

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6603549号
(P6603549)

(45) 発行日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日(2019.10.18)

(51) Int.Cl.	F 1	
C07C 43/13	(2006.01)	C07C 43/13 C S P D
A61K 8/34	(2006.01)	A61K 8/34
A61K 8/39	(2006.01)	A61K 8/39
A61K 8/86	(2006.01)	A61K 8/86
A61Q 19/00	(2006.01)	A61Q 19/00

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-217624 (P2015-217624)
 (22) 出願日 平成27年11月5日 (2015.11.5)
 (65) 公開番号 特開2017-88517 (P2017-88517A)
 (43) 公開日 平成29年5月25日 (2017.5.25)
 審査請求日 平成30年9月7日 (2018.9.7)

(73) 特許権者 000002901
 株式会社ダイセル
 大阪府大阪市北区大深町3番1号
 (74) 代理人 110002239
 特許業務法人後藤特許事務所
 (72) 発明者 坂西 裕一
 広島県大竹市東栄2丁目1番4号 株式会
 社ダイセル内

審査官 前田 憲彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリグリセリン誘導体、及びこれを含有する皮膚外用剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)

$$Z - (O - [(AO)_a - (GL)_b] - R)_n \quad (1)$$

(式中、Zは2価又は3価の炭素数2~6アルコールの構造式から全ての水酸基を除いた基であり、nは2~5の整数である。n個のRは、同一又は異なって、炭素数1~4の炭化水素基又は水酸基である。AOはオキシブチレン単位であり、aは前記オキシブチレン単位の平均付加モル数である。GLはグリセリン単位であり、bは前記グリセリン単位の平均付加モル数である。前記a、b、nは $\frac{1}{0} \leq n \times a \leq \frac{5}{0}$ 、 $\frac{5}{0} \leq n \times b \leq \frac{2}{0}$ を満たし、式(1)で表される化合物を構成する $(AO)_a$ と $(GL)_b$ の合計重量に対する $(GL)_b$ の割合は $20\sim50$ 重量%である)

で表されるポリグリセリン誘導体。

【請求項2】

式(1)中の $[(AO)_a - (GL)_b]$ が、 $(AO)_a$ と $(GL)_b$ のブロック共重合構造であり、且つ $(AO)_a$ がZ側に結合している、請求項1に記載のポリグリセリン誘導体。

【請求項3】

式(1)中のZが、エチレングリコール又はグリセリンの構造式から全ての水酸基を除いた基である請求項1又は2に記載のポリグリセリン誘導体。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のポリグリセリン誘導体を含む肌荒れ改善剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のポリグリセリン誘導体を含む化粧品の使用感触向上剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のポリグリセリン誘導体を含有する皮膚外用剤。

【請求項 7】

ポリグリセリン誘導体の含有量が 0.01 ~ 70 重量 % である請求項 6 に記載の皮膚外用剤。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の両親媒性高分子化合物、及びこれを含有する皮膚外用剤に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧水、乳液、クリーム等の皮膚外用剤には、保湿性を向上し、肌荒れ改善効果を付与する成分として、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が添加されている。しかし、十分な保湿効果、肌荒れ改善効果を得るためにには、多量に配合する必要があり、その結果、油性基剤と相分離したり、べたつきが生じて使用感触が悪化したり、皮膚に適用した際に皮脂によってはじかれ易くなり、皮膚への浸透力が低下する等の問題があった。

20

【0003】

上記問題を解決する方法として、特許文献 1 には、界面活性剤として機能する特定のブロック型 C_{3-4} アルキレンオキシド / エチレンオキシド - ダイマージオールエーテルを使用することが記載されている。しかし、未だ満足できる程度の保湿効果と肌荒れ改善効果は得られなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2009/014211 号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、皮膚外用剤に添加することにより、分散安定性、良好な使用感触、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を付与することができるポリグリセリン誘導体を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記ポリグリセリン誘導体を含有する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】

【0006】

40

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、下記式 (1) で表されるポリグリセリン誘導体は、安全性に優れ、皮膚外用剤に添加することにより、良好な使用感触(具体的には展延性に優れ、べたつきがなく、みずみずしい使用感触)、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を付与することができるを見いだした。また、下記式 (1) で表されるポリグリセリン誘導体は界面活性性能を有するため、皮膚外用剤に添加することにより、油性基剤を安定的に分散する効果や、皮膚への浸透力を向上する効果も得られることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

【0007】

すなわち、本発明は、下記式 (1)

$Z - (O - [(AO)_a - (GL)_b] - R)_n \quad (1)$

50

(式中、Zはポリオールの構造式からn個の水酸基を除いた基であり、nは2～5の整数である。n個のRは、同一又は異なって、炭素数1～4の炭化水素基又は水酸基である。AOは炭素数3～4のオキシアルキレン単位であり、aは前記オキシアルキレン単位の平均付加モル数である。GLはグリセリン単位であり、bは前記グリセリン単位の平均付加モル数である。前記a、b、nは $1 \ n \times a \ 150$ 、 $1 \ n \times b \ 150$ を満たし、式(1)で表される化合物を構成する $(AO)_a$ と $(GL)_b$ の合計重量に対する $(GL)_b$ の割合は10～99重量%である)

で表されるポリグリセリン誘導体を提供する。

【0008】

本発明は、また、式(1)中のAOが、オキシブチレン単位である前記のポリグリセリン誘導体を提供する。 10

【0009】

本発明は、また、式(1)中のZが、炭素数2～6のポリオールの構造式からn個の水酸基を除いた基である前記のポリグリセリン誘導体を提供する。

【0010】

本発明は、また、肌荒れ改善剤として使用する前記のポリグリセリン誘導体を提供する。 。

【0011】

本発明は、また、化粧品の使用感触向上剤として使用する前記のポリグリセリン誘導体を提供する。 20

【0012】

本発明は、また、前記のポリグリセリン誘導体を含有する皮膚外用剤を提供する。

【0013】

本発明は、また、ポリグリセリン誘導体の含有量が0.01～70重量%である前記の皮膚外用剤を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のポリグリセリン誘導体は、安全性に優れ、皮膚外用剤に添加することにより、良好な使用感触(具体的には展延性に優れ、べたつきがなく、みずみずしい使用感触)と、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を付与することができる。また、油性基剤を安定的に分散する効果や、皮膚への浸透力を向上する効果も付与することができる。従って、本発明のポリグリセリン誘導体は、皮膚外用剤の添加剤(例えば、保湿剤、化粧品の使用感触向上剤、肌荒れ改善剤等)として好適に使用することができる。そして、本発明のポリグリセリン誘導体を含有する皮膚外用剤は、良好な使用感触と、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を有する。 30

【発明を実施するための形態】

【0015】

[ポリグリセリン誘導体]

本発明のポリグリセリン誘導体は、下記式(1)で表される。式(1)中、Zはポリオールの構造式からn個の水酸基を除いた基であり、nは2～5の整数である。n個のRは、同一又は異なって、炭素数1～4の炭化水素基又は水酸基である。AOは炭素数3～4のオキシアルキレン単位であり、aは前記オキシアルキレン単位の平均付加モル数である。GLはグリセリン単位であり、bは前記グリセリン単位の平均付加モル数である。前記a、b、nは $1 \ n \times a \ 150$ 、 $1 \ n \times b \ 150$ を満たし、式(1)で表される化合物を構成する $(AO)_a$ と $(GL)_b$ の合計重量に対する $(GL)_b$ の割合は10～99重量%である。 40

$$Z - (O - [(AO)_a - (GL)_b] - R)_n \quad (1)$$

【0016】

Zはポリオール($Z - (OH)_n$:Z、nは前記に同じ)の構造式からn個の水酸基を除いた基であり、nは2～5の整数である。前記ポリオールとしては、例えば、グリセリ 50

ン、ジグリセリン、ポリグリセリン、マルチトール、ソルビトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。

【0017】

本発明においては、なかでも、安全性に優れる点で、エチレングリコール、グリセリン等の炭素数2~6のポリオール（特に、2価又は3価のアルコール）の構造式からn個（特に、2個又は3個）の水酸基を除いた基が好ましい。

【0018】

すなわち、Zは、炭化水素の構造式又は2個以上の炭化水素が酸素原子を介して結合した構造式からn個の水素原子を除いた基であり、なかでも炭素数2~6の炭化水素の構造式又は2個以上の炭化水素が酸素原子を介して結合した炭素数2~6の構造式からn個（特に、2個又は3個）の水素原子を除いた基が好ましい。前記炭化水素としては、飽和炭化水素が好ましく、特に好ましくは直鎖状又は分岐鎖状アルカンである。また、前記炭化水素基は置換基を1種又は2種以上有していてもよく、前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、水酸基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、スルホ基等を挙げることができる。

10

【0019】

n個のRは、同一又は異なって、炭素数1~4の炭化水素基又は水酸基である。前記炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル基等を挙げることができ、なかでも水溶性を保持する観点で、メチル基又はエチル基が好ましい。Rが炭素数5以上の炭化水素基である場合は、保湿効果が得られにくくなる傾向がある。

20

【0020】

(AO)は炭素数3~4のオキシアルキレン単位である。前記炭素数3~4のオキシアルキレン単位を構成する炭素数3~4のオキシアルキレンとしては、例えば、オキシプロピレン、オキシブチレン、オキシイソブチレン、オキシt-ブチレン等を挙げができる。本発明においては、なかでも、水分蒸散量を低減させる観点において、オキシプロピレン又はオキシブチレンが好ましく、特に好ましくはオキシブチレンである。

【0021】

(GL)はグリセリン単位であり、下記式(2)及び(3)で示される何れの構造を有していてもよい。



30

【0022】

式(1)中の[(AO)_a-(GL)_b]は、(AO)と(GL)の共重合構造であり、前記共重合構造を形成する(AO)と(GL)の共重合方法（若しくは、結合方法）としては、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等を挙げができる。本発明においては、なかでも、優れた界面活性能を発揮することができる点でブロック共重合が好ましい。すなわち、式(1)中の[(AO)_a-(GL)_b]は、(AO)_aと(GL)_bのブロック共重合構造を有することが好ましく、とりわけ、(AO)_aと(GL)_bのブロック共重合構造を有し、且つ前記ブロック共重合構造のうち(AO)_aがZ側に結合していることが好ましい。

40

【0023】

前記a、nは1~n×a~150の式を満たすものであり、好ましくは2~n×a~70、特に好ましくは2~n×a~50、最も好ましくは10~n×a~40である。(n×a)が上記範囲を下回ると、使用感触が低下する傾向があり、一方、(n×a)が上記範囲を上回ると、保湿効果が得られにくくなる傾向がある。

【0024】

前記b、nは1~n×b~150の式を満たすものであり、好ましくは5~n×b~120、特に好ましくは7~n×b~100、最も好ましくは7~n×b~20、とりわけ

50

好ましくは $10 \text{ n} \times \text{b} \leq 20$ である。 $(\text{n} \times \text{b})$ が上記範囲を下回ると、保湿効果や肌荒れ改善効果が得られにくくなる傾向があり、さらに界面活性能が低下する傾向がある。一方、 $(\text{n} \times \text{b})$ が上記範囲を上回ると、べたつき感が生じる傾向がある。

【0025】

また、式(1)で表されるポリグリセリン誘導体(若しくは、前記 $[(\text{AO})_a - (\text{GL})_b]$ で表される $(\text{AO})_a$ と $(\text{GL})_b$ のブロック共重合構造)を構成する $(\text{AO})_a$ と $(\text{GL})_b$ の合計重量に対する $(\text{GL})_b$ の重量の占める割合 $[(\text{GL})_b / [(\text{AO})_a + (\text{GL})_b] \times 100]$ は10~99重量%であり、好ましくは20~70重量%、特に好ましくは20~50重量%、最も好ましくは20~45重量%である。 $(\text{AO})_a$ と $(\text{GL})_b$ を上記範囲で含有すると、保湿する効果と皮膚感触に優れる。一方、 $(\text{GL})_b$ の割合が上記範囲を下回ると、保湿効果が得られにくくなる傾向がある。また、 $(\text{AO})_a$ の割合が上記範囲を下回ると、皮膚感触が悪化する傾向がある。10

【0026】

式(1)で表されるポリグリセリン誘導体は、例えば、ポリオール($Z - (\text{OH})_n$)に、炭素数3~4のアルキレンオキシド(例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)を付加重合させ、その後、更にグリシドールを付加重合させることによって製造することができる。

【0027】

本発明のポリグリセリン誘導体は、安全性に優れ、皮膚外用剤に添加することにより、良好な使用感触(具体的には展延性に優れ、べたつきがなく、みずみずしい使用感触)と、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を付与することができる。また、油性基剤を安定的に分散する効果や、皮膚への浸透力を向上する効果も付与することができる。20

【0028】

このため、本発明のポリグリセリン誘導体は、皮膚外用剤の添加剤(特に、保湿剤、使用感触向上剤、肌荒れ改善剤等)として有用である。

【0029】

【皮膚外用剤】

本発明の皮膚外用剤は、上記ポリグリセリン誘導体を含有することを特徴とする。本発明の皮膚外用剤としては、上記ポリグリセリン誘導体によって付与される効果が求められる、皮膚(特に、表皮若しくは肌)に適用する組成物であれば特に制限が無く、例えば、化粧水、乳液、クリーム等の化粧品や医薬部外品などが挙げられる。本発明の皮膚外用剤は上記ポリグリセリン誘導体を含有するため、良好な使用感触と、優れた保湿性、及び肌荒れ改善効果を有する。30

【0030】

本発明の皮膚外用剤における上記ポリグリセリン誘導体の含有量は、皮膚外用剤全量の、例えば0.01~70重量%、好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは0.1~5重量%である。ポリグリセリン誘導体の含有量が上記範囲を下回ると、本発明の効果が得られにくくなる傾向がある。一方、ポリグリセリン誘導体の含有量が上記範囲を上回ると、べたつきが生じ、使用感触が低下する場合がある。

【0031】

本発明の皮膚外用剤には、上記ポリグリセリン誘導体の他、通常の皮膚外用剤に用いられる他の成分(例えば、保湿剤、粉末成分、油剤、界面活性剤、水溶性高分子化合物、増粘剤、紫外線吸収剤、低級アルコール、多価アルコール、単糖、オリゴ糖、アミノ酸、アミノ酸誘導体、有機アミン、キレート剤、酸化防止助剤、防腐剤、美白剤、血行促進剤、各種抽出物、賦活剤、抗脂漏剤、香料、色素等)を1種又は2種以上配合することができる。

【0032】

他の成分の含有量は、本発明の皮膚外用剤全量の、例えば20重量%以下、好ましくは15重量%以下、特に好ましくは13重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。尚、他の成分の含有量の下限はゼロである。

10

20

30

40

50

【0033】

前記保湿剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール等が挙げられる。

【0034】

前記粉末成分としては、例えば、タルク、カオリン、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、ヒドロキシアパタイト等の無機粉末；ポリアミド粉末、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、セルロース粉末等の有機粉末；無機顔料、有機顔料、天然色素等が挙げられる。

【0035】

前記油剤としては、例えば、オリーブ油、ホホバ油、アボガド油、ツバキ油、紅花油、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、菜種油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、ザザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、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、胚芽油、トリ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、硬化ヒマシ油、馬脂、牛脂、羊脂、豚脂、モクロウ等の固体油脂；ミツロウ、カンドリラロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、スクワラン、スクワレン、ブリスタン、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素油；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、トール酸、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、ドコサヘキサ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、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、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール等の高級アルコール；オクタン酸セチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、オレイン酸デシル、ジカブリン酸ネオペンチルグリコール、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、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、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等のエステル油；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、ジフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペニタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、シリコーンゴム、ポリエーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等のシリコーン油などが挙げられる。

【0036】

前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸セッケン、高級アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、リン酸エステル塩、スルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、N-アシルグルタミン酸塩、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、-オレフィンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、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、N-パルミトイアルスパラギン酸ジトリエタノールアミン、カゼインナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキル第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、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、塩化ベンゼトニウム等のカチオン界面活性剤；イミダゾリン系両性界面活性剤、ベタイン系界面活性剤等の両性界面活性剤；ソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンポリグリセリン脂肪酸類、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等の親油性非イオン界面活性剤；POE-ソルビタン脂肪酸エステル類、POE-ソルビット脂肪酸エステル類、POE-グリセリン脂肪酸エステル類、POE-脂肪酸エステル類、POE-アルキルエーテル類、POE-POP-アルキルエーテル

10

20

30

40

50

類、アルカノールアミド、P O E - プロピレングリコール脂肪酸エステル、P O E - 脂肪酸アミド、ショ糖脂肪酸エステル、リン酸トリオレイル等の親水性非イオン界面活性剤などが挙げられる。

【0037】

前記高分子化合物（若しくは、増粘剤）としては、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、グアーガム、カラギーナン、ペクチン、デンプン、キサンタンガム、デキストラン、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、メチルセルロース、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、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンイミン等が挙げられる。 10

【0038】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0039】

前記低級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、イソブチルアルコール、t - ブチルアルコール等が挙げられる。

【0040】

前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン等、及びこれらのアルキルエーテル類、若しくはアルキルエーテル脂肪酸エステル類等が挙げられる。 20

【0041】

前記単糖としては、例えば、三炭糖、四炭糖、五炭糖、六炭糖、七炭糖、八炭糖、デオキシ糖、アミノ糖、及びこれらの誘導体（例えば、ウロン酸等）などが挙げられる。

【0042】

前記オリゴ糖としては、例えば、ショ糖、ラクトース、トレハロース等が挙げられる。 30

【0043】

前記アミノ酸としては、例えば、システイン、ヒドロキシリジン等が挙げられる。

【0044】

前記アミノ酸誘導体として、例えば、アシルサルコシンナトリウム、アシルグルタミン酸塩、グルタチオン等が挙げられる。

【0045】

前記有機アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。

【0046】

前記キレート剤としては、例えば、エデト酸二ナトリウム、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、リン酸、クエン酸、アスコルビン酸、コハク酸、エデト酸、エチレンジアミンヒドロキシエチル三酢酸3ナトリウム等が挙げられる。 40

【0047】

前記酸化防止助剤としては、例えば、アスコルビン酸、リン酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、フィチン酸、エチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。

【0048】

前記防腐剤としては、例えば、エチルパラベン、ブチルパラベン等が挙げられる。

【0049】

前記美白剤としては、例えば、胎盤抽出物、ユキノシタ抽出物、アルブチン等が挙げられる。

【0050】

前記血行促進剤としては、例えば、ニコチン酸、ニコチン酸トコフェロール、ミノキシジル及びその類縁体、ビタミンE類、-オリザノール等が挙げられる。

【0051】

前記各種抽出物としては、例えば、ショウガ、オウバク、オウレン、シコン、ビワ、ニンジン、アロエ、ヘチマ、トウガラシ、チンピ、海藻等の抽出物などが挙げられる。

【0052】

前記賦活剤としては、例えば、ローヤルゼリー、ニコチン酸アミド、ビオチン、パントテン酸、コレステロール誘導体等が挙げられる。 10

【0053】

前記抗脂漏剤としては、例えば、ピリドキシン類、チアントール等が挙げられる。

【0054】

本発明の皮膚外用剤は、上記ポリグリセリン誘導体と、必要に応じて他の成分を配合して混合することにより調製することができる。

【0055】

本発明の皮膚外用剤の剤型は任意であり、例えば、溶液系、可溶化系、乳化系、粉末分散系、水-油二層系、水-油-粉末三層系、ローション、ジェル、ミスト、スプレー、ムース、ロールオン、スティック等が挙げられる。 20

【実施例】

【0056】

以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0057】

実施例1

ポリオール($Z - (OH)_n$)としてのグリセリン11.5g(0.12モル)と、触媒としての三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体1.7g(0.25モル)をフラスコに仕込み、乾燥窒素で置換した後、攪拌し70にて前記触媒を完全に溶解させた。引き続き、50、0.2~0.5MPa(ゲージ圧)にて、滴下装置よりブチレンオキシド200g(グリセリン1モルに対して22モル)を10時間かけて滴下し、5時間攪拌した。ナトリウムエトキシド2gを仕込み、系内を乾燥窒素で置換した後、グリシドール92g(グリセリン1モルに対して10モル)を温度70にて10時間かけて滴下し6時間反応させた。その後、反応器より反応生成物を取り出し、リン酸で中和してpH6~7とし、含有する水分を100で1時間処理することで除去して、化合物1(下記式(1)で表され、式中のZ、AO、R、n×a、n×b、及び $[(AO)_a + (GL)_b]$ における $(GL)_b$ の含有割合は下記表1に記載の通りである)を得た。 30

下記式(1)



【0058】

実施例2~4

実施例1に準じて下記表1に記載の化合物2~4を製造した。

【0059】

【表1】

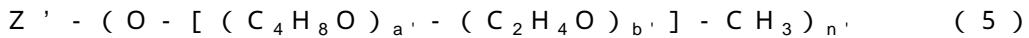
	Z	(AO)	n×a	n×b	(AO)と(GL) _b の結合	[(AO) _a +(GL) _b]における(GL) _b の割合 (wt%)	R
化合物1	グリセリンから3個の水酸基を除いた基	オキシブチレン	22	10	ブロック	31	水酸基
化合物2	グリセリンから3個の水酸基を除いた基	オキシブチレン	35	10	ブロック	23	水酸基
化合物3	エチレングリコールから2個の水酸基を除いた基	オキシブチレン	14	10	ブロック	42	水酸基
化合物4	エチレングリコールから2個の水酸基を除いた基	オキシブチレン	24	10	ブロック	30	水酸基

【0060】

比較例1

リノール酸由来のダイマージオール（商品名「Sovernol 908」、コグニス・ジャパン（株）製）270 g（0.50 モル）と、触媒としての水酸化カリウム 6.0 g をオートクレーブ中に仕込み、オートクレーブ中の空気を乾燥窒素で置換した後、攪拌しながら 140 ℃ にて前記触媒を完全に溶解させた。引き続き、120 、0.2 ~ 0.5 MPa（ゲージ圧）にて、滴下装置よりブチレンオキシド 650 g を滴下し、3 時間攪拌した。続い

て 120 、 0.2 ~ 0.5 MPa (ゲージ圧) にて滴下装置よりエチレンオキシド 90 5 g を滴下し、2 時間攪拌した。次に、水酸化カリウム 100 g を仕込み、系内を乾燥窒素で置換した後、塩化メチル 60 g を温度 80 ~ 130 、 0.3 MPa (ゲージ圧) にて圧入し 6 時間反応させた。その後、オートクレーブより反応生成物を取り出し、塩酸で中和して pH 6 ~ 7 とし、含有する水分を 100 で 1 時間処理することで除去した。さらに処理後生成した塩を除去するためにろ過を行い、下記式 (5) で表される化合物 5 を得た。



Z' : 炭素数 3 6 のリノール酸由来ダイマージオール残基

$$n' \times a' = 18$$

$$n' \times b' = 41$$

(C₄H₈O) と (C₂H₄O) の結合 : ブロック

[(C₄H₈O)_{a'} + (C₂H₄O)_{b'}] における (C₂H₄O)_{b'} の含有割合 : 58.2 重量 %

【0061】

実施例 5 ~ 8、比較例 2 ~ 6

上記実施例及び比較例で得られた化合物 1 ~ 5 を用い、下記表 2 に記載の処方 (単位 : 重量 %) に従って皮膚外用剤 (化粧水) を常法により製造した。得られた皮膚外用剤について、下記評価 (1) ~ (7) を行なった。結果を下記表 2 にまとめて示す。

【0062】

評価 (1) : 肌への伸び

肌上の伸びを、専門パネラー 10 名によって評価した。評価基準は以下の通りである。

：パネラー 9 名以上が、伸びが良好であると認めた。

：パネラー 7 名以上 9 名未満が、伸びが良好であると認めた。

：パネラー 4 名以上 7 名未満が、伸びが良好であると認めた。

× : パネラー 4 名未満が、伸びが良好であると認めた。

【0063】

評価 (2) : べたつき感の無さ

使用中及び使用後の肌のべたつき感の無さを、専門パネラー 10 名によって評価した。

評価基準は以下の通りである。

：パネラー 9 名以上が、べたつき感がないと認めた。

：パネラー 7 名以上 9 名未満が、べたつき感がないと認めた。

：パネラー 4 名以上 7 名未満が、べたつき感がないと認めた。

× : パネラー 4 名未満が、べたつき感がないと認めた。

【0064】

評価 (3) : みずみずしさ

使用後の肌のみずみずしさを、専門パネラー 10 名によって評価した。評価基準は以下の通りである。

：パネラー 9 名以上が、みずみずしさがあると認めた。

：パネラー 7 名以上 9 名未満が、みずみずしさがあると認めた。

：パネラー 4 名以上 7 名未満が、みずみずしさがあると認めた。

× : パネラー 4 名未満が、みずみずしさがあると認めた。

【0065】

評価 (4) : 保湿効果

使用 120 分後の保湿効果の有無を、専門パネラー 10 名によって評価した。評価基準は以下の通りである。

：専門パネラー 9 名以上が、保湿効果があると認めた。

：専門パネラー 7 名以上 9 名未満が、保湿効果があると認めた。

：専門パネラー 4 名以上 7 名未満が、保湿効果があると認めた。

10

20

30

40

50

×：専門パネラー 4 名未満が、保湿効果があると認めた。

【0066】

評価(5)：肌荒れ改善効果

顔(部位：頬)に肌荒れをおこしている専門パネラー 10 名によって評価した。試験法は左右の頬に、異なる皮膚外用剤を 7 日間毎日塗布し、8 日目に評価した。評価基準は以下の通りである。

：パネラー 9 名以上が、肌荒れが改善されていると認めた。

：パネラー 7 名以上 9 名未満が、肌荒れが改善されていると認めた。

：パネラー 4 名以上 7 名未満が、肌荒れが改善されていると認めた。

×：パネラー 4 名未満が、肌荒れが改善されていると認めた。

10

【0067】

評価(6)：皮膚刺激性

10 名の専門パネラーの上腕内側部に 24 時間の閉塞パッチテストを行ない、皮膚の状態を目視で観察し、下記基準により採点してパネラー 10 名の平均値を算出し、下記基準により皮膚刺激性を評価した。

<採点基準>

0：全く異常が認められない。

1：わずかに赤みが認められる。

2：赤みが認められる。

3：赤みと丘疹が認められる。

20

<評価基準>

：平均値：0.10 未満

：平均値：0.10 以上、0.20 未満

：平均値：0.20 以上、0.30 未満

×：平均値：0.30 以上

【0068】

評価(7)：基剤安定性

実施例及び比較例で得られた皮膚外用剤を製造直後に透明ガラス瓶に充填し、50℃で 4 週間静置した後、性状を目視で観察して、下記基準により基剤安定性を評価した。

<評価基準>

30

：無色透明

：微濁

×：白濁、又は分離

【0069】

【表2】

表2

		実施例				比較例				
		5	6	7	8	2	3	4	5	6
皮膚外用剤	化合物1	0.5								
	化合物2		0.5							
	化合物3			0.5						
	化合物4				0.5					
	化合物5					0.5				
	エタノール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	グリセリン							0.5		
	1,3-ブチレングリコール								0.5	
	ジプロピレングリコール									0.5
	酢酸トコフェロール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	クエン酸	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	クエン酸ナトリウム	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	精製水	残部								
(1) 肌への伸び		◎	◎	○	◎	○	×	○	○	×
(2) べたつき感の無さ		◎	○	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
(3) みずみずしさ		○	○	○	○	○	△	○	○	○
(4) 保湿効果		◎	◎	○	○	△	×	△	×	×
(5) 肌荒れ改善効果		◎	◎	○	○	△	△	○	○	△
(6) 皮膚刺激性		◎	○	○	○	○	○	○	△	×
(7) 基剤安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0070】

表2からわかるように、本発明のポリグリセリン誘導体を含有する皮膚外用剤は、上記(1)～(7)のいずれの評価においても優れているものであった。

これに対して、本発明のポリグリセリン誘導体を含有しない比較例2～6の皮膚外用剤は、使用感触、保湿性、肌荒れ改善効果、皮膚刺激性の点で劣っていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 65/00 (2006.01) C 0 8 G 65/00

(56)参考文献 特開2013-100271 (JP, A)
特表2002-533495 (JP, A)
西獨国特許出願公開第02711001 (DE, A)
国際公開第2007/066723 (WO, A1)
国際公開第2009/014211 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 4 3 / 0 0
A 6 1 K 8 / 0 0
A 6 1 Q 1 9 / 0 0
C 0 8 G 6 5 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)