

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6284608号  
(P6284608)

(45) 発行日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(24) 登録日 平成30年2月9日(2018.2.9)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K 8/73	(2006.01)	A 6 1 K 8/73
A 6 1 K 8/92	(2006.01)	A 6 1 K 8/92
A 6 1 K 8/81	(2006.01)	A 6 1 K 8/81
A 6 1 K 8/891	(2006.01)	A 6 1 K 8/891
A 6 1 K 8/894	(2006.01)	A 6 1 K 8/894

請求項の数 3 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-226416 (P2016-226416)  
 (22) 出願日 平成28年11月22日(2016.11.22)  
 (62) 分割の表示 特願2012-255445 (P2012-255445)  
                   の分割  
                   原出願日 平成24年11月21日(2012.11.21)  
 (65) 公開番号 特開2017-36338 (P2017-36338A)  
 (43) 公開日 平成29年2月16日(2017.2.16)  
                   審査請求日 平成28年12月21日(2016.12.21)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-26995 (P2012-26995)  
 (32) 優先日 平成24年2月10日(2012.2.10)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 100094570  
                   弁理士 ▲高▼野 俊彦  
 (72) 発明者 大村 孝之  
                   神奈川県横浜市都筑区早淵2-2-1 株  
                   式会社資生堂 リサーチセンター(新横浜  
                   )内  
                   審査官 森井 隆信

最終頁に続く

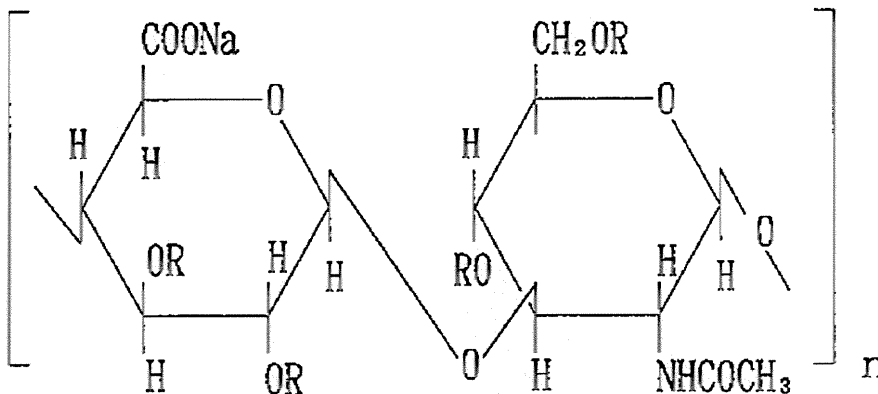
(54) 【発明の名称】 水中油型乳化皮膚化粧品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)~(G)を含有することを特徴とする水中油型乳化皮膚化粧品。  
 (A) 下記構造式(I)を有し、アセチル化ヒアルロン酸の繰り返し単位中に存在する4個のアルコール性水酸基のうち、2.6~3.8個がアセチル基で置換され、かつ、極限粘度が50~200cm<sup>3</sup>/gであるアセチル化ヒアルロン酸

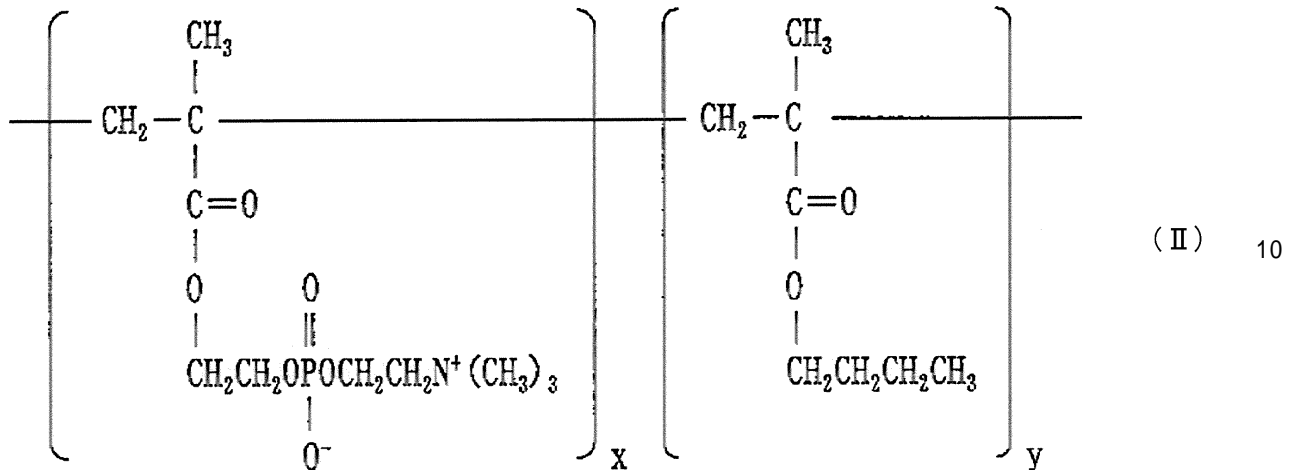
【化1】



(RはHまたはCOCH<sub>3</sub>を表す。nは重合度を表す実数である。)

(B) 下記構造式 (II) を有するポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体

【化 2】



(x、y は、それぞれの構成単位の重合度を表す実数であり、 $x/y = 2/8 \sim 8/2$  である。)

(C) ジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、(ジメチコン/フェニルビニルジメチコン)クロスポリマー、(ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、(ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマー、アルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマー、セテアリルジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマーからなる群から選択される1種又は2種以上の非乳化性架橋型シリコーン

(D) グリセリン

(E) ポリビニルアルコール

(F) ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体及び/又はN,N'-ジメチルアクリルアミド-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-N,N'-メチレンビスアクリルアミド共重合体

(G) 水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して総量が25質量%以上の油分(但しステアリン酸グリセリルは除く)

【請求項 2】

水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して、前記成分(A)のアセチル化ヒアルロン酸の含有量が0.001~0.1質量%であり、前記成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体の含有量が0.003~0.3質量%であり、成分(C)の非乳化性架橋型シリコーンの1種又は2種以上の含有量が0.5~5.0質量%であり、成分(D)のグリセリンの含有量が5.0~10.0質量%であり、成分(E)のポリビニルアルコールの含有量が0.1~1.0質量%であり、成分(F)のアクリルアミド系増粘剤の含有量が0.1~1.0質量%、成分(G)の油分の含有量が25~40質量%であることを特徴とする請求項1記載の水中油型乳化皮膚化粧品。

【請求項 3】

前記成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体の重量平均分子量が10万~100万であることを特徴とする請求項1又は2記載の水中油型乳化皮膚化粧品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水中油型乳化皮膚化粧品に関するものである。さらに詳しくは、肌へののび、

10

20

30

40

50

肌なじみ、べたつき感のなさ、エモリエント感、はり感、しわ・たるみ改善等の効果に優れた水中油型乳化皮膚化粧品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、水中油型乳化皮膚化粧品には、しっとりとしたコク感、なめらかなのび、エモリエント感などを演出するために、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸等の高級脂肪酸類、ワセリン、カルナバロウ、キャンデリラワックス、セレシン、マイクロクリスタリンワックス等のワックス類、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール類などの固形油を乳化する手法がとられている。そして、これら固形油の経時での結晶析出を抑制するため、該固形油と相溶性のよい流動パラフィン、スクワラン等の常温で液状の炭化水素油や、パルミチン酸セチル、イソステアリン酸イソプロピル、ピバリン酸イソデシル、オレイン酸オレイル等の炭素鎖が固形油と同程度の比較的炭素鎖の長いエステル油を配合することにより、固形油の結晶析出を回避することが試みられている（例えば非特許文献1参照）。

10

【0003】

しかしながら、上記のような方法によって調製された固形油を乳化した水中油型乳化皮膚化粧品は、皮膚に塗布した場合、エモリエント感、はり感はあるものの、半日12時間以上その効果が続くものではなく、のびや肌へのなじみが悪く、べたつきがあり、使用性の点において満足できるものではなかった。

20

他方、固形油を配合しない場合には、のびや肌なじみが良く、べたつきがないという点では優れたものの、エモリエント感、はり感がないといった問題がある。

【0004】

一方、特許文献1には、本願発明の成分(A)に相当するアセチル化ヒアルロン酸と、本願発明の成分(B)に相当するポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体及び本願発明の成分(D)のグリセリンに相当する多価アルコールとを含有する目元用化粧品が開示されている。

しかしながら、この化粧料の場合、塗布した直後のエモリエント感は得られるが、塗布直後のはりの向上実感、塗布直後のしわ・たるみ改善効果は得られないという課題がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-68073号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】「最新化粧品科学」(改訂増II)日本技術者会編、薬事日報社、平成4年7月10日発行、p.49

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上述の観点に鑑みて完成された発明であり、その目的は、アセチル化ヒアルロン酸とポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体とを使用して、肌へののび、肌なじみ、べたつき感のなさ、エモリエント感、はり感、しわ・たるみ改善等の効果に優れた水中油型乳化皮膚化粧品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

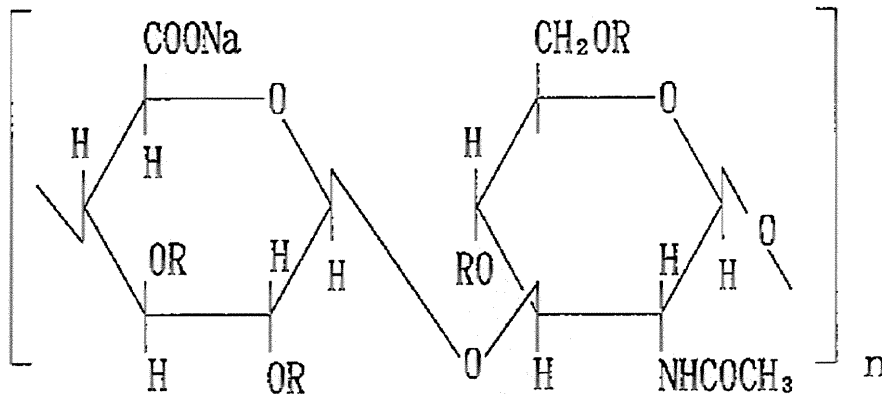
【0008】

すなわち、本発明は、下記成分(A)~(G)を含有することを特徴とする水中油型乳化皮膚化粧品である。

50

(A) 下記構造式 (I) を有し、アセチル化ヒアルロン酸の繰り返し単位中に存在する 4 個のアルコール性水酸基のうち、2.6 ~ 3.8 個がアセチル基で置換され、かつ、極限粘度が  $50 \sim 200 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であるアセチル化ヒアルロン酸

【化 1】



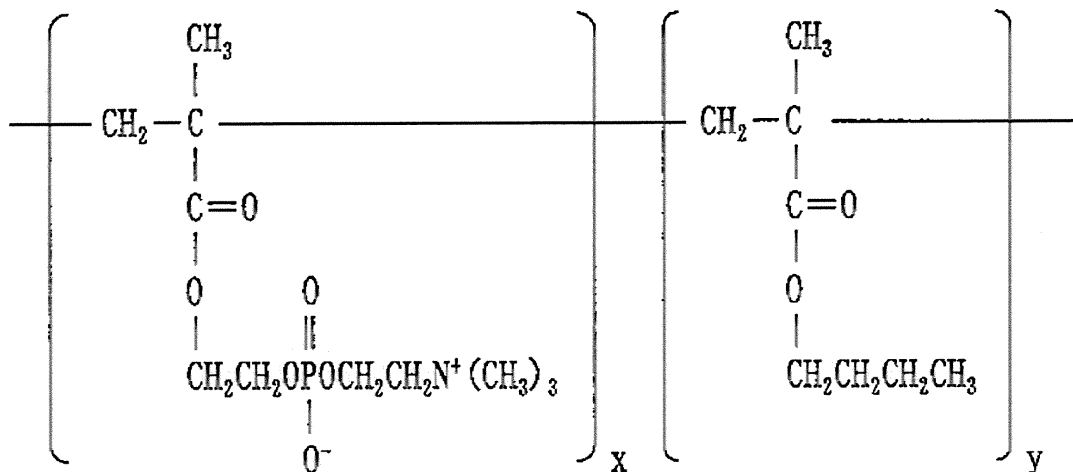
(I)

10

(R は H または  $\text{COCH}_3$  を表す。n は重合度を表す実数である。)

(B) 下記構造式 (II) を有するポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体

【化 2】



(II)

20

30

(x、y は、それぞれの構成単位の重合度を表す実数であり、 $x/y = 2/8 \sim 8/2$  である。)

(C) ジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、(ジメチコン/フェニルビニルジメチコン)クロスポリマー、(ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、(ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマー、アルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマー、セテアリルジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマーからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の非乳

40

化性架橋型シリコーン

(D) グリセリン

(E) ポリビニルアルコール

(F) ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体及び/又はN,N'-ジメチルアクリルアミド-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-N,N'-メチレンビスアクリルアミド共重合体

(G) 水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して総量が 2.5 質量% 以上の油分 (但しステアリン酸グリセリルは除く)

50

【0009】

【0010】

さらに、本発明は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して、前記成分(A)のアセチル化ヒアルロン酸の含有量が0.001~0.1質量%であり、前記成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体の含有量が0.003~0.3質量%であり、成分(C)の非乳化性架橋型シリコンの1種又は2種以上の含有量が0.5~5.0質量%であり、成分(D)のグリセリンの含有量が5.0~10.0質量%であり、成分(E)のポリビニルアルコールの含有量が0.1~1.0質量%であり、成分(F)のアクリルアミド系増粘剤の含有量が0.1~1.0質量%、成分(G)の油分の含有量が25~40質量%であることを特徴とする上記の水中油型乳化皮膚化粧品を提供するものである。

10

【0011】

また、本発明は、前記成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体の重量平均分子量が10万~100万であることを特徴とする上記の水中油型乳化皮膚化粧品を提供するものである。

【0012】

【0013】

【発明の効果】

【0014】

本発明の水中油型乳化皮膚化粧品は、肌へののび、肌なじみ、べたつき感のなさ、エモリエント感、はり感、しわ・たるみ改善等の効果に優れた効果を有している。

20

特に保湿効果に優れており、よって、エモリエント感の持続性に優れた効果を有していることは本願発明の特徴である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は実施例の試験品の塗布箇所を示す前腕の図である。

【図2】図2は機器分析による試験品の保湿効果の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を詳述する。

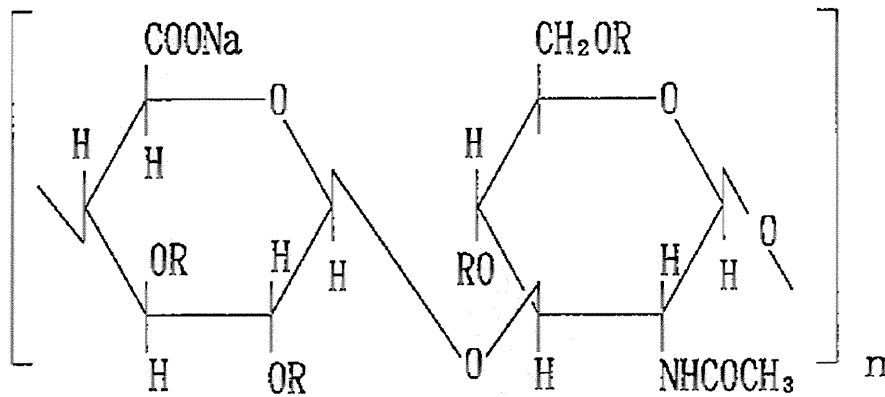
30

【0017】

「(A)構造式(I)を有するアセチル化ヒアルロン酸」

本願発明に用いるアセチル化ヒアルロン酸は下記構造式(I)を有するアセチル化ヒアルロン酸である。

【化4】



(I)

40

(RはHまたはCOCH<sub>3</sub>を表す。nは重合度を表す実数である。)

【0018】

本発明に用いるアセチル化ヒアルロン酸は低分子量のものが好ましい。アセチル化ヒアルロン酸の分子量を直接明示することは困難であるので、本発明において、低分子量とは

50

、温度 25 において、0.2 M リン酸緩衝液 (pH = 7.3) 中で測定した極限粘度の測定値を用いることにする。そして、本発明に好ましい低分子量アセチル化ヒアルロン酸における低分子量とは、極限粘度で示すと  $50 \sim 200 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であることが必要である。

極限粘度が  $50 \text{ cm}^3 / \text{g}$  未満であると、アセチル化ヒアルロン酸によるエモリエント感が得られにくくなる場合がある。また、 $200 \text{ cm}^3 / \text{g}$  を超えると、アセチル化によっても曳糸性などの好ましくない物性を十分に抑制することができない場合がある。

【0019】

また、本発明に用いるアセチル化ヒアルロン酸は、アセチル化されているアセチル基置換数を示すと、2.6 個以上 3.8 個以下であることが好ましい。

10

なお、アセチル化ヒアルロン酸には上記構造式 (I) に示す通り、繰り返し単位中 4 個のアルコール性水酸基が存在するが、これらのうち、平均何個がアセチル基で置換されたかをアセチル基置換数として定義する。

アセチル基置換数が 2.6 個未満であると、疎水性の付与が不十分となる傾向にある。また、3.6 個を超えると、親水性の低下、使用性の悪化などが生じることがある。

【0020】

なお、特開平 6 - 9707 号公報には、高アセチル化ヒアルロン酸が開示されているが、これはむしろ高分子量のアセチル化ヒアルロン酸を指向するものであり、本発明に好ましく使用される低分子量アセチル化ヒアルロン酸とは異なるものである。本発明に好ましく使用される低分子量アセチル化ヒアルロン酸は、特開平 9 - 71602 号公報により開示されている製造法による低分子量アセチル化ヒアルロン酸を使用する。

20

【0021】

成分 (A) のアセチル化ヒアルロン酸の配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して 0.001 ~ 0.1 質量% であることが好ましい。その配合量が 0.001 質量% 未満では、本発明の効果であるエモリエント感の持続に劣り、一方、0.1 質量% を超えて配合すると、肌なじみ、べたつきの点で問題が生じるものとなる場合があるからである。

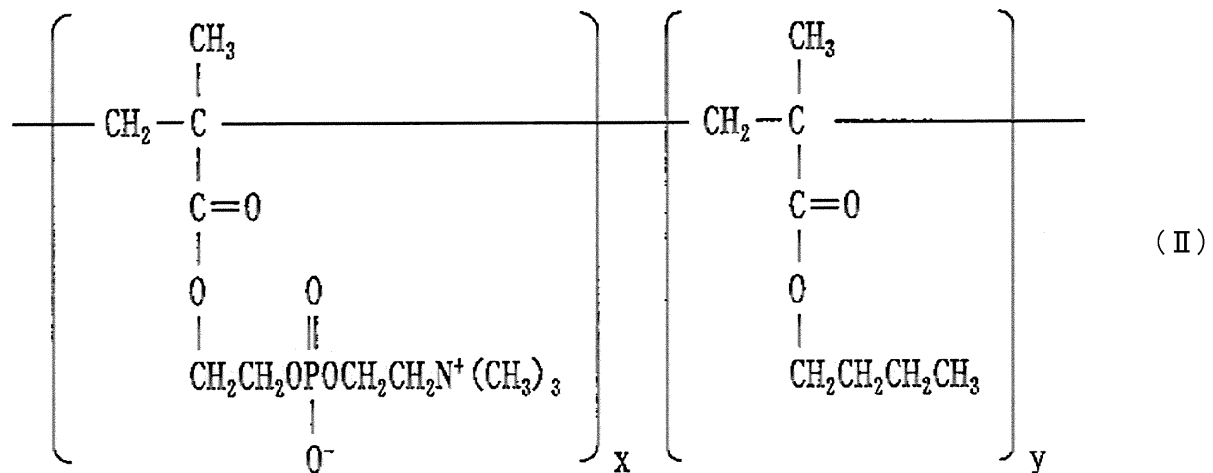
【0022】

「(B) 構造式 (II) を有するポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体」

本発明に使用する成分 (B) は、下記構造式 (II) で示されるものであり、特開平 7 - 10892 号公報に開示されている公知のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体である。本発明においては、市販品 (Lipidure - PMB : 日本油脂株式会社) を使用することが出来る。

30

【化 5】



40

(x、y は、それぞれの構成単位の重合度を表す実数であり、 $x / y = 2 / 8 \sim 8 / 2$  である。)

【0023】

50

構造式中、 $x$ 、 $y$ は、それぞれの構成単位の重合度を表し、 $x/y = 2/8 \sim 8/2$ が好ましい。 $x/y = 2/8$ 未満であると、本願の効果であるエモリエント感の持続に劣り、一方、 $x/y = 8/2$ を超えると、本願発明の水中油型乳化皮膚化粧品にべたつきを生じるようになるからである。

また、前記成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体の重量平均分子量は10万~100万であることが好ましく、さらに好ましくは60万~70万である。

本発明において重量平均分子量とはGPCにおけるポリスチレン換算の値である。

#### 【0024】

本願に使用する成分(B)のポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンの配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して、0.003~0.3質量%が好ましい。0.03質量%未満では、本願の効果であるエモリエント感の持続に劣り、0.3質量%を超えると、本願発明の水中油型乳化皮膚化粧品にべたつきを生じるようになる場合があるからである。

10

#### 【0025】

「(C)非乳化性架橋型シリコーンの1種又は2種以上」

本発明に用いる非乳化性架橋型シリコーンは、シリコーン鎖の一部を架橋した架橋型シリコーンで、それ自体油と水を乳化する機能を持たないものである。非乳化性であることは、水及び油と共に架橋型シリコーンを配合した組成物を、ホモミキサー等を用いて高速攪拌した時に、乳化しないか、乳化した場合でも、乳化粒子径が50 $\mu$ m以上で大きく、乳化物をしばらく放置させた時に乳化状態が保たれないことで確認できる。

20

#### 【0026】

成分(C)の非乳化性架橋型シリコーンは、ジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、(ジメチコン/フェニルビニルジメチコン)クロスポリマー、(ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、(ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマー、アルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマー、セテアリルジメチコンクロスポリマー、(ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマーからなる群から選択される1種又は2種以上であることが好ましい。

なお、(ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマーはポリシリコーン-11と称されることもある。

30

#### 【0027】

非乳化性架橋型シリコーンの配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して0.1~5.0質量%であることが好ましい。その配合量が0.1質量%未満では本発明の十分な効果が得られにくく、5.0質量%を超えて配合しても効果の増強はみられず、かえってべたつきを生じるようになってくる場合がある。

#### 【0028】

本発明の水中油型乳化皮膚化粧料を調製する際には、上記非乳化性架橋型シリコーンを液状油分で膨潤された膨潤物(ゲル組成物)で配合することが好ましい。これにより、優れた効果を有する水中油型乳化皮膚化粧料を安定に調製することができる。

40

#### 【0029】

この場合の液状油分としては、特に、常温で低粘度、例えば、100mPa $\cdot$ s以下の液状油分が好ましい。好ましい粘度範囲は、1~100mPa $\cdot$ sであり、たとえば、シクロメチコン、メチルトリメチコンなどを用いることができる。

#### 【0030】

好ましい配合形態である非乳化性架橋型シリコーンの液状油分膨潤物において、非乳化性架橋型シリコーンと液状油分の混合の比率は、質量比で、非乳化性架橋型シリコーン：液状油分=5~40：95~60が好適である。この質量比の範囲において、本発明の水中油型乳化皮膚化粧料に非乳化性架橋型シリコーンを配合する際の好適な膨潤物となる。

#### 【0031】

50

上記非乳化性架橋型シリコーン液状油分の膨潤物は、市販されているので、その市販品を用いることが可能であり、市販品の例としては、以下のようなものが挙げられる。

(1) 表示名称がジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、DC9040 (ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12%)、DC9041 (ジメチコンクロスポリマー、ジメチコン5 mPa・sの混合物で架橋物は16%)、DC9045 (ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12.5%) (以上、東レ・ダウコーニングシリコーン株式会社製) 等が挙げられる。

【0032】

(2) 表示名称が(ジメチコン/ビニルジメチコンクロス)ポリマー(或いはポリシリコーン-11)と称されるものの膨潤物として、KSG-15 ((ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、シクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約5%)、KSG-16 ((ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、ジメチコン6 mPa・sの混合物で架橋物は約25%)、KSG-1610 ((ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、メチルトリメチコンの混合物で架橋物は約17.5%) (以上、信越化学工業株式会社製)、GRANSIL GCM (ポリシリコーン-11とオクタメチルシクロテトラシロキサンの混合物で架橋物は約6%)、GRANSIL GCM-5 (ポリシリコーン-11とデカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約6%)、GRANSIL IDS (ポリシリコーン-11とイソデカンの混合物で架橋物は約7%)、GRANSIL DMG-6 (ポリシリコーン-11とジメチコン6 mPa・sの混合物で架橋物は約18%)、GRANSIL DMG-20 (ポリシリコーン-11とジメチコン20 mPa・sの混合物で架橋物は約25%)、GRANSIL DMG-50 (ポリシリコーン-11とジメチコン50 mPa・sの混合物で架橋物は約26%)、GRANSIL PM (ポリシリコーン-11とフェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約20%)、GRANSIL ININ (ポリシリコーン-11とイソノナン酸イソノニルの混合物で架橋物は約15%) (以上、GRANT社製) 等が挙げられる。

【0033】

(3) 表示名称が(ジメチコン/フェニルビニルジメチコン)クロスポリマーと称されるものの膨潤物として、KSG-18 ((ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、フェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約15%) (信越化学工業株式会社製) が挙げられる。

【0034】

(4) 表示名称が(ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマーと称されるものの膨潤物として、KSG-41 ((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、流動パラフィンの混合物で架橋物は約30%)、KSG-42 ((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、軽質イソパラフィンの混合物で架橋物は約25%)、KSG-43 ((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリルの混合物で架橋物は約30%)、KSG-44 ((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、スクワランの混合物で架橋物は約5%) (以上、信越化学工業株式会社製) 等が挙げられる。

【0035】

(5) 表示名称が(ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマーと称されるものの膨潤物として、KSG-042Z ((ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマー、イソドデカンの混合物で架橋物は約20%)、KSG-045Z ((ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビス-ビニルジメチコン)クロスポリマー、シクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約20%) (以上、信越化学工業株式会社製) が挙げられる。

【0036】

(6) 表示名称がアルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマーと称されるも

10

20

30

40

50



の膨潤物として、VELVESIL 125 (アルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマー、シクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約12.5%)、VELVESIL 034 (アルキル(C30-45)セテアリルジメチコンクロスポリマー、カプリリルメチコンの混合物で架橋物は約16%) (以上、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)が挙げられる。

【0037】

(7) 表示名称がセテアリルジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、VELVESIL DM (セテアリルジメチコンクロスポリマー、ジメチコンの混合物で架橋物は約17%) (以上、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)が挙げられる。

10

【0038】

(8) 表示名称が(ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマーと称されるものの膨潤物として、EL-8050ID Silicone Organic Elastomer Blend ((ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマー、イソドデカンの混合物で架橋物は15%)、EL-8050ID Silicone Organic Elastomer Blend ((ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20)クロスポリマー、ネオペンタン酸イソデシルの混合物で架橋物は12%)等が挙げられる。

【0039】

本願発明において、前記膨潤物は、非乳化性架橋型シリコンの質量%が、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して、0.5~5.0質量%の範囲内となるように用いられる。0.5質量%未満では、本願発明の効果が得られない。一方で、5.0質量%を超えて配合すると、べたつきを生じるようになるからである。

20

【0040】

「(D)グリセリン」

本発明に用いる成分(D)のグリセリンは、通常、皮膚化粧品に用いられるものを用いることができる。その配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して5.0~10.0質量%であることが好ましい。

【0041】

「(E)ポリビニルアルコール」

本発明に用いる成分(E)のポリビニルアルコールは、通常、皮膚化粧品に用いられるものを用いることができる。その配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して0.1~1.0質量%であることが好ましい。

30

【0042】

「(F)アクリルアミド系増粘剤」

本発明に用いる成分(F)アクリルアミド系増粘剤は、ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体及び/又はN,N'-ジメチルアクリルアミド-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-N,N'-メチレンビスアクリルアミド共重合体であることが好ましい。

アクリルアミド系増粘剤以外の増粘剤(例えば、キサントガム等)を用いると、本発明の効果が十分に発揮されない(実施例3と比較例4を参照)。この点からも、本願の構成は当業者に容易想到とされる発明ではない

40

(F)アクリルアミド系増粘剤の配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して0.1~1.0質量%であることが好ましい。

【0043】

本発明の水中油型乳化皮膚化粧品には、上記必須成分の他に、水中油型乳化皮膚化粧料を製造するために必要な界面活性剤(乳化剤)、油分、水を配合する。以下に説明する。

【0044】

「界面活性剤(乳化剤)」

製品に応じて任意の界面活性剤を配合する。

50

例えば、セッケン用素地、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等の脂肪酸セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、POEラウリル硫酸トリエタノールアミン、POEラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、ラウロイルサルコシナトリウム等の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、POEステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩、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、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の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、カゼイン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、塩化ラウ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、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、POEアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、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ニ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類、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モノオレエート、POEジステアレート、POEモノジオレエート等のPOE脂肪酸エステル類、POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、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ヒマシ油、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ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、POEソルビットミツロウ等のPOEミツロウ・ラノリン誘導体、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、POEアルキルアミン、ショ糖脂肪酸エステル、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。

本発明に特に好ましい界面活性剤としては、POEアルキルエーテル類、POE脂肪酸エステル類の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

界面活性剤の配合量はその種類によって適宜決定されるが、好ましくは、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して0.5～3.0質量%である。

## 【 0 0 4 6 】

「(G)水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して総量が25質量%以上の油分」

製品に応じて任意の油分が配合される。例えば、アボカド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、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、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、月見草油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、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

10

パルミチン酸グリセリン等の液体油脂；  
カカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、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、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ホホバロウ、硬質ラノリン、ポリオキシエチレン（以下、POEという。）ラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル等のロウ類；

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；

20

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、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアレン酸イソセチル、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、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリン酸、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

30

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、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、アセトグリセライド、パルミチン酸-2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソプロピル、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；

40

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（パチルアルコール）、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若しく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；

パーフルオロヘキサン、トリパーフルオロ-n-ブチルアミン等のパーフルオロカーボンないしパーフルオロポリエーテル等を挙げることができる。

本発明に特に好ましい油分としては、高級アルコール、エステル油、シリコーン油が挙

50

げられる。

【0047】

油分の種類及び配合量は、乳液やクリーム等の製品の種類によって適宜決定されるが、その配合量は、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対し総量で25.0質量%以上である。好ましくは水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して25.0～40.0質量%である。

油分の総量が25質量%以上であると、エモリエント感、はり感、しわ・たるみ改善効果に優れるが、25質量%未満であると、これらの効果が十分に発揮されない(「表1」の実施例1と、成分(G)油分25質量%未満の効果を参照)。

【0048】

「水」

水はイオン交換水や精製水が好ましく使用される。その配合量は製品の種類によって適宜決定されるが、好ましくは、水中油型乳化皮膚化粧品全量に対して40.0～80.0質量%である。

【0049】

本発明の水中油型乳化皮膚化粧品には上記必須成分の他に、通常化粧品や医薬品等の皮膚外用剤に用いられる成分、例えば、粉末、色材、アルコール、キレート剤、シリコン類、酸化防止剤(抗酸化剤)、紫外線吸収剤、保湿剤、香料、各種薬効成分、防腐剤、中和剤、pH調整剤等必要に応じて適宜配合して、常法により製造することができる。以下に具体的な任意配合成分を挙げるが、これらの成分は、所望する製品形態に応じた処方に従い、適宜組み合わせることで配合することが可能である。

【0050】

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事ができる。

【0051】

また、アルコールとしては、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事ができる。

【0052】

また、キレート剤としては、例えば、シトラマル酸、アガル酸、グリセリン酸、シキミ酸、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、ならびにこれらの類似体なら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事ができる。

【0053】

また、紫外線吸収剤としては、例えば、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤；アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤；サリチル酸オクチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤；パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、パラメトキシケイ皮酸オクチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤；ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸等を挙げる事ができる。

【0054】

また、保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール(以下、PEGという。)、

10

20

30

40

50

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、ブドウ糖、果糖、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、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。

【0055】

また、薬効成分としては、例えば、ビタミンA油、レチノール、パルミチン酸レチノール、塩酸ピリドキシン、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド、ニコチン酸d1-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D<sub>2</sub>、d1-トコフェロール、パントテン酸、ピ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；アルブチン、4-メトキシサリチル酸、トラネキサム酸、エチルビタミンC、アスコルビン酸リン酸マグネシウム等の美白剤、エストラジオール等のホルモン類；酸化亜鉛、タンニン酸等の収斂剤；L-メントール、カンフル等の清涼剤；その他塩化リゾチーム、塩酸ピリドキシン、イオウ等を配合することができる。さらに多様な薬効を示す各種抽出物を配合することができる。すなわちドクダミエキス、オウバクエキス、カンゾウエキス、シャクヤクエキス、ポタンピエキス、ヘチマエキス、ユキノシタエキス、ユーカリエキス、チョウジエキス、マロニエエキス、ヤグルマギクエキス、海藻エキス、タイムエキス等を挙げることができる。

10

【0056】

また、防腐剤としては、例えば、安息香酸、サリチル酸、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、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、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。

20

【0057】

また、その他の任意配合成分として、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、水酸化カルシウム、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、トコフェロール、カロチノイド等の抗酸化剤を本発明の製剤に配合することができる。

【実施例】

30

【0058】

以下、具体例を挙げて、さらに本願発明を説明する。本願発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例での配合量は質量%である。

【0059】

「表1」又は「表2」に示す処方の水中油型乳化皮膚化粧品（クリーム）を常法により調整し、女性パネル10名によって、以下の評価試験を行った。

【0060】

「機器分析による長時間の保湿効果」

「表1」に示す水中油型乳化皮膚化粧品の製品サンプル（クリーム）について、機器分析による保湿効果を測定した。

40

保湿効果の測定には、株式会社インテグラル社製 水分計 Corneometer CM825を用いて、図1に示す前腕内側部を測定部位として、1サンプルあたり9cm<sup>2</sup>の塗布部に9μl塗布した。無塗布、本願発明品「実施例1」、成分(A)抜去品、成分(B)抜去品、成分(C)抜去品、成分(D)抜去品の合計6サンプルを、それぞれ順番に図1の前腕のL1~L3、R1~R3の部位に塗布した。そして、塗布60分後、120分後、360分後、720分後に、保湿効果としてそれぞれの保湿上昇値（水分量）を測定した。図2にそれぞれのサンプルの保湿上昇値を示す。

図2の結果より、本発明品の水中油型乳化皮膚化粧品は長時間の保湿効果に極めて優れていることが分かる。

したがって、本発明の水中油型乳化皮膚化粧品は、特にエモリエント感の持続性に優れ

50

た効果を有していることが機器分析の結果からも理解される。

【0061】

「使用性の評価」

さらに、「表1」及び「表2」の水中油型乳化皮膚化粧料（クリーム）について、後述する各方法により、肌へののび、肌へのなじみ、べたつきのなさ、塗布直後のエモリエント感、塗布12時間後のエモリエント感、塗布直後のはり感、連用1ヶ月間後のはり感、塗布直後のしわ・たるみ改善効果、連用1ヶ月間後のしわ・たるみ改善効果を評価した。評価結果を「表1」及び「表2」に示す。

【0062】

「肌へののび」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、肌へののびについて、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- ：10名全員が、のびが軽く、なめらかであると判定した。
- ：7～9名が、のびが軽く、なめらかであると判定した。
- ：3～6名が、のびが軽く、なめらかであると判定した。
- ×：0～2名が、のびが軽く、なめらかであると判定した。

【0063】

「肌へのなじみ」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、肌へのなじみについて、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- ：10名全員が、肌へのなじみがあると判定した。
- ：7～9名が、肌へのなじみがあると判定した。
- ：3～6名が、肌へのなじみがあると判定した。
- ×：0～2名が、肌へのなじみがあると判定した。

【0064】

「べたつき」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、べたつきについて、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- ：10名全員が、べたつきがなく、しっとりしたと判定した。
- ：7～9名が、べたつきがなく、しっとりしたと判定した。
- ：3～6名が、べたつきがなく、しっとりしたと判定した。
- ×：0～2名が、べたつきがなく、しっとりしたと判定した。

【0065】

「塗布直後および塗布12時間後のエモリエント感」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、塗布直後および塗布12時間後に、エモリエント感について、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- ：10名全員が、エモリエント感があると判定した。
- ：7～9名が、エモリエント感があると判定した。
- ：3～6名が、エモリエント感があると判定した。
- ×：0～2名が、エモリエント感があると判定した。

【0066】

「塗布直後および連用1ヶ月間後のはり感」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、塗布直後および連用1ヶ月間後に、はり感について、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- ：10名全員が、はり感があると判定した。

10

20

30

40

50

- : 7 ~ 9 名が、はり感があると判定した。
- : 3 ~ 6 名が、はり感があると判定した。
- × : 0 ~ 2 名が、はり感があると判定した。

## 【 0 0 6 7 】

「塗布直後および連用 1 ヶ月後のしわ・たるみ改善効果」

女性専門パネル（10名）による実使用試験を行い、塗布直後および連用 1 ヶ月間後に、しわ・たるみ改善効果について、それぞれ下記の評価基準により評価してもらった。

（評価基準）

- : 10 名全員が、しわ・たるみ改善効果があると判定した。
- : 7 ~ 9 名が、しわ・たるみ改善効果があると判定した。
- : 3 ~ 6 名が、しわ・たるみ改善効果があると判定した。
- × : 0 ~ 2 名が、しわ・たるみ改善効果があると判定した。

## 【 0 0 6 8 】

[ 試験処方 ]

【表 1】

成分名	本願 発明品 実施例 1	成分 (A) 除去品	成分 (B) 除去品	成分 (C) 除去品	成分 (D) 除去品	成分 (E) 除去品	成分 (G) ) 油分 25質量% 未満
(1) イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(2) 1, 3-ブチレングリコール	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(3) フェノキシエタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(4) 成分(A) アセチル化ヒアルロン酸 *1)	0.005	—	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
(5) ポリオキシエチレン(20)ベヘニルエーテル	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
(6) 成分(G)油分 ワセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1
(7) 成分(G)油分 パーム硬化油	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.75
(8) 成分(G)油分 ミリスチン酸ミリスチル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(9) 成分(G)油分 ベヘニルアルコール	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
(10) 成分(G)油分 ステアリルアルコール	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
(11) 成分(G)油分 トリオクタノイン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	10.0
(12) 成分(G)油分 ピパリン酸イソデシル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1
(13) 成分(G)油分 ジメチコン(6mPa・s)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.5
(14) 成分(G) ジメチコンクロスポリマー/ジメチコン混合物 *2)	8.0 (実分 1.28)	8.0 (実分 1.28)	8.0 (実分 1.28)	—	8.0 (実分 1.28)	8.0 (実分 1.28)	8.0 (実分 1.28)
(15) 成分(E) ポリビニルアルコール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3
(16) 成分(D) グリセリン	7.0	7.0	7.0	7.0	—	7.0	7.0
(17) ジブピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(18) 成分(F) N、N'-ジメチルアクリルアミド-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-N、N'-メチレンビスアクリルアミド共重合 *3)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(19) 成分(B) ポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導体 *4)	2.0 (実分 0.1)	2.0 (実分 0.1)	—	2.0 (実分 0.1)	2.0 (実分 0.1)	2.0 (実分 0.1)	2.0 (実分 0.1)
肌へののび	◎	△	△	○	◎	◎	◎
肌へのなじみ	◎	○	△	○	○	◎	○
べたつきのなさ	◎	○	×	×	◎	◎	◎
塗布直後のエモリエント感	◎	○	○	○	×	○	△
塗布12時間後エモリエント感	◎	△	○	△	×	○	△
塗布直後のはり感	◎	△	△	×	△	×	△
連用1ヶ月間後のはり感	◎	△	△	○	△	×	△
塗布直後のしわ・たるみ改善効果	◎	△	△	×	×	×	△
連用1ヶ月間後のしわ・たるみ改善効果	◎	○	△	○	×	×	△

\* 1 : 極限粘度 :  $100 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、アセチル基置換数が 3.2 個のアセチル化ヒアルロン酸

\* 2 : 商品名 : 9041 Silicone Elastomer Blend, 東レ・ダウコーニング株式会社製

10

20

30

40

50



(非乳化性架橋型シリコーン含有量16%、溶媒ジメチコン5 mPa・sの膨潤物)

\* 3 : N , N ' - ジメチルアクリルアミド - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム - N , N ' - メチレンビスアクリルアミド共重合体

商品名 SUポリマーG1 東邦化学工業製

\* 4 : 商品名 : LIPIDURE-PMB (分子量60万,  $x / y = 8 / 2$ )、日油株式会社製、本発明の成分(B)の含有量 : 5質量%

【0069】

次に、さらに実施例と比較例により本発明の効果を実証する。

[試験処方]

【表 2】

成分名	実施例			比較例			
	2	3	4	1	2	3	4
(1) イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(2) 1, 3-ブチレングリコール	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(3) フェノキシエタノール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(4) 成分(A) アセチル化ヒアルロン酸 *5)	0.001	0.05	0.1	0.05	—	0.1	0.05
(5) 成分(A)の比較品 ヒアルロン酸 *6)	—	—	—	—	0.1	—	—
(6) 自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(7) モノステアリン酸ポリエチレングリコール (ポリオキシエチレン40モル付加物)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(8) トリステアリン酸ソルビタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(9) 成分(G)油分 マイクロクリスタリンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(10) 成分(G)油分 セタノール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(11) 成分(G)油分 ベヘニルアルコール	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
(12) 成分(G)油分 ステアリルアルコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(13) 成分(G)油分 トリカプリル酸グリセリル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(14) 成分(G)油分 イソドデカン	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(15) 成分(G)油分 ジメチコン(2mPa·s)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(16) 成分(C) (ジメチコン/ビニルジメチコン) クロスポリマー/ジメチコン混合物 *7)	2.0 (実分 0.5)	10.0 (実分 2.5)	20.0 (実分 5.0)	—	10.0 (実分 2.5)	—	10.0 (実分 2.5)
(17) ポリビニルアルコール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(18) 成分(C)の比較品 (アクリル酸アルキル/ジメチコン) コポリマー *8)	—	—	—	10.0 (実分 3.0)	—	10.0 (実分 3.0)	—
(19) 成分(D) グリセリン	5.0	7.5	10.0	7.5	7.5	7.5	7.5
(20) ジプロピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(21) 成分(F) ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 *9)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
(22) 成分F (増粘剤)の比較品 キサントタンガム	—	—	—	—	—	—	0.3
(23) 成分(B) ポリメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン誘導體 *10)	0.06 (実分 0.003)	3.0 (実分 0.15)	6.0 (実分 0.3)	—	—	3.0	3.0 (実分 0.15)
(24) 成分(B)の比較品 水添レシチン *11)	—	—	—	1.0	1.0	—	—
肌へののび	◎	◎	○	△	○	△	△
肌へのなじみ	◎	◎	○	×	△	○	△
べたつきのなさ	◎	◎	○	×	△	×	△
塗布直後のエモリエント感	○	◎	◎	○	○	○	○
塗布12時間後エモリエント感	○	◎	◎	△	△	×	○
塗布直後のはり感	○	◎	◎	△	△	△	△
連用1ヶ月間後のはり感	○	◎	◎	△	○	△	△
塗布直後のしわ・たるみ改善効果	○	○	◎	△	△	×	△
連用1ヶ月間後のしわ・たるみ改善効果	○	◎	◎	△	○	×	△

\* 5 : 極限粘度 :  $160 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、アセチル基置換数 : 2.8 個のアセチル化ヒアルロン酸

\* 6 : 分子量 90 万のヒアルロン酸ナトリウム

\* 7 : 商品名 : KSG-16、信越化学工業株式会社製

非乳化性架橋型シリコーン含有量 25%、溶媒ジメチコン 6 mPa·s の膨潤物

\* 8 : 商品名 : KP-545、信越化学工業株式会社製

ポリマー分含有量 : 30%、溶媒シクロペンタシロキサン

10

20

30

40

50

\* 9 : 商品名 : Aristoflex AVC、クラリアントジャパン株式会社製

\* 10 : 商品名 : LIPIDURE-PMB (Ph) (分子量 60 万,  $x/y = 8/2$ ), 日油株式会社製  
本発明の成分 (B) の含有量 : 5 %

\* 11 : 商品名 : COATSOME NC-21, 日油株式会社製

【0070】

上記「表1」及び「表2」の結果から、本願発明の実施例1~4は、肌へののび、肌へのなじみ、べたつきのなさ、塗布直後のエモリエント感、塗布12時間後のエモリエント感、はり感に優れることがわかる。

これに対して、本願発明の必須成分である成分(A)~(G)のいずれかを欠いた「表1」の抜去品及び「表2」の比較例1~4は、上記の効果のいずれかを欠いたものとなることが明らかである。

【0071】

本発明に関しさらに実施例を下記に示す。実施例5~9の水中油型皮膚化粧料は、いずれも本発明の効果に優れた水中油型乳化皮膚化粧料である。

【0072】

[実施例5] 美白&エモリエントクリーム(O/W型)

成分	配合量(質量%)	
(1) ステアリルアルコール	2.0	
(2) ベヘニルアルコール	1.0	
(3) 水添ポリイソブテン	6.0	20
(4) ジメチコン(1.5 mPa·s)	7.0	
(5) スクワラン	7.0	
(6) ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	2.0	
(7) 1,3-ブチレングリコール	5.0	
(8) 成分(D) グリセリン	10.0	
(9) ジプロピレングリコール	3.0	
(10) 成分(A) アセチル化ヒアルロン酸	0.0005	
極限粘度: $200 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、アセチル基置換数: 2.6個		
(11) 成分(C) ジメチコンクロスポリマー/ジメチコン混合物	25.0	30
(架橋型シリコーン分: 3.0%)		
商品名: 9045 Silicone Elastomer Blend [非乳化性架橋型シリコーン含有量12%]、東レ・ダウコーニング株式会社製		
(12) 成分(B) ポリメタクリロイルエチルホスホリルコリン誘導體 [成分(B)含有量0.05%]	0.1	
商品名: LIPIDURE-PMB (BG) [成分(B)含有量5%]、日油株式会社製		
(13) ポリエチレングリコール1500	1.0	
(14) モノヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレン(20) ソルピタン	3.0	40
商品名: NIKKOL TL-10V、日光ケミカルズ株式会社製		
(15) モノステアリン酸グリセリル	2.0	
(16) エチルパラベン	0.1	
(17) ブチルパラベン	0.1	
(18) トコフェロール	0.1	
(19) アスコルビン酸グルコシド	2.0	
(20) 香料	適量	
(21) イオン交換水	残余	
(22) 水酸化ナトリウム	適量	
(23) 成分(F) ビニルピロリドン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体	0.5	50

商品名：ARISTOFLEX AVS，クラリアントジャパン株式会社製

(24)成分(E)ポリビニルアルコール 0.8

<製法>

(21)に(7)、(8)、(9)、(10)、(12)、(13)、(16)~(19)、(22)、(23)、(24)を加え、70 に加熱膨潤した。次いで、(1)~(6)、(11)、(14)、(15)、(20)の油相を70 に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、脱気、冷却、濾過を行い、目的の美白&エモリエントクリーム(O/W型)を得た。

【0073】

[実施例6]乳液

10

成分 配合量(質量%)

(1)ジメチコン(5mPa・s) 10.0

(2)成分(C)ポリシリコーン-11/デカメチルシクロペンタシロキサン混合物[成分(C)の含有量0.6%] 10.0

商品名：GRANCIL GCM-5[非乳化性架橋型シリコーン含有量6%]、GRANT社製

(3)スクワラン 5.0

(4)オレフィンオリゴマー 6.0

(5)イソノナン酸イソトリデシル 5.0

(6)ステアリン酸PEG-20 0.3

20

商品名：EMALEX 820，日本エマルジョン株式会社製

(7)セスキステアリン酸ソルビタン 0.1

商品名：NIKKOL SS-15V，日光ケミカルズ株式会社製

(8)モノステアリン酸グリセリル(自己乳化型) 0.3

商品名：NIKKOL MGS-ASEV，日光ケミカルズ株式会社製

(9)香料 適量

(10)ジプロピレングリコール 1.0

(11)1,3-ブチレングリコール 4.0

(12)成分(D)グリセリン 6.0

(13)カルボキシビニルポリマー 0.1

30

(14)アルキル変性カルボキシビニルポリマー 0.05

(15)水酸化カリウム 適量

(16)成分(A)アセチル化ヒアルロン酸 0.01

極限粘度：120cm<sup>3</sup>/g、アセチル基置換数：3.0個

(17)成分(B)ポリメタクリロイルエチルホスホリルコリン誘導体[成分(B)含有量0.005%] 0.1

商品名：LIPIDURE-PMB(Ph)[成分(B)含有量5%]、日油株式会社製

(18)スギナエキス 0.1

(19)ハマメリスエキス 0.1

40

(20)エタノール 5.0

(21)フェノキシエタノール 0.3

(22)イオン交換水 残余

(23)成分(E)ポリビニルアルコール 0.6

(24)成分(F)(アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/ビニルピロリドン)コポリマー 0.5

<製法>

(10)~(24)を60 で均一に溶解する(水相)。次いで、(1)、(3)~(9)を60 で均一に溶解し、先の水相に添加して、ホモミキサーで60 で乳化する。さらに、この乳化物に(2)を添加して、ディスパーで均一分散する。脱気、冷却、濾

50

過を行い、目的の乳液を得た。

【 0 0 7 4 】

[ 実施例 7 ] エモリエントクリーム ( O / W 型 )

成分	配合量 ( 質量 % )	
( 1 ) ベヘニルアルコール	0 . 1	
( 2 ) パチルアルコール	0 . 5	
( 3 ) 水添ポリイソブテン	5 . 0	
( 4 ) 流動パラフィン	5 . 0	
( 5 ) エチルヘキサン酸セチル	6 . 0	
( 6 ) デカメチルシクロペンタシロキサン	1 0 . 0	10
( 7 ) 成分 ( C ) ( ジメチコン / フェニルビニルジメチコン ) クロスポリマー / ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン混合物 ( 非乳化性架橋型シリコーン 2 . 2 5 % )	1 5 . 0	
商品名 : KSG-18A [ 非乳化性架橋型シリコーン含有量 1 5 % ]、 信越化学工業株式会社製		
( 8 ) 香料	適量	
( 9 ) 成分 ( A ) アセチル化ヒアルロン酸 極限粘度 : 9 0 c m 3 / g、アセチル基置換数 : 3 . 4 個	0 . 1	
( 1 0 ) ポリエチレングリコール 2 0 0 0 0	1 . 0	
( 1 1 ) エチルパラベン	0 . 1	20
( 1 2 ) プチルパラベン	0 . 1	
( 1 3 ) トコフェロール	0 . 1	
( 1 4 ) 成分 ( F ) ( ジメチルアクリルアミド / 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体	0 . 2	
商品名 : SU-Polymer G-1、東邦化学株式会社製		
( 1 5 ) 成分 ( B ) ポリメタクリロイルエチルホスホリルコリン誘導体 [ 成分 ( B ) 含有量 0 . 1 % ]	2 . 0	
商品名 : LIPIDURE-PMB ( Ph ) [ 成分 ( B ) 含有量 5 % ]、 日油株式会社製		
( 1 6 ) サンザシエキス	0 . 1	30
( 1 7 ) フトモモ葉エキス	0 . 1	
( 1 8 ) アロエエキス	0 . 1	
( 1 9 ) ワレモコウエキス	0 . 1	
( 2 0 ) チョウジエキス	0 . 1	
( 2 1 ) ジュウヤクエキス	0 . 1	
( 2 2 ) アルテア根エキス	0 . 1	
( 2 3 ) ムラサキ根エキス	0 . 1	
( 2 4 ) 1 , 3 - ブチレングリコール	3 . 0	
( 2 5 ) 成分 ( D ) グリセリン	6 . 0	
( 2 6 ) イオン交換水	残余	40
( 2 7 ) 水酸化カリウム	適量	
( 2 8 ) 成分 ( E ) ポリビニルアルコール	0 . 8	

< 製法 >

( 2 5 ) に、( 9 ) ~ ( 2 4 )、( 2 6 )、( 2 8 ) を加え、7 0 に加熱調製した。次いで、( 1 ) ~ ( 6 )、( 8 ) の油相を 7 0 に調製した。これを水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした。さらに、( 7 ) を添加して、ディスパーで均一分散する。脱気、冷却、濾過を行い、目的のエモリエントクリーム ( O / W 型 ) を得た。

【 0 0 7 5 】

[ 実施例 8 ] 美白 & エモリエントクリーム ( O / W 型 )

成分	配合量 ( 質量 % )	50
----	--------------	----

( 1 )	パルミチン酸	2 . 0	
( 2 )	セチルアルコール	1 . 5	
( 3 )	ワセリン	4 . 0	
( 4 )	スクワラン	13 . 0	
( 5 )	トリエチルヘキサノイン	8 . 0	
( 6 )	オレイン酸ソルビタン	2 . 0	
	商品名 : EMALEX SPO-100、日本エマルジョン株式会社製		
( 7 )	香料	0 . 1	
( 8 )	成分 ( C ) ( ビニルジメチコン / ラウリルジメチコン )		
	クロスポリマー / イソドデカン混合物	10 . 0	10
	[ 成分 ( C ) 含有量 2 . 5 % ]		
	商品名 : K S G - 4 2 [ 非乳化性架橋型シリコーン含有量 2 5 % ]、 信越化学工業社製		
( 9 )	トラネキサム酸	1 . 0	
( 10 )	成分 ( F ) ( アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム / ビニルピロリドン ) コポリマー	0 . 4	
( 11 )	メチルパラベン	0 . 1	
( 12 )	フェノキシエタノール	0 . 1	
( 13 )	成分 ( A ) アセチル化ヒアルロン酸	0 . 08	
	極限粘度 : $110 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、アセチル基置換数 : 3 . 1 個		20
( 14 )	成分 ( B ) ポリメタクリロイルエチルホスホリルコリン誘導体		
	[ 成分 ( B ) 含有量 0 . 3 % ]	6 . 0	
	商品名 : LIPIDURE-PMB ( Ph ) [ 成分 ( B ) 含有量 5 % ]、 日油株式会社製		
( 15 )	成分 ( D ) グリセリン	8 . 0	
( 16 )	オトギリソウエキス	0 . 1	
( 17 )	メリロートエキス	0 . 1	
( 18 )	イオン交換水	残余	
( 19 )	成分 ( E ) ポリビニルアルコール	0 . 4	

## &lt; 製法 &gt;

( 18 ) に、( 9 ) ~ ( 17 )、( 19 ) を加え、70 に加熱調製した。次いで、( 1 ) ~ ( 7 ) の油相を70 に調製した。この油相を先に調製した水相に加え、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、( 8 ) を添加して、ディスパーで均一に分散した。脱気、冷却、濾過を行い、目的の抗老化・美白効果のある美白&エモリエントクリーム ( O / W 型 ) を得た。

## 【 0 0 7 6 】

## [ 実施例 9 ] ジェル状美容液

成分	配合量 ( 質量 % )	
( 1 ) 成分 ( F ) ポリアクリル酸ナトリウム / 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸共重合体	2 . 0	40
商品名 : SIMLUGEL EG、SEPIC社製		
( 2 ) 成分 ( C ) ( ジメチコン / ビニルジメチコン ) クロスポリマー / ジメチコン混合物 [ 成分 ( C ) 含有量 0 . 7 5 % ]	3 . 0	
商品名 : KSG-16 [ 非乳化性架橋型シリコーン含有量 2 5 % ]、 信越化学工業社製		
( 3 ) ジメチコン 5 m P a · s	20 . 0	
( 4 ) ピバリン酸イソデシル	5 . 0	
( 5 ) ポリオキシエチレン ( 20 モル ) ベヘニルエーテル	0 . 5	
商品名 : NIKKOL BB-20、日光ケミカルズ株式会社製		
( 6 ) エタノール	5 . 0	50

( 7 ) フェノキシエタノール	0 . 1
( 8 ) 香料	0 . 1
( 9 ) イオン交換水	残余
( 1 0 ) 成分 ( D ) グリセリン	5 . 0
( 1 1 ) 1 , 3 - ブチレングリコール	3 . 0
( 1 2 ) 成分 ( A ) アセチル化ヒアルロン酸	0 . 0 7
極限粘度 : 1 7 0 c m <sup>3</sup> / g 、 アセチル基置換数 : 3 . 0 個	
( 1 3 ) ビャクレンカエキス	0 . 1
( 1 4 ) トウキ根エキス	0 . 1
( 1 5 ) ショウキョウエキス	0 . 1
( 1 6 ) ポタンエキス	0 . 1
( 1 7 ) 成分 ( B ) ポリメタクリロイルエチルホスホリルコリン誘導体 [ 成分 ( B ) 含有量 0 . 2 5 % ]	5 . 0
商品名 : LIPIDURE-PMB ( Ph ) [ 成分 ( B ) 含有量 5 % ] 、 日油株式会社製	
( 1 8 ) 水酸化カリウム	適量
( 1 9 ) 成分 ( E ) ポリビニルアルコール	0 . 2

10

< 製法 >

( 1 ) 、 ( 5 ) ~ ( 1 9 ) を均一に溶解した水相に、( 2 ) ~ ( 5 ) の混合物を添加して、ディスパーで均一分散する。脱気、冷却、濾過を行い、目的のジェル状美容液を得た。

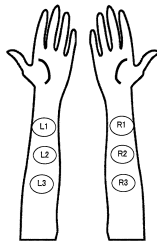
20

【産業上の利用可能性】

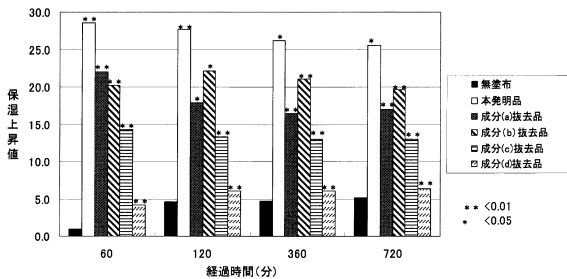
【 0 0 7 7 】

本発明によれば、肌へののび、肌なじみ、べたつき感のなさ、エモリエント感、はり感、しわ・たるみ改善等の効果に優れた水中油型乳化皮膚化粧品を提供できる。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
A 6 1 K	8/895	(2006.01)	A 6 1 K	8/895	
A 6 1 K	8/34	(2006.01)	A 6 1 K	8/34	
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00	

- (56) 参考文献 特開2005-068073(JP, A)  
特開2011-020966(JP, A)  
国際公開第2009/093534(WO, A1)  
国際公開第96/005233(WO, A1)  
特開2005-139094(JP, A)  
特開2009-298752(JP, A)  
特開2009-079045(JP, A)

## (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9