図1(a)に示す2の部分)に塗布し、40℃に設定した恒温槽中で10分乾燥させる。図1(b)は、前記溶液を塗布したポリエチレンシート1を乾燥した後、その一部が成分(A)であるポリマーの収縮により変形(カール)したポリエチレンシートの模式図である。

10

乾燥後のポリエチレンシート(図1(b))において、溶液を塗布した部分のポリエチレンシートの長さを $L1$ (50mm)、乾燥後に収縮により変形した部分のポリエチレンシートの長さを $L2$ とし、 $L2/L1$ を算出して、この値を変形割合とする。 $L2$ はポリエチレンシート1の2本の長辺上で計測した値の平均値とする。 $L2/L1$ の値が大きいほど、乾燥による該ポリマーの収縮量が大きいことを示し、 $L2/L1$ の上限は1である。

【0011】

皮膚のシワを伸ばして目立たなくさせる観点から、成分(A)の前記方法(1)により評価される変形割合 $L2/L1$ は、0.3以上であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上、より更に好ましくは0.8以上、より更に好ましくは0.85以上、より更に好ましくは0.9以上、より更に好ましくは0.95以上であり、上限は1である。

20

当該変形割合は、具体的には実施例に記載の方法で評価することができる。

【0012】

また、成分(A)は耐屈曲性に優れ、前記方法(2)により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、成分(A)であるポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が2mm以上25mm以下である。これにより、成分(A)を含む組成物により形成される膜はひび割れを起こしにくく、かつ、皮膚形状に追従した状態で収縮しやすくなる。

30

上記円筒形マンドレルの最小直径が小さいほど耐屈曲性が良好であることを意味する。前記ポリマーを含む膜が収縮する際の該膜と皮膚表面との十分な密着性を得る観点から、当該最小直径は25mm以下、好ましくは20mm以下、より好ましくは12mm以下、更に好ましくは8mm以下、より更に好ましくは6mm以下、より更に好ましくは5mm以下である。一方で、皮膚のシワを伸ばして目立たなくさせるために十分な強度及び形状制御効果を付与する観点から、クラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径は、2mm以上、好ましくは3mm以上である。当該円筒形マンドレルの最小直径の具体的範囲は、2~25mm、好ましくは2~20mm、より好ましくは2~12mm、更に好ましくは2~8mm、より更に好ましくは3~6mm、より更に好ましくは3~5mmである。

40

当該耐屈曲性は、JIS K5600-5-1:1999で規定するタイプ1の折り曲げ試験装置を用いて、具体的には実施例に記載の方法で評価することができる。

【0013】

また、成分(A)の、前記方法(2)により求められるマンドレルの最小直径(mm)に対する、前記方法(1)により求められる変形割合の比率[(変形割合)/(マンドレルの最小直径)]は、皮膚のシワ改善効果の観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.10以上、より更に好ましくは0.15以上であり、皮膚のシワを伸ばして目立たなくさせるために十分な強度及び形状制御効果を付与する観点から、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下である。前記比率の具体的範囲は、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.02~0.5、さらに

50

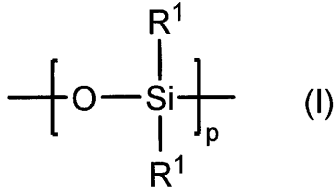
好ましくは 0.10 ~ 0.5、より更に好ましくは 0.15 ~ 0.5、より更に好ましくは 0.15 ~ 0.4 である。

【0014】

本発明において、「シリコーン構造」とは、下記一般式 (I) で表される構造をいう。

【0015】

【化1】



10

【0016】

一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$  はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基であり、 $p$  は 1 以上の整数である。適用した際に皮膚のシワを伸ばして目立たなくさせ、十分なシワ改善効果を得る観点 (以下、「皮膚のシワ改善効果」ともいう) 及び汎用性の観点から、 $\text{R}^1$  は好ましくは炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 12 以下のアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基又はフェニル基、更に好ましくは炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基、より更に好ましくはメチル基である。

【0017】

成分 (A) であるポリマーはシリコーン構造を有していればよく、シリコーン構造のみからなるポリマーでもよいが、前記所定の特性を有するポリマーとする観点では、一部にシリコーン構造を有するポリマーであることが好ましい。

20

一部にシリコーン構造を有するポリマーである場合、該シリコーン構造はポリマー中、主鎖、側鎖のいずれに存在していてもよく、前記所定の特性を有するポリマーとする観点では、側鎖に存在していることが好ましい。

シリコーン構造がポリマー主鎖に存在する場合、その結合形態にも特に制限はなく、例えば、シリコーン構造がポリマー主鎖の末端に存在していてもよいし、ポリマー主鎖中にシリコーン構造がブロック状又はランダム状に結合した共重合ポリマーであってもよい。また、シリコーン構造を有する化合物によりグラフト変性されたポリマーも用いることができる。

30

【0018】

本発明に用いられる成分 (A) としては、シリコーン変性ポリマーが好ましく、その具体例としては、シリコーン変性ポリノルボルネン等のノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー；シリコーン変性プルラン；トリアルキルシロキシケイ酸、フッ素変性アルキルシロキシケイ酸、フェニル変性アルキルシロキシケイ酸等のシリコーン構造含有ケイ酸化合物；シリコーンデンドリマーなどが挙げられる。

【0019】

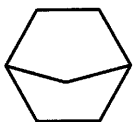
(ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー)

本発明において、ノルボルナン構造とは、下記式で示される構造を意味する。ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーは、ポリマー中の任意の部位に該式で示される構造を有するシリコーン変性ポリマーであればよい。

40

【0020】

【化2】



【0021】

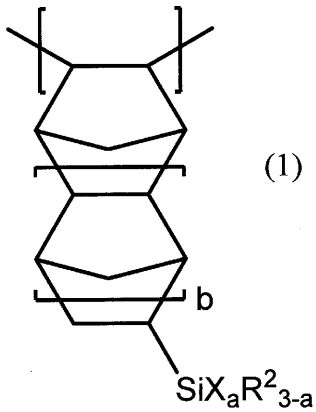
ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーとしては、下記一般式 (1) 又は (2)

50

で表される繰り返し単位を有するポリマーが挙げられる。

【0022】

【化3】



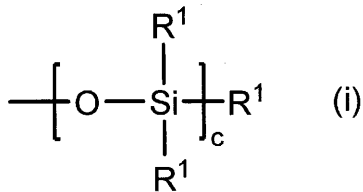
10

【0023】

式中、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に炭素数1以上12以下のアルキル基であり、 $\text{X}$ は下記式(i)で表される基である。 $a$ は1以上3以下の整数であり、 $b$ は0以上2以下の整数である。

【0024】

【化4】



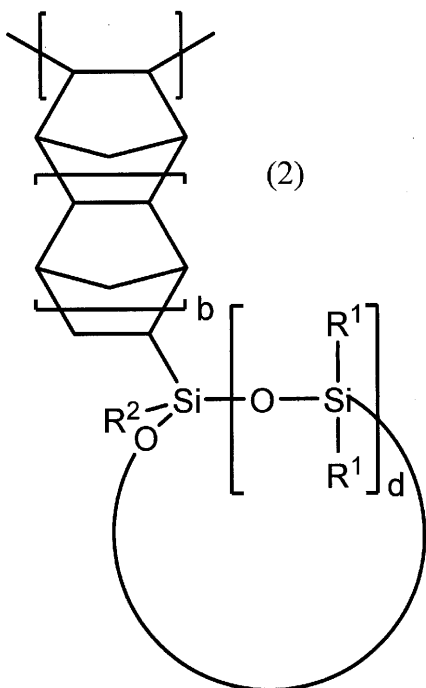
20

【0025】

式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じであり、 $c$ は1以上5以下の整数である。

【0026】

【化5】



40

50

## 【0027】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $b$ は前記と同じであり、 $d$ は2以上5以下の整数である。

## 【0028】

前記一般式(1)中、 $R^2$ はそれぞれ独立に炭素数1以上12以下のアルキル基であり、皮膚のシワ改善効果の観点及び汎用性の観点から、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、ブチル基、又はペンチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

$X$ は前記式(i)で表される基であり、式(i)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に炭素数1以上12以下の炭化水素基である。皮膚のシワ改善効果の観点及び汎用性の観点から、 $R^1$ は好ましくは炭素数1以上12以下のアルキル基又は炭素数6以上12以下のアリアル基であり、より好ましくは炭素数1以上12以下のアルキル基又はフェニル基、更に好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル基、より更に好ましくはメチル基である。 $c$ は1以上5以下の整数であり、汎用性の観点から、 $c = 1$ が好ましい。すなわち $X$ は、好ましくはトリメチルシロキシ基である。

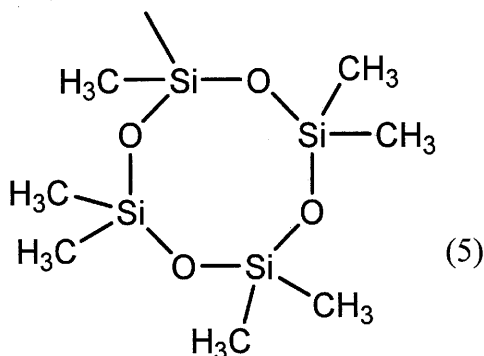
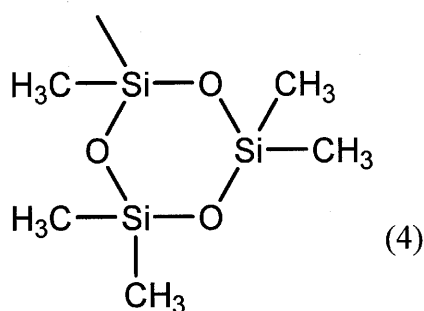
$a$ は1以上3以下の整数であり、例えば $a = 2$ の繰り返し単位と $a = 3$ の繰り返し単位が混合して存在する重合体であってよい。汎用性の観点から、 $a$ は3であることが好ましい。 $b$ は0以上2以下の整数であり、同様の観点から、好ましくは0、1又はこれらの組み合わせであり、0がより好ましい。

## 【0029】

前記一般式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $b$ は前記と同じである。 $d$ は2以上5以下の整数であり、汎用性の観点から、 $d = 2$ が好ましい。一般式(2)における環状シリコーン構造は、同様の観点から、 $R^1$ 及び $R^2$ がメチル基であり、 $d$ が2又は3であることが好ましい。すなわち一般式(2)における環状シリコーン構造は、好ましくは下記式(4)又は(5)で示される構造である。

## 【0030】

## 【化6】



## 【0031】

皮膚のシワ改善効果の観点から、ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー中の前記一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位の割合は、該ポリマー中の全繰り返し単位数のうち、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上、更に好ましくは50%以上である。また、上限は100%であり、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、更に好ましくは70%以下である。ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー中の前記一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位数の具体的範囲は、該ポリマー中の全繰り返し単位数のうち、好ましくは10~100%、より好ましくは10~95%、更に好ましくは30~90%、より更に好ましくは50~70%である。

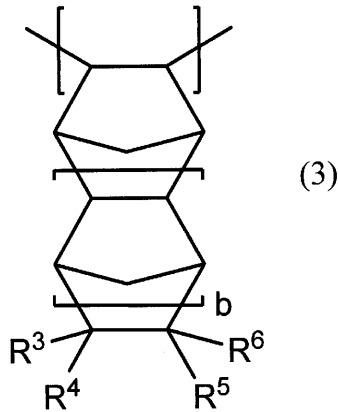
## 【0032】

ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーは、前記一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位に加えて、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有してもよい。

## 【0033】



## 【化7】



10

## 【0034】

式中、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上10以下の、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる置換基、又は、オキセタニル基、アルコキシカルボニル基、ポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基、又はアルコキシシリル基である。 $R^3 \sim R^6$ から選ばれる2つの基は、互いに結合して脂環構造、芳香環構造、カルボイミド基又は酸無水物基を形成していてもよい。 $b$ は前記と同じである。

## 【0035】

20

ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー中の上記一般式(3)で表される繰り返し単位の割合は、皮膚のシワ改善効果の観点から、該ポリマー中の全繰り返し単位数のうち、好ましくは90%以下、より好ましくは70%以下、更に好ましくは50%以下である。また上記一般式(3)で表される繰り返し単位を含む場合、その割合は、該ポリマー中の全繰り返し単位数のうち、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、更に好ましくは30%以上である。ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー中の前記一般式(3)で表される繰り返し単位数の具体的範囲は、該ポリマー中の全繰り返し単位数のうち、好ましくは5~90%、より好ましくは10~70%、更に好ましくは30~50%である。

ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマー中の上記一般式(1)~(3)で表される繰り返し単位の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めることができる。

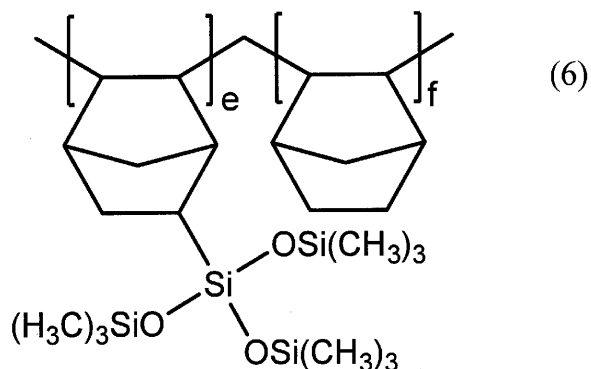
30

## 【0036】

ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーとしては、シリコーン変性ポリノルボルナンが好ましく、より好ましくは下記式(6)で表されるシリコーン変性ポリノルボルナンである。

## 【0037】

## 【化8】



40

## 【0038】

式中、 $e$ 、 $f$ は繰り返し単位数であり、それぞれ独立に1以上の整数である。

皮膚のシワ改善効果の観点から、一般式(6)中の $e$ と $f$ の割合は、好ましくは $e/f$

50

= 20 / 80 ~ 90 / 10 (mol / mol)、より好ましくは 30 / 70 ~ 80 / 20 (mol / mol)、更に好ましくは 50 / 50 ~ 70 / 30 (mol / mol) である。

【0039】

ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーの数平均分子量  $M_n$  は、収縮性と耐屈曲性とを両立する観点及び皮膚のシワ改善効果の観点から、好ましくは 5 万以上、より好ましくは 10 万以上、更に好ましくは 20 万以上であり、好ましくは 200 万以下、より好ましくは 150 万以下、更に好ましくは 80 万以下、より更に好ましくは 60 万以下である。ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーの数平均分子量  $M_n$  の具体的範囲は、好ましくは 5 万 ~ 200 万、より好ましくは 10 万 ~ 150 万、更に好ましくは 20 万 ~ 80 万、より更に好ましくは 20 万 ~ 60 万である。

10

当該ポリマーの数平均分子量  $M_n$  は、ポリスチレンを標準物質としたゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) 法により測定でき、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

【0040】

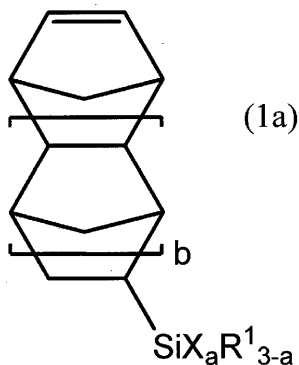
ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーは、例えば、ノルボルナン構造を含有するか又はノルボルナン構造を形成し得るシリコン変性環状オレフィンモノマーを公知の方法で付加重合させて得られる。

例えば、前記一般式 (1) 又は (2) で表される繰り返し単位を有するノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーであれば、下記一般式 (1a) 又は (2a) で表される環状オレフィンモノマーを付加重合させて得ることができる。さらに、下記一般式 (3a) で表される環状オレフィンモノマーを共重合させてもよい。

20

【0041】

【化9】



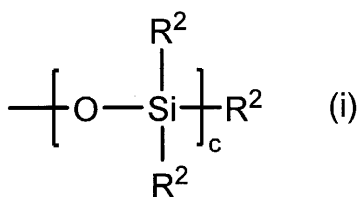
30

【0042】

式中、 $R^1$  はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基であり、 $X$  は下記式 (i) で表される基である。 $a$  は 1 以上 3 以下の整数であり、 $b$  は 0 以上 2 以下の整数である。

【0043】

【化10】



40

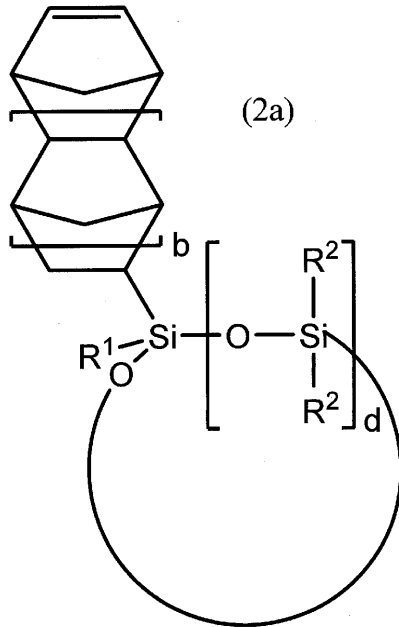
【0044】

式中、 $R^2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 12 以下の炭化水素基であり、 $c$  は 1 以上 5 以下の整数である。

【0045】

50

## 【化 1 1】



10

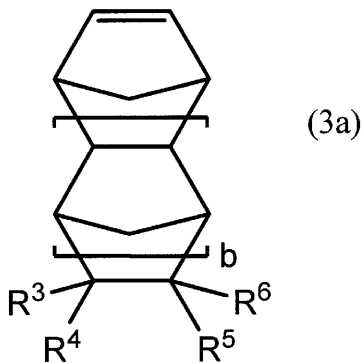
## 【0046】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $b$ は前記と同じであり、 $d$ は2以上5以下の整数である。

20

## 【0047】

## 【化 1 2】



30

## 【0048】

式中、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上10以下の、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる置換基、又は、オキセタニル基、アルコキシカルボニル基、ポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基、又はアルコキシシリル基である。 $R^3 \sim R^6$ から選ばれる2つの基は、互いに結合して脂環構造、芳香環構造、カルボイミド基又は酸無水物基を形成していてもよい。 $b$ は前記と同じである。

40

## 【0049】

上記一般式(3a)で表される環状オレフィンモノマーを共重合させる場合、その使用量は、皮膚のシワ改善効果の観点から、重合に使用する全モノマーを100モル%として、好ましくは90モル%以下、より好ましくは70モル%以下、更に好ましくは50モル%以下であり、また、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。

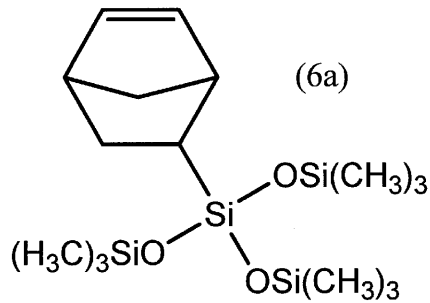
## 【0050】

前記式(6)で表されるシリコーン変性ポリノルボルネンは、下記式(6a)で表されるトリス(トリメチルシロキシ)シリルノルボルネンと、ノルボルネンとを付加重合させて得ることができる。

## 【0051】

50

## 【化 1 3】



10

## 【0052】

皮膚のシワ改善効果の観点から、トリス(トリメチルシロキシ)シリルノルボルネンと、ノルボルネンとの共重合比は、好ましくは20/80~90/10(mol/mol)、より好ましくは30/70~80/20(mol/mol)であり、更に好ましくは50/50~70/30(mol/mol)である。

## 【0053】

なお、前記一般式(1)~(3)、及び前記式(6)において示される繰り返し単位は、いずれも原料モノマーである環状オレフィンモノマーの2,3-付加構造単位を示すものであるが、該環状オレフィンモノマーの付加重合による2,7-付加構造単位となっているものが含まれていてもよい。

20

## 【0054】

ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーとしては、ノルボルネン/トリス(トリメチルシロキシ)シリルノルボルネン)コポリマーが好ましく、INCI名(International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 第16版, 第2巻, 2016年, p. 2274): NORBORNENE/TRIS(TRIMETHYLSILOXY)SILYL NORBORNENE COPOLYMERで表記される化合物である。

市販のノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーとしては、信越化学工業社製「NBN-30-ID」(ノルボルネン/トリス(トリメチルシロキシ)シリルノルボルネン)コポリマーのイソドデカン溶液)等が挙げられる。

30

## 【0055】

(シリコーン変性プルラン)

シリコーン変性プルランとしては、側鎖にシリコーン構造を有するプルランが挙げられ、具体的には、皮膚のシワ改善効果の観点及び汎用性の観点から、プルラン中のOH基の水素原子の少なくとも一部が下記一般式(7)で表される基で置換されたシリコーン変性プルランが好ましい。

## 【0056】

## 【化 1 4】



40

## 【0057】

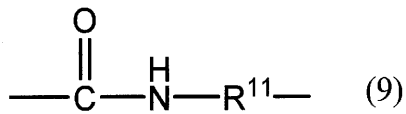
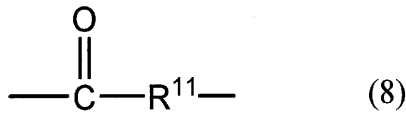
式中、Z<sup>1</sup>は単結合又は2価の有機基である。R<sup>2</sup>、X、aは前記と同じであり、同様の観点から、Xは好ましくはトリメチルシロキシ基、aは好ましくは3である。

## 【0058】

一般式(7)において、同様の観点から、Z<sup>1</sup>は2価の有機基であることが好ましく、下記一般式(8)又は(9)で表される2価の基がより好ましく、下記一般式(9)で表される2価の基がより好ましい。

## 【0059】

【化 15】



【0060】

10

式中、R<sup>11</sup>は炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示される。同様の観点から、これらの中でもエチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が好ましく、トリメチレン基又はプロピレン基がより好ましい。

【0061】

市販のシリコーン変性プルランとしては、信越化学工業社製「TSP L - 30 - ID」（トリ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルカルバミド酸プルランのイソドデカン溶液)、「TSP L - 30 - D5」（トリ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルカルバミド酸プルランのシクロペンタシロキサンの溶液)等が挙げられる。

【0062】

20

(シリコーン構造含有ケイ酸化合物)

本発明に用いられるシリコーン構造含有ケイ酸化合物としては、末端にシリコーン構造を有するシリケート化合物が挙げられ、例えば、トリアルキルシロキシケイ酸、フッ素変性アルキルシロキシケイ酸、フェニル変性アルキルシロキシケイ酸等が挙げられる。

トリアルキルシロキシケイ酸におけるアルキル基は、皮膚のシワ改善効果の観点及び汎用性の観点から、好ましくは炭素数1以上10以下、より好ましくは炭素数1以上4以下であり、更に好ましくはメチル基である。トリアルキルシロキシケイ酸の具体例としてはトリメチルシロキシケイ酸が挙げられる。

フッ素変性アルキルシロキシケイ酸としては、トリアルキルシロキシケイ酸中のアルキル基の少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換された化合物が挙げられる。その具体例としては、トリフルオロプロピルジメチルシロキシケイ酸、トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸等が挙げられる。

30

フェニル変性アルキルシロキシケイ酸としては、例えば、フェニルプロピルジメチルシロキシケイ酸、フェニルプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸等が挙げられる。

【0063】

シリコーン構造含有ケイ酸化合物の中でも、皮膚のシワ改善効果の観点からは、トリアルキルシロキシケイ酸及びフッ素変性アルキルシロキシケイ酸からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0064】

市販のシリコーン構造含有ケイ酸化合物としては、信越化学工業社製「KF - 7312 J」、「KF - 7312 K」、「KF - 7312 T」、「KF - 7312 L」、「X - 21 - 5249」、「X - 21 - 5250」、「KF - 9021」、「X - 21 - 5595」、「X - 21 - 5616」、「KF - 9021 L」、「X - 21 - 5249 L」、「X - 21 - 5250 L」等のトリメチルシロキシケイ酸(溶液)、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「XS66 - B8226」（トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸のシクロペンタシロキサン溶液)、「XS66 - B8636」（トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸のジメチコン溶液)、「Sil Shine 151」（フェニルプロピルジメチルシロキシケイ酸)等を用いることができる。

40

【0065】

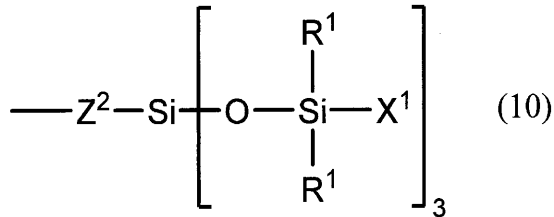
50

(シリコーンデンドリマー)

シリコーンデンドリマーとしては、例えば、シロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系ポリマーが挙げられる。シロキサンデンドリマー構造は、皮膚のシワ改善効果の観点及び汎用性の観点から、具体的には下記一般式(10)で表される基であることが好ましい。

【0066】

【化16】



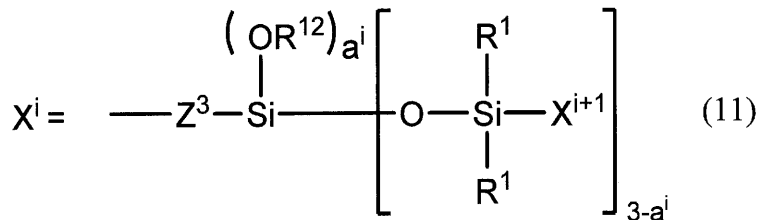
10

【0067】

式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じである。 $\text{Z}^2$ は単結合又は2価の有機基である。 $\text{X}^1$ は $i = 1$ とした場合の下記一般式(11)で表される基であり、 $i$ は該基の階層を示す1以上10以下の整数である。

【0068】

【化17】



20

【0069】

式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じであり、 $\text{R}^{12}$ は炭素数1以上10以下のアルキル基である。 $\text{Z}^3$ は炭素数2以上10以下のアルキレン基である。 $\text{X}^{i+1}$ は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、アリール基又は一般式(11)で表される基であり、 $a^i$ は0以上3以下の整数である。

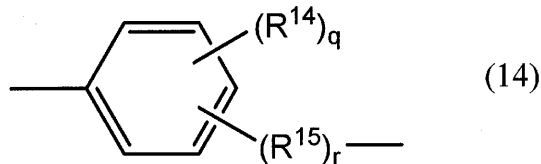
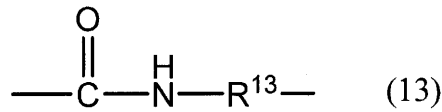
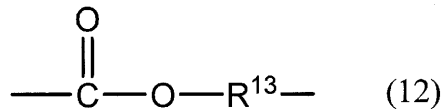
30

【0070】

一般式(10)において、 $\text{Z}^2$ は単結合又は2価の有機基であり、汎用性の観点から、2価の有機基であることが好ましく、下記一般式(12)、(13)又は(14)で表される2価の基がより好ましい。

【0071】

【化 18】



【0072】

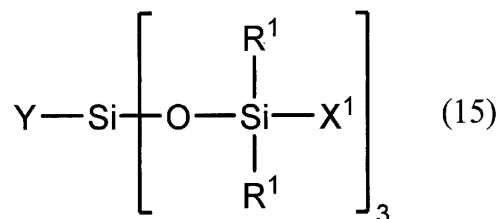
式中、 $R^{13}$ は炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示され、汎用性の観点から、エチレン基、トリメチレン基、又はプロピレン基が好ましい。 $R^{14}$ は炭素数1以上10以下のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示され、同様の観点から、メチル基が好ましい。 $R^{15}$ は炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示され、同様の観点から、エチレン基が好ましい。 $q$ は0以上4以下の整数であり、 $r$ は0又は1である。

【0073】

上記のシロキサンドリマー構造を側鎖に有するビニル系ポリマー（以下、単に「ビニル系ポリマー」ともいう）としては、下記一般式(15)で表される単量体由来の繰り返し単位を有するポリマーが挙げられる。

【0074】

【化 19】



【0075】

式中、 $R^1$ 及び $X^1$ は前記と同じである。 $Y$ はビニル結合を含む基であり、例えば、ビニル基、2-アクリロイルオキシエチル基、3-アクリロイルオキシプロピル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、3-メタクリロイルオキシプロピル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-(2-プロペニル)フェニル基、3-(2-プロペニル)フェニル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、2-(3-ビニルフェニル)エチル基、アリル基、5-ヘキセニル基が挙げられる。これらのうち、汎用性の観点から、好ましくは(メタ)アクリロイル基又はビニル基、より好ましくは(メタ)アクリロイル基である。

【0076】

当該ビニル系ポリマーは、前記一般式(15)で表される単量体以外のビニル系単量体由来する繰り返し単位をさらにも含む。当該ビニル系単量体としては、ビニル結合を含む基を有しかつ前記一般式(15)で表される単量体以外の単量体であり、例えば、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリレート、芳香環含有(メタ)アクリレート、脂肪酸ビニルエステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン又はその誘導体等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。これらの中でも、汎用性の観点から、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、芳香環含有(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系単量体が好ましい。

【0077】

ビニル系ポリマー中の、前記一般式(15)で表される単量体由来の繰り返し単位の含有量は、皮膚のシワ改善効果の観点から、該ビニル系ポリマー中の全繰り返し単位に対し、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また、上限は100質量%である。

10

【0078】

前記ビニル系ポリマーは、アクリル系ポリマーであることがより好ましい。すなわち、好ましいシリコーンデンドリマーとしては、シロキサデンドリマー構造を側鎖に有するアクリル系ポリマー(以下、「アクリルシリコーンデンドリマー」ともいう)である。アクリルシリコーンデンドリマーは、前記一般式(15)において、Yが(メタ)アクロイル基である単量体由来の繰り返し単体を有するポリマーであり、一般式(15)で表される単量体以外の(メタ)アクリル系単量体に由来する繰り返し単体をさらに含んでもよい。

【0079】

市販のシリコーンデンドリマーとしては、東レ・ダウコーニング社製「FA 4001 CM Silicone Acrylate」(アクリレート-ポリトリメチルシロキシメタクリレート共重合体のシクロペンタシロキサン溶液)、「FA 4002 ID Silicone Acrylate」(アクリレート-ポリトリメチルシロキシメタクリレート共重合体のイソドデカン溶液)等のアクリルシリコーンデンドリマーが挙げられる。

20

【0080】

成分(A)としては、上記ポリマーの中でも、皮膚のシワ改善効果の観点からは、シリコーン変性ポリノルボルネン、シリコーン変性プルラン、トリメチルシロキシケイ酸、トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸、及びアクリルシリコーンデンドリマーからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、シリコーン変性ポリノルボルネン、シリコーン変性プルラン、トリメチルシロキシケイ酸、及びトリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸からなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、皮膚のシワ改善効果及び耐屈曲性の観点からは、シリコーン変性ポリノルボルネン及びシリコーン変性プルランからなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく、シリコーン変性ポリノルボルネンがより更に好ましい。

30

【0081】

成分(A)は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、含有量は、皮膚のシワ改善効果の観点から、全組成中に1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましく、30質量%以下であり、25質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、18質量%以下が更に好ましい。また、成分(A)の含有量は、全組成中に1~30質量%であり、2~25質量%が好ましく、4~20質量%がより好ましく、5~18質量%が更に好ましい。

40

【0082】

<成分(B)>

本発明で用いる成分(B)は、1気圧下、40、60% R.H.で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油である。成分(B)を含有させると、成分(A)を含有する組成物の乾燥速度が向上することにより乾燥過程での成分(A)の収縮が加速して、皮膚のシワを伸ばして目立たなくする効果がより向上する。

上記効果を得る観点から、成分(B)は、1気圧下、40、60% R.H.で30分乾燥後の揮発率が、好ましくは18%以上、より好ましくは25%以上、更に好ましくは

50



30%以上、より更に好ましくは45%以上、より更に好ましくは65%以上、より更に好ましくは80%以上、より更に好ましくは95%以上である。また、上限は100%である。

成分(B)の揮発率は、試料0.5gを直径40mmのガラス製シャーレに入れ、1気圧下、60%R.H.の環境下で、40にて30分静置して乾燥させて、乾燥前の試料質量を $W_0$ (g)、乾燥後の試料質量を $W_1$ (g)とし、 $\{(W_0 - W_1) / W_0\} \times 100$ の値として求める。この値が大きいほど揮発速度が速く、乾燥しやすいことを意味する。

なお、成分(B)として2種以上の揮発性油を用いてもよい。

上記揮発率は、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

#### 【0083】

成分(B)としては、皮膚のシワ改善効果を高める観点から、炭化水素油及びシリコン油から選ばれる1種以上であって、かつ揮発率が上記範囲となる油剤が挙げられる。これらの中でも、イソドデカン(揮発率33%)、ヘキサメチルジシロキサン(揮発率100%)、メチルトリメチコン、及び、25における動粘度が2cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。なお当該動粘度は、例えばウペローデ粘度計を用いて測定できる。

皮膚のシワ改善効果を高める観点から、成分(B)は、より好ましくは、イソドデカン、ヘキサメチルジシロキサン、及び、25における動粘度が1.5cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくは、ヘキサメチルジシロキサン、及び、25における動粘度が1cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは、ヘキサメチルジシロキサンである。

#### 【0084】

ヘキサメチルジシロキサン、及び、25における動粘度が2cSt以下のジメチルポリシロキサンの市販品としては、信越化学工業社製の「KF-96L-0.65cs」(ヘキサメチルジシロキサン)、「TMF1.5」、「KF-96L-1cs」(オクタメチルトリシロキサン)、「KF-96L-1.5cs」、「KF-96L-2cs」、東レ・ダウコーニング社製の「SH200C Fluid 1cs」、「SH200C Fluid 1.5cs」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「TSF451-0.65」、旭化成ワッカーシリコン社製の「BELSIL DM0.65」等が挙げられる。

#### 【0085】

成分(B)は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、含有量は、皮膚のシワ改善効果を高める観点から、全組成中に1質量%以上であるのが好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましく、70質量%以上がより更に好ましく、75質量%以上がより更に好ましく、99質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましく、94質量%以下がより更に好ましく、92質量%以下がより更に好ましく、90質量%以下がより更に好ましい。また、成分(B)の含有量は、全組成中に1~99質量%であるのが好ましく、1~98質量%がより好ましく、30~97質量%であるのがより好ましく、50~94質量%であるのが更に好ましく、70~92質量%がより更に好ましく、75~90質量%がより更に好ましい。

#### 【0086】

本発明において、成分(B)に対する成分(A)の質量割合(A)/(B)は、皮膚のシワ改善効果の観点から、0.02以上であるのが好ましく、0.03以上がより好ましく、0.04以上が更に好ましく、0.05以上がより更に好ましく、0.1以上がより更に好ましく、1以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.4以下が更に好ましく、0.25以下がより更に好ましく、0.24以下がより更に好ましい。また、成分(B)に対する成分(A)の質量割合(A)/(B)は、0.02~1が好ましく、0.03~0.7がより好ましく、0.04~0.4が更に好ましく、0.05~0.25がより更に好ましく、0.1~0.24がより更に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 7 】

## &lt; 成分 ( C ) &gt;

本発明で用いる成分 ( C ) は粉体であり、有機粉体、無機粉体等のいずれでも良い。

有機粉体としては、例えば、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ四フッ化エチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチルベンゾグアナミン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリウレタン樹脂、ビニル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂；ジメチルシリコーンを架橋したシリコーンエラストマーやポリメチルシルセスキオキサン等のシリコーン樹脂；アクリル酸ブチル・酢酸ビニル共重合体、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、(メタクリル酸ラウリル/ジメタクリル酸エチレングリコール)コポリマー等の、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリル酸アルキレングリコールから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダー等の架橋型あるいは非架橋型の有機粉体が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 8 】

無機粉体としては、例えば、タルク、カオリン、マイカ、セリサイト、金雲母、ケイ酸アルミニウム・マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、エポキシ処理アルミニウム、アルミニウム末、リン酸カルシウム、無水ケイ酸、無水ケイ酸アルミニウム、パイロフェライト質クレー、ベントナイト、スメクタイト、モンモリロナイト、パーミキュライト、ヘクトライト、ゼオライト、ハイジライト、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化鉄(ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄)、黄土、黒酸化チタン、低次酸化チタン、チタン酸鉄、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムコバルト、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化チタンゾル、酸化鉄・二酸化チタン焼結物、酸化セリウム、酸化マグネシウム、水酸化クロム、チタン・二酸化チタン焼結物、チタン酸コバルト、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、タングステン酸金属塩、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム(焼セッコウ)、オキシ塩化ビスマス、カラミン、ロジン酸ナトリウム処理酸化マグネシウム、弗素アパタイト、ハイドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹸(ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなど)等が挙げられ、またこれらの2種以上の複合化粉体が挙げられる。さらに、アクリル樹脂被覆アルミニウム末、酸化チタン被覆ナイロン末等の有機-無機複合化粉体などが挙げられる。

20

30

## 【 0 0 8 9 】

また、天然繊維の粉体として、シルクパウダー、ウールパウダー、セルロースパウダー等が挙げられる。

真珠光沢顔料として、雲母チタン、酸化鉄被覆雲母チタン、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、酸化チタン被覆ガラスフレーク、魚鱗箔等が挙げられる。

## 【 0 0 9 0 】

成分 ( C ) は、ギラつきが抑制され、自然でマットな均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目の目立ちを抑制する観点から、少なくとも ( C - 1 ) 屈折率が 1.3 ~ 1.8 の無機粉体を含むものが好ましく、屈折率が 1.4 ~ 1.7 の無機粉体を含むものがより好ましく、屈折率が 1.4 ~ 1.6 の無機粉体を含むものがさらに好ましい。

40

このような無機粉体 ( C - 1 ) としては、ゼオライト ( 屈折率 1.47 ~ 1.49 )、シリカ ( 屈折率 1.54 )、タルク ( 屈折率 1.54 ~ 1.59 )、セリサイト ( 屈折率 1.58 )、マイカ ( 屈折率 1.58 )、炭酸バリウム ( 屈折率 1.6 )、硫酸バリウム ( 屈折率 1.64 )、ハイドロキシアパタイト ( 屈折率 1.65 )、炭酸カルシウム ( 屈折率 1.66 )、アルミナ ( 屈折率 1.77 ) から選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、ゼオライト、シリカ、タルク、セリサイト、マイカ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ハイドロキシアパタイト、炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種以上を含むのが好まし

50

く、シリカ、セリサイト、マイカ、硫酸バリウムから選ばれる1種又は2種以上を含むのがより好ましい。

成分(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体は、塗布後の肌上の塗膜の強度を損なくことなく、塗膜と素肌の境目の目立ちを抑制する観点から、疎水化処理したものをを用いることが好ましい。

疎水化処理としては、通常の化粧料用粉体に施されている処理であれば制限されず、シリコーン処理、アルコキシシラン処理、脂肪酸処理、ラウロイルリジン処理、レシチン処理、N-アシルアミノ酸処理、金属石鹸処理、フッ素化合物処理等が挙げられる。これらのうち、シリコーン処理が好ましい。これらの処理は、通常の方法により行うことができる。

10

#### 【0091】

このような成分(C-1)の無機粉体の含有量は、皮膚のシワ改善効果を維持しつつ、ギラつきが抑制され、自然でマットな均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目の目立ちを抑制する観点から、全組成中に0.1質量%以上であり、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、30質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下が更に好ましい。また、成分(C-1)の含有量は、全組成中に0.1~30質量%であり、1~15質量%が好ましく、2~10質量%がより好ましく、3~8質量%がより更に好ましい。

#### 【0092】

本発明において、成分(C-1)に対する(A)の質量割合(A)/(C-1)は、皮膚のシワ改善効果を維持しつつ、ギラつきが抑制され、自然でマットな均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目の目立ちを抑制する観点から、1以上であるのが好ましく、50以下が好ましく、22以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、5以下がより更に好ましい。また、成分(C-1)に対する(A)の質量割合(A)/(C-1)は、1~50が好ましく、1~22がより好ましく、1~10が更に好ましく、1~5がより更に好ましい。

20

#### 【0093】

また、成分(C)の平均粒子径は、ギラつきが抑制され、塗膜と素肌の境目の目立ちを抑制する観点から、0.01 $\mu$ m以上であるのが好ましく、0.1 $\mu$ m以上がより好ましく、1 $\mu$ m以上が更に好ましく、100 $\mu$ m以下が好ましく、30 $\mu$ m以下がより好ましく、15 $\mu$ m以下が更に好ましい。また、成分(C)の粒子径は、0.01~100 $\mu$ mが好ましく、0.1~30 $\mu$ mがより好ましく、1~15 $\mu$ mが更に好ましい。

30

本発明において、粒子径は、電子顕微鏡観察、レーザー回折/散乱法による粒度分布測定機によって、測定される。具体的には、レーザー回折/散乱法の場合、測定部は、乾式で分散圧0.1barとして、レーザー回折散乱式粒度分布測定器(例えば、Sympatec社製、HELOS&RODOS)で測定される。

#### 【0094】

成分(C)は、1種又は2種以上を組合せて用いることができ、成分(C-1)を含む全含有量は、仕上がりのギラつきを抑制する観点から、全組成中に0.1質量%以上であるのが好ましく、1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が更に好ましく、3質量%以上がより更に好ましく、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましく、10質量%以下がより更に好ましい。また、成分(C)の含有量は、全組成中に0.1~40質量%であるのが好ましく、1~20質量%がより好ましく、2~15質量%が更に好ましく、3~10質量%がより更に好ましい。

40

#### 【0095】

本発明において、成分(C)に対する(A)の質量割合(A)/(C)は、仕上がりのギラつきを抑制する観点から、1以上であるのが好ましく、50以下が好ましく、22以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、5以下がより更に好ましい。また、成分(C)に対する(A)の質量割合(A)/(C)は、1~50が好ましく、1~22がより好ましく、1~10が更に好ましく、1~5がより更に好ましい。

50

## 【 0 0 9 6 】

## &lt; その他の成分 &gt;

本発明の皮膚外用剤組成物は、さらに、界面活性剤を含有することができ、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、通常の皮膚外用剤に用いられるものであれば制限されないが、揮発性油に溶解し、べたつきを抑える観点から、非イオン界面活性剤が好ましい。

非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンフィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロースエーテル、ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン、ポリオキシアルキレン変性シリコーン、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性シリコーン、ポリオキシアルキレン・フルオロアルキル共変性シリコーン等が挙げられる。

10

## 【 0 0 9 7 】

これらのうち、水並びに水溶性成分の油中への分散・溶解性を高める観点から、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン、ポリオキシアルキレン変性シリコーンを1種又は2種以上含むことが好ましく、ポリオキシアルキレン変性シリコーンを含むことがより好ましい。

20

ポリオキシアルキレン変性シリコーンとしては、例えば、東レ・ダウコーニング社製のSH3771M、SH3772M、SH3773M、SH3775M、SH3749、DC5200や、信越化学工業社製のKF-6011、KF-6012、KF-6013、KF-6015、KF-6016、KF6017、KF-6004等の市販品を用いることができる。

## 【 0 0 9 8 】

非イオン界面活性剤は、水並びに水溶性成分の油中への分散・溶解性を高める観点から、HLB値が1以上、7以下であるのが好ましく、HLB値が2以上、6以下がより好ましい。

30

## 【 0 0 9 9 】

ここで、HLB（親水性-親油性のバランス Hydrophilic-Lipophilic Balance）は、界面活性剤の全分子量に占める親水基部分の分子量を示すものであり、非イオン界面活性剤については、グリフィン（Griffin）の式により求められるものである。

2種以上の非イオン界面活性剤から構成される混合界面活性剤のHLBは、次のようにして求められる。混合界面活性剤のHLBは、各非イオン界面活性剤のHLB値をその配合比率に基づいて相加算平均したものである。

40

## 【 0 1 0 0 】

$$\text{混合HLB} = (\text{HLB}_x \times W_x) / W$$

HLB<sub>x</sub>は、非イオン界面活性剤XのHLB値を示す。

W<sub>x</sub>は、HLB<sub>x</sub>の値を有する非イオン界面活性剤Xの重量（g）

## 【 0 1 0 1 】

非イオン界面活性剤は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、含有量は、揮発性油に溶解し、べたつきを抑える観点から、全組成中に30質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、3質量%以下がより更に好ましく、1質量%以下がより更に好ましい。

## 【 0 1 0 2 】

本発明において、水の含有量は、皮膚のシワ改善効果を維持しつつ、べたつかない使用

50

感を得る観点から、全組成中に50質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下がより更に好ましく、1質量%以下がより更に好ましい。

【0103】

本発明の皮膚外用剤組成物は、前記の成分のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、通常使用される各種の成分を任意で使うことができる。これらの成分としては、例えば、前記以外の油性成分、水溶性高分子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ビタミン剤、防腐剤、pH調整剤、香料、植物エキス類、保湿剤、着色剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤等が挙げられる。

【0104】

本発明の皮膚外用剤組成物は、通常の方法により製造することができる、油性組成物、乳化組成物等のいずれの形態にも適用することができる。製剤としては、液状、乳液状、ペースト状、クリーム状、ジェル状、固形状、シート状等として適用することができる。

本発明の皮膚外用剤組成物は、化粧品、医薬部外品、医薬品用途として用いることができ、ローション、乳液、クリーム、美容液、分散液、ジェル、軟膏、パック、ムース、エアゾール、パップ剤、洗浄料等のスキンケア化粧料；日やけ止め乳液、日焼け止めクリーム等の紫外線防御化粧料；化粧下地、ファンデーション、コンシーラー、ほお紅、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー、アイブロウ、オーバーコート剤、口紅等のメイクアップ化粧料などとして適用することができる。

本発明の皮膚外用剤組成物は、皮膚のシワ改善剤としての使用に好適である。

【0105】

上述した実施形態に関し、本発明は、更に以下の組成物を開示する。

【0106】

< 1 > 次の成分 (A)、(B) 及び (C) :

(A) シリコン構造を有するポリマーであって、下記方法 (1) により測定される変形割合が0.3以上1以下であり、かつ、下記方法 (2) により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、該ポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が2mm以上25mm以下であるポリマー 1~30質量%、

方法 (1) : 前記ポリマーの10質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液0.005gを、幅20mm×長さ100mm×厚さ0.03mmのポリエチレンシートの片面に、短辺の一端から長さ方向に向けて幅20mm×長さ50mmの範囲に塗布し、40℃に設定した恒温槽中で10分乾燥させる。前記溶液を塗布した部分のポリエチレンシートの長さをL1、乾燥後に収縮により変形した部分のポリエチレンシートの長さをL2とし、L2/L1の値を変形割合とする。

方法 (2) : 前記ポリマーの30質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製する。該溶液を、200µmのアプリーターを用いて幅50mm×長さ100mm×厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、40℃に設定した恒温槽中で120分乾燥させて試験片を作製する。該試験片を用いて、JIS K5600-5-1:1999で規定する円筒形マンドレル法に準拠して耐屈曲性試験を行い、該試験片上のポリマー膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径を求める。

(B) 1気圧下、40℃、60% R.H. で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油、

(C) 粉体

を含有し、

成分 (C) に対する成分 (A) の質量割合 (A) / (C) が、1~50であって、

成分 (C) として、少なくとも (C-1) 屈折率が1.3~1.8の無機粉体を組成物中に0.1~30質量%含有する皮膚外用剤組成物。

【0107】

< 2 > 成分 (A) において、前記方法 (1) により評価される変形割合 L2/L1 が、好ましくは0.5以上であって、0.6以上がより好ましく、0.7以上が更に好ましく、

10

20

30

40

50

0.8以上がより更に好ましく、0.85以上がより更に好ましく、0.9以上がより更に好ましく、0.95以上がより更に好ましい、前記<1>記載の皮膚外用剤組成物。

<3>成分(A)において、前記方法(2)により行われる円筒形マンドレル法による耐屈曲性試験において、成分(A)であるポリマーの膜にクラックが発生しない円筒形マンドレルの最小直径が、好ましくは20mm以下であって、12mm以下がより好ましく、8mm以下が更に好ましく、6mm以下がより更に好ましく、5mm以下がより更に好ましく、3mm以上が好ましい、前記<1>又は<2>記載の皮膚外用剤組成物。

<4>成分(A)において、前記方法(2)により求められるマンドレルの最小直径(mm)に対する、前記方法(1)により求められる変形割合の比率[(変形割合)/(マンドレルの最小直径)]が、好ましくは、0.01以上であって、0.02以上がより好ましく、0.10以上が更に好ましく、0.15以上がより更に好ましく、0.5以下が好ましく、0.4以下がより好ましい、前記<1>~<3>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

10

【0108】

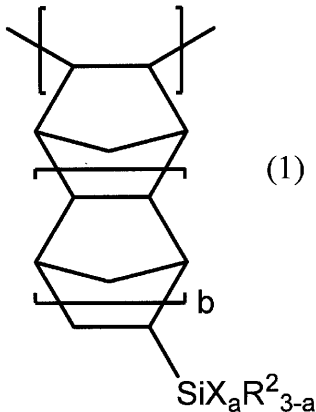
<5>成分(A)が、好ましくは、シリコン変性ポリマーであって、ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマー、シリコン変性プルラン、シリコン構造含有ケイ酸化合物、シリコンデンドリマーがより好ましい、前記<1>~<4>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<6>成分(A)が、好ましくは、ノルボルナン構造含有シリコン変性ポリマーであって、下記一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位を有するポリマーがより好ましい、前記<1>~<5>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

20

【0109】

【化20】



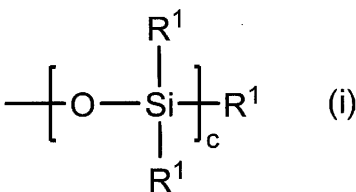
30

【0110】

式中、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に炭素数1以上12以下のアルキル基であり、Xは下記式(i)で表される基である。aは1以上3以下の整数であり、bは0以上2以下の整数である。

【0111】

【化21】



40

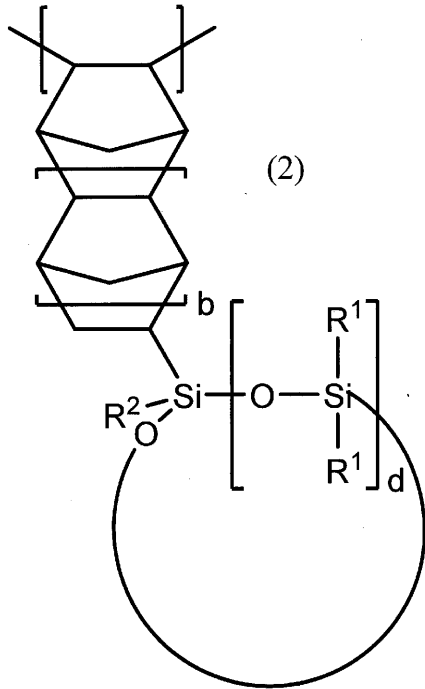
【0112】

式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じであり、cは1以上5以下の整数である。

【0113】

50

## 【化 2 2】



10

20

## 【0114】

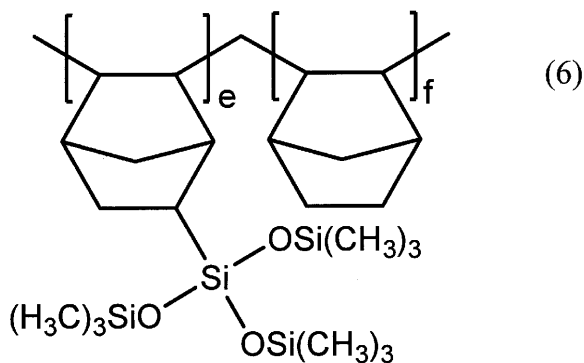
式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $b$ は前記と同じであり、 $d$ は2以上5以下の整数である。

## 【0115】

< 7 > 成分 (A) が、好ましくは、ノルボルナン構造含有シリコーン変性ポリマーであって、シリコーン変性ポリノルボルネンがより好ましく、下記式 (6) で表されるシリコーン変性ポリノルボルネンが更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

## 【0116】

## 【化 2 3】



30

## 【0117】

式中、 $e$ 、 $f$ は繰り返し単位数であり、それぞれ独立に1以上の整数である。

## 【0118】

< 8 > 一般式 (6) 中、 $e$ と $f$ の割合が、好ましくは $e/f = 20/80 \sim 90/10$  (mol/mol) であって、 $30/70 \sim 80/20$  (mol/mol) がより好ましく、 $50/50 \sim 70/30$  (mol/mol) が更に好ましい、前記 < 7 > 記載の皮膚外用剤組成物。

< 9 > 成分 (A) が、好ましくは、シリコーン変性ポリノルボルネン、シリコーン変性プルラン、トリメチルシロキシケイ酸、トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸、及びアクリルシリコーンデンドリマーからなる群から選ばれる1種以上であって、シリコーン変性ポリノルボルネン、シリコーン変性プルラン、トリメチルシロキシケ

40

50

イ酸、及びトリフルオロプロピルジメチルノトリメチルシロキシケイ酸からなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、シリコーン変性ポリノルボルネン及びシリコーン変性プルランからなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく、シリコーン変性ポリノルボルネンがより更に好ましい、前記<1>~<8>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<10>成分(A)の含有量が、好ましくは、全組成中に2質量%以上であって、4質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましく、2.5質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましく、1.8質量%以下が更に好ましい、前記<1>~<9>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

【0119】

<11>成分(B)において、1気圧下、40、60% R.H.で30分乾燥後の揮発率が、好ましくは1.8%以上であって、2.5%以上がより好ましく、3.0%以上が更に好ましく、4.5%以上がより更に好ましく、6.5%以上がより更に好ましく、8.0%以上がより更に好ましく、9.5%以上がより更に好ましい、前記<1>~<10>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<12>成分(B)が、好ましくは、炭化水素油及びシリコーン油から選ばれる1種以上であって、イソドデカン、ヘキサメチルジシロキサン、メチルトリメチコン、及び、25における動粘度が2 cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、イソドデカン、ヘキサメチルジシロキサン、及び、25における動粘度が1.5 cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく、ヘキサメチルジシロキサン、及び、25における動粘度が1 cSt以下のジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる1種以上がより更に好ましく、ヘキサメチルジシロキサンがより更に好ましい、前記<1>~<11>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

【0120】

<13>成分(B)の含有量が、好ましくは、全組成中に1質量%以上であって、3.0質量%以上がより好ましく、5.0質量%以上が更に好ましく、7.0質量%以上がより更に好ましく、7.5質量%以上がより更に好ましく、9.9質量%以下が好ましく、9.8質量%以下がより好ましく、9.7質量%以下が更に好ましく、9.4質量%以下がより更に好ましく、9.2質量%以下がより更に好ましく、9.0質量%以下がより更に好ましい、前記<1>~<12>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<14>成分(B)に対する成分(A)の質量割合(A)/(B)が、好ましくは、0.02以上であって、0.03以上がより好ましく、0.04以上が更に好ましく、0.05以上がより更に好ましく、0.1以上がより更に好ましく、1以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.4以下が更に好ましく、0.25以下がより更に好ましく、0.24以下がより更に好ましい、前記<1>~<13>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

【0121】

<15>成分(C)の粉体が、(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体を含み、好ましくは、屈折率が1.4~1.7の無機粉体を含み、屈折率が1.4~1.6の無機粉体を含むものがより好ましい、前記<1>~<14>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<16>成分(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体が、好ましくは、ゼオライト(屈折率1.47~1.49)、シリカ(屈折率1.54)、タルク(屈折率1.54~1.59)、セリサイト(屈折率1.58)、マイカ(屈折率1.58)、炭酸バリウム(屈折率1.6)、硫酸バリウム(屈折率1.64)、ハイドロキシアパタイト(屈折率1.65)、炭酸カルシウム(屈折率1.66)、アルミナ(屈折率1.77)から選ばれる1種又は2種以上であって、ゼオライト、シリカ、タルク、セリサイト、マイカ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ハイドロキシアパタイト、炭酸カルシウムから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、シリカ、セリサイト、マイカ、硫酸バリウムから選ばれる1種又は2種以上が更に好ましい、前記<1>~<15>のいずれか1記載の皮膚外用剤

10

20

30

40

50



組成物。

< 17 > 成分 ( C - 1 ) 屈折率が 1 . 3 ~ 1 . 8 の無機粉体が、好ましくは、疎水化処理したものであって、シリコーン処理がより好ましい、前記 < 1 > ~ < 16 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

【 0 1 2 2 】

< 18 > 成分 ( C - 1 ) の無機粉体の含有量が、好ましくは、全組成中に 1 質量 % 以上であって、2 質量 % 以上がより好ましく、3 質量 % 以上が更に好ましく、15 質量 % 以下が好ましく、10 質量 % 以下がより好ましく、8 質量 % 以下が更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 17 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

< 19 > 成分 ( C - 1 ) に対する ( A ) の質量割合 ( A ) / ( C - 1 ) が、好ましくは、1 以上であって、50 以下が好ましく、22 以下がより好ましく、10 以下が更に好ましく、5 以下がより更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 18 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

< 20 > 成分 ( C ) の平均粒子径が、好ましくは、0 . 01 μ m 以上であって、0 . 1 μ m 以上がより好ましく、1 μ m 以上が更に好ましく、100 μ m 以下が好ましく、30 μ m 以下がより好ましく、15 μ m 以下が更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 19 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

【 0 1 2 3 】

< 21 > 成分 ( C ) の含有量が、好ましくは、全組成中に 0 . 1 質量 % 以上であって、1 質量 % 以上がより好ましく、2 質量 % 以上が更に好ましく、3 質量 % 以上がより更に好ましく、40 質量 % 以下が好ましく、20 質量 % 以下がより好ましく、15 質量 % 以下が更に好ましく、10 質量 % 以下がより更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 20 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

< 22 > 成分 ( C ) に対する ( A ) の質量割合 ( A ) / ( C ) が、好ましくは、1 以上であって、50 以下が好ましく、22 以下がより好ましく、10 以下が更に好ましく、5 以下がより更に好ましい、前記 < 1 > ~ < 21 > のいずれか 1 記載の皮膚外用剤組成物。

【 0 1 2 4 】

< 23 > 次の成分 ( A )、( B ) 及び ( C ) :

( A ) シリコーン変性ポリノルボルネン及びシリコーン変性プルランからなる群から選ばれる 1 種以上 1 ~ 30 質量 %、

( B ) 1 気圧下、40、60 % R . H . で 30 分乾燥後の揮発率が 14 % 以上である揮発性油 1 ~ 99 質量 %、

( C ) 粉体 0 . 1 ~ 40 質量 %

を含有し、

成分 ( C ) に対する成分 ( A ) の質量割合 ( A ) / ( C ) が、1 ~ 50 であって、成分 ( C ) として、少なくとも ( C - 1 ) 屈折率が 1 . 3 ~ 1 . 8 の無機粉体を組成物中に 0 . 1 ~ 30 質量 % 含有する皮膚外用剤組成物。

< 24 > 次の成分 ( A )、( B ) 及び ( C ) :

( A ) シリコーン変性ポリノルボルネン 1 ~ 30 質量 %、

( B ) 1 気圧下、40、60 % R . H . で 30 分乾燥後の揮発率が 14 % 以上である揮発性油 1 ~ 99 質量 %、

( C ) 粉体 0 . 1 ~ 40 質量 %

を含有し、

成分 ( C ) に対する成分 ( A ) の質量割合 ( A ) / ( C ) が、1 ~ 50 であって、成分 ( C ) として、少なくとも ( C - 1 ) 屈折率が 1 . 3 ~ 1 . 8 の無機粉体を組成物中に 0 . 1 ~ 30 質量 % 含有する皮膚外用剤組成物。

【 0 1 2 5 】

< 25 > 次の成分 ( A )、( B ) 及び ( C ) :

( A ) シリコーン変性ポリノルボルネン及びシリコーン変性プルランからなる群から選ばれる 1 種以上 4 ~ 20 質量 %、

(B) 1気圧下、40、60% R.H. で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油 50~94質量%、

(C) 粉体 2~15質量%

を含有し、

成分(C)に対する成分(A)の質量割合(A)/(C)が、1~10であって、成分(C)として、少なくとも(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体を組成物中に2~10質量%含有する皮膚外用剤組成物。

<26> 次の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) シリコン変性ポリノルボルネン 4~20質量%、

(B) 1気圧下、40、60% R.H. で30分乾燥後の揮発率が14%以上である揮発性油 50~94質量%、

(C) 粉体 2~15質量%

を含有し、

成分(C)に対する成分(A)の質量割合(A)/(C)が、1~10であって、成分(C)として、少なくとも(C-1)屈折率が1.3~1.8の無機粉体を組成物中に2~10質量%含有する皮膚外用剤組成物。

【0126】

<27> さらに、界面活性剤を含有するのが好ましく、非イオン界面活性剤がより好ましく、HLB1~7の非イオン界面活性剤が更に好ましい、前記<1>~<26>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<28> 非イオン界面活性剤の含有量が、好ましくは、全組成中に30質量%以下であって、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、3質量%以下がより更に好ましく、1質量%以下がより更に好ましい、前記<27>記載の皮膚外用剤組成物。

<29> 水の含有量が、好ましくは、全組成中に50質量%以下であって、30質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下がより更に好ましく、1質量%以下がより更に好ましい、前記<1>~<28>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物。

<30> 前記<1>~<29>のいずれか1記載の皮膚外用剤組成物の、皮膚のシワ改善剤としての使用。

【実施例】

【0127】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されない。なお本実施例において、各種測定及び評価は以下の方法により行った。

【0128】

(数平均分子量  $M_n$ )

ポリマーの数平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)法により、以下の条件で測定した。

測定装置：HLC-8320GPC(東ソー社製)

カラム：K-806L(Shodex製)、2本直列

検出器：RI

溶離液：1mmol/L-ファーマンDM20(花王社製)/CHCl<sub>3</sub>

流量：1.0mL/min

カラム温度：40

【0129】

(変形割合)

各組成物に使用する成分(A)のポリマーの10質量%ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製した。この溶液0.005gを、図1(a)に示す、幅(W)20mm×長さ(L)100mm×厚さ0.03mmのポリエチレンシート1(エンシュー化成工業社製「LLフィルム」)の片面に、ポリエチレンシート1の短辺の一端1aから長さ方向に向け

て幅 20 mm × 長さ 50 mm の範囲 ( 図 1 ( a ) に示す 2 の部分 ) に塗布し、40 に設定した恒温槽中で 10 分乾燥させた。乾燥後のポリエチレンシート ( 図 1 ( b ) ) において、前記溶液を塗布した部分のポリエチレンシートの長さを  $L_1$  ( 50 mm )、乾燥後に収縮により変形 ( カール ) した部分のポリエチレンシートの長さを  $L_2$  とし、 $L_2 / L_1$  を算出して、この値をポリマーの変形割合とした。 $L_2$  はポリエチレンシート 1 の 2 本の長辺上で計測した値の平均値とした。

【 0 1 3 0 】

( 耐屈曲性 )

各組成物に使用する成分 ( A ) のポリマーの 30 質量 % ヘキサメチルジシロキサン溶液を調製した。この溶液を、200  $\mu$ m のアプリケーションターを用いて幅 50 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム ( 東レ社製「ルミラー 100 T 60」 ) に塗布し、40 に設定した恒温槽中で 120 分乾燥させてポリマー膜付きフィルム ( 試験片 ) を作製した。

得られた試験片を用いて、JIS K 5600 - 5 - 1 : 1999 で規定する円筒形マンドレル法に準拠して耐屈曲性試験を行った。タイプ 1 の折り曲げ試験装置 ( エリクセン社製屈曲試験機、Model 266 ) を使用し、試験片のポリマー膜側の面が外側になるようにして、直径 32 mm、25 mm、20 mm、16 mm、12 mm、10 mm、8 mm、6 mm、4 mm、3 mm、及び 2 mm の円筒マンドレルを用いて直径の大きい円筒形マンドレルから順次耐屈曲性試験を行った。ポリマー膜にクラックが発生した時点で試験を終了し、クラックが発生しなかった円筒形マンドレルの最小直径 ( mm ) を耐屈曲性の値とした。この値が小さいほど耐屈曲性に優れることを意味する。

【 0 1 3 1 】

( 揮発率 )

試料 0.5 g を直径 40 mm のガラス製シャーレに入れ、1 気圧下、60 % R.H. の環境下で、40 に設定したホットプレート上に 30 分静置して乾燥させた。乾燥前の試料質量を  $W_0$  ( g )、乾燥後の試料質量を  $W_1$  ( g ) とし、 $\{ ( W_0 - W_1 ) / W_0 \} \times 100$  の値を揮発率 ( % ) とした。この値が大きいほど揮発速度が速く、乾燥しやすいことを意味する。

【 0 1 3 2 】

( シワ改善効果 )

専門パネラー 5 名により、図 2 に示す形態で、顔の半面の口元の法令線を挟むように各組成物 0.2 g を指で塗布した。室温 ( 25 ) で 10 分乾燥させた後、シワ改善効果を、以下の基準で官能評価した。結果は、5 名の合計点で示した。

- 5 : シワがかなり薄くなった。
- 4 : シワが薄くなった。
- 3 : シワがやや薄くなった。
- 2 : シワが残ってあまり変わらない。
- 1 : 変化なし。

【 0 1 3 3 】

( ギラつきの抑制 )

専門パネラー 5 名により、各組成物を肌に塗布して乾燥した後、肌上の塗膜のギラつきを、以下の基準で官能評価した。結果は、5 名の合計点で示した。

- 5 ; ギラつきは見えない。
- 4 ; あまりギラついて見えない。
- 3 ; 一部がややギラついて見える。
- 2 ; 部分的にギラついて見える。
- 1 ; 全体がギラついて見える。

【 0 1 3 4 】

( 仕上がり ( 均一 ) )

専門パネラー 5 名により、各組成物を肌に塗布して乾燥した後、仕上がりの均一性を、

以下の基準で官能評価した。結果は、5名の合計点で示した。

- 5 ; 仕上がりがかなり均一に見える。
- 4 ; 仕上がりが均一に見える。
- 3 ; 仕上がりがやや均一に見える。
- 2 ; 仕上がりがやや不均一に見える。
- 1 ; 仕上がりが不均一に見える。

【0135】

(塗膜と素肌の境目の目立ちにくさ)

専門パネラー5名により、各組成物を肌に塗布して乾燥した後、肌上の塗膜と素肌の境目の目立ちにくさを、以下の基準で官能評価した。結果は、5名の合計点で示した。

- 5 ; 境目が目立たない。
- 4 ; 境目があまり目立たない。
- 3 ; 境目がやや目立つ。
- 2 ; 境目が目立つつ。
- 1 ; 境目がはっきり目立つ。

【0136】

(仕上がりのきめの細かさ)

専門パネラー5名により、各化粧液を肌に塗布して乾燥した後、肌上の仕上がりを、以下の基準で官能評価した。結果は、5名の合計点で示した。

- 5 ; 仕上がりがかなりきめ細かい。
- 4 ; 仕上がりがきめ細かい。
- 3 ; 仕上がりがややきめ細かい。
- 2 ; 仕上がりがあまりきめ細かくない。
- 1 ; 仕上がりがきめ細かくない。

【0137】

実施例1～12、比較例1～2

表1に示す組成の皮膚外用剤組成物(液状)を製造し、シワ改善効果、ギラつきの抑制、仕上がりの(均一)、塗膜と素肌の境目の目立ちにくさ、仕上がりのきめの細かさを評価した。結果を表1に併せて示す。

【0138】

(製造方法)

成分(A)、(B)、(C)を混合した油相成分をディスパーで分散後、ホモミキサーで攪拌することにより、皮膚外用剤組成物(液状)を得た。

【0139】

10

20

30

【表 1】

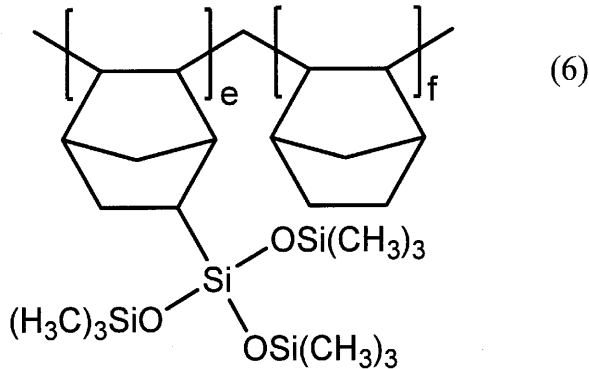
成分	原料名	実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
成分(A)	(リル)ネオン/トリス (トリメチルシロキシ)		13.0	13.0	5.0	18.0	13.0	13.0	13.0	13.0				13.0	10.0
	シリル(ポリネン) コポリマー 固形分*1														
	シリコン変性アルラン 固形分*2											13.0			
成分(B)	トリメチルシロキシイソ酸 固形分*3	53.7	51.7	48.7	78.3	35.0	51.7	51.7	51.7	51.6	50.6	51.7	51.7	56.7	53.7
	ヘキサメチルジシロキサン	30.3	30.3	30.3	11.7	42.0	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	23.3
	インドカン	3.0	5.0	8.0	5.0	5.0				5.0	5.0	5.0	5.0		13.0
成分(C)	(C-1) シメチン処理シカ						5.0								
	(C-1) マイカ							5.0							
	(C-1) 硫酸バリウム								5.0						
	酸化チタン														
	酸化鉄 (ベンガラ・黄酸化鉄・黒酸化鉄)														
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(A)	13.0	13.0	13.0	5.0	18.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	10.0
	(B)	84.0	82.0	79.0	90.0	77.0	82.0	82.0	82.0	81.9	80.9	82.0	82.0	87.0	77.0
	(C)	3.0	5.0	8.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	6.1	5.0	5.0	-	13.0
	(C-1)	3.0	5.0	8.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	13.0
	(A) / (B)	0.15	0.16	0.16	0.06	0.23	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.13
	(A) / (C)	4.3	2.6	1.6	1.0	3.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.1	2.6	2.6	0.8
成分(A) 物性	方法(1)で測定される変形割合	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	1.0
	方法(2)による耐屈曲性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	8	25	4	4
	(ポリマー膜にクラックが発生しなかった円筒形マンドレルの最小直径 : mm)	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.113	0.032	0.250	0.250
成分(B) 物性	変形割合 / マンドレル最小直径	78.8	76.2	74.4	97.2	59.3	76.2	76.2	76.2	82.9	82.4	76.2	76.2	81.5	84.4
	揮発率 (%)	25	25	25	20	25	25	25	25	25	25	17	15	25	23
	シワ改善効果	24	23	25	24	23	22	21	22	22	22	20	20	6	25
評価	ギラツキの抑制	22	25	23	24	21	23	23	23	22	22	18	17	6	5
	仕上がり (均一)	24	25	23	24	21	23	20	23	20	22	18	17	5	8
	塗膜と素肌の境目の目立ちにくさ	23	24	22	23	20	23	20	22	21	22	20	19	6	6
	仕上がりのきめの細かさ														

表 1 中、\* 1 ~ \* 3 は下記のとおりである。

\* 1 : 信越化学工業社製「NBN - 30 - ID」(下記式(6)において  $e / f = 60 / 40$  (mol / mol)、 $Mn = 36$  万のノルボルネン/トリス(トリメチルシロキシ)シリルノルボルネン)コポリマーのイソドデカン溶液、有効分濃度 : 30 質量%) を 50 で 12 時間減圧乾燥し、得られた固形分を使用した。

【0141】

【化24】



10

【0142】

\* 2 : 信越化学工業社製「TSPL - 30 - ID」(トリ(トリメチルシロキシ)シリルプロピルカルバミド酸プルランのイソドデカン溶液、有効分濃度 : 30 質量%) を 50 で 12 時間減圧乾燥し、得られた固形分を使用した。

20

\* 3 : 信越化学工業社製「X21 - 5595」(トリメチルシロキシケイ酸のイソドデカン溶液、有効分濃度 : 60 質量%) を 50 で 12 時間減圧乾燥し、得られた固形分を使用した。

【0143】

実施例 13 ~ 16

実施例 1 ~ 12 と同様にして、表 2 に示す組成の皮膚外用剤組成物を製造した。

得られた皮膚外用剤組成物はいずれも、シワを改善することができ、ギラつきが抑制され、きめが細かく、均一な仕上がりが得られ、塗膜と素肌の境目が目立ちにくい。

【0144】

30

【 表 2 】

成分	成分 (質量%)	原料名	実施例			
			13	14	15	16
成分(A)	(ノルボルネン/トリス (トリメチルシロキシ) シリルノルボルネン) コポリマー 固形分*1	信越化学工業社製 NBN-30-ID	13.0		12.5	12.5
	トリアルオロアルキルジメチルトリメチルシロキシシケイ酸 固形分*4	モメンテイク・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 XS66-B8226		13.0		
成分(B)	ヘキサメチルジシロキサン	信越化学工業社製 KF-96L-0.65cs	36.7	51.7	36.7	36.7
	オクタメチルトリシロキサン	信越化学工業社製 KF-96L-1cs	15.0		15.0	15.0
成分(C)	インドデカン	丸善石油化学社製 マルカゾールR	30.3	30.3	30.3	30.3
	(C-1) ジメチコン処理シリカ	三好化成社製 SA-SB-300 (屈折率1.54 ; 平均粒子径3-7μm)	5.0	5.0	5.0	
他成分	(C-1) シリカ	三好化成社製 SB-300 (屈折率1.54 ; 平均粒子径3-7μm)				5.1
	ポリエーテル変性シリコーン	東レ・ダウコーニング社製 SH3775M			0.3	0.2
	水			0.2	0.2	
	(A)		100.0	100.0	100.0	100.0
	(B)		13.0	13.0	12.5	12.5
	(C)		82.0	82.0	82.0	82.0
	(C-1)		5.0	5.0	5.0	5.1
	(A) / (B)		5.0	5.0	5.0	5.1
	(A) / (C)		0.16	0.16	0.15	0.15
	(A) / (C-1)		2.6	2.6	2.5	2.5
成分(A) ポリマー 物性	方法(1)で測定される変形割合		1.0	0.7	1.0	1.0
	方法(2)による耐屈曲性 (ポリマー膜にクラックが発生しなかった円筒形マンドレルの最小直径 : mm)		4	25	4	4
成分(B) 物性	変形割合/マンドレル最小直径		0.250	0.028	0.250	0.250
	揮発率 (%)		46.3	76.2	46.3	46.3

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

50

表 2 中、\* 4 は下記のとおりである。

\* 4 : モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製「XS66-B8226」(トリフルオロプロピルジメチル/トリメチルシロキシケイ酸のシクロペンタシロキサン溶液、有効分濃度：50質量%)を50℃で12時間減圧乾燥し、得られた固形分を使用した。

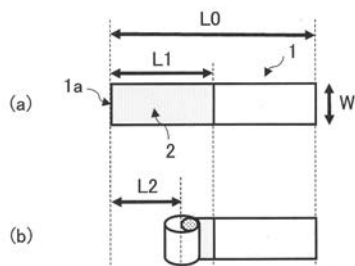
【符号の説明】

【0146】

- 1 ポリエチレンシート
- 1 a ポリエチレンシート 1 の短辺の一端
- 2 ポリマー溶液を塗布した部分

10

【図 1】



【図 2】





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB171 AB172 AB232 AB242 AB291 AB311 AB321 AB361 AB362 AB431  
AB432 AB441 AC012 AC912 AD021 AD022 AD152 AD162 AD212 BB14  
BB21 DD23 DD27 DD39 EE12