



TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：外用剤

技術分野

[0001] 本発明は、外用剤に関する。

背景技術

[0002] 皮膚化粧品等の外用剤において、耐水性、耐皮脂性、及び皮膚への密着性向上のためにアクリル系ポリマーエマルジョンを使用することが知られている。

例えば特許文献1には、特定のモノマーを乳化重合して得られる水系ポリマーエマルジョンが、保存安定性が良好で、且つ塗膜の耐水性、密着性に優れることが開示されている。

特許文献2には、特定の単量体混合物を乳化重合することによって得られる化粧品樹脂が、透明性に優れ、耐水性、密着性、化粧持ち及びツッパリ感等の特性のバランスが優れることが開示されている。

特許文献3には、特定の樹脂エマルジョン、部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体、及び揮発性シリコーンを含有し、界面活性剤を実質的に含有しないことを特徴とする油中水型皮膚化粧品が、透明性、耐水性、耐皮脂性に優れ、滑らかな感触を有し、かつ保存安定性が良好であることが開示されている。

特許文献4には、特定の疎水性モノマーと特定の親水性モノマーを共重合して得られる、ガラス転移温度が5～-50℃の化粧品用ソープフリーポリマーエマルジョンが、柔軟な皮膜を形成し、配合安定性（耐エタノール性）、塗布性（耐ヨレ性）に優れることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-327019号公報

特許文献2：特開2005-2207号公報

特許文献3：特開2006-8585号公報

特許文献4：特開2006-8561号公報

## 発明の概要

[0004] 本発明は、下記成分(A)及び成分(B)を含有する外用剤に関する。

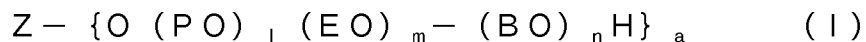
成分(A)：

(a) スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

(b) イオン性親水性モノマー又はその塩  
に由来する構成単位を含み、

(a)と(b)の質量比(a)/(b)が99.5/0.5~80/20であり、ガラス転移温度が5℃超120℃以下であるイオン性ポリマー粒子  
成分(B)：

フェノキシエタノール(B1)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(B2)、ベンジルアルコール(B3)、ソルビトール(B4)、下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体(B5)、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド(B6)、オレイン酸(B7)、安息香酸アルキル(B8)、キシリトール(B9)、(RS)-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル(B10)、及びメチルフェニルポリシロキサン(B11)からなる群から選ばれる1種以上の化合物



式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比(PO/EO)は1/5~5/1の範囲である。

## 発明の詳細な説明

[0005] [外用剤]

本発明の外用剤は、下記成分（A）及び成分（B）を含有する。

成分（A）：

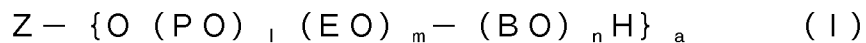
（a）スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

（b）イオン性親水性モノマー又はその塩

に由来する構成単位を含み、（a）と（b）の質量比（a）／（b）が99.5／0.5～80／20であり、ガラス転移温度が5℃超120℃以下であるイオン性ポリマー粒子

成分（B）：

フェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、ベンジルアルコール（B3）、ソルビトール（B4）、下記一般式（I）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド（B6）、オレイン酸（B7）、安息香酸アルキル（B8）、キシリトール（B9）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパー2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上の化合物



式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比（PO／EO）は1／5～5／1の範囲である。

本発明の外用剤は上記成分（A）及び成分（B）を含有することにより、

べたつきが少なく使用感に優れ、かつ皮膜形成能が高く耐摩耗性に優れる。

[0006] 従来技術において、アクリル系ポリマーエマルジョン又はこれを含む外用剤は、べたつきが少なく使用感に優れることと、皮膜形成能に優れ、形成される皮膜の耐摩耗性が良好であることの両立において改善の余地があった。

本発明の課題は、べたつきが少なく使用感に優れ、かつ皮膜形成能が高く耐摩耗性に優れる外用剤を提供することにある。

[0007] 本発明者らは、所定のイオン性ポリマー粒子と、所定の化合物との組み合わせを含有する外用剤とすることで前記課題を解決できることを見出した。

本発明の外用剤は、べたつきが少なく使用感に優れ、かつ皮膜形成能が高く耐摩耗性に優れることから、例えば皮膚化粧品として有用である。

[0008] 本発明の外用剤により上記効果が得られる理由は以下のように考えられる。

イオン性ポリマーは、水中でエマルジョン化してイオン性ポリマー粒子とすることにより、皮膚化粧品等の各種外用剤に用いることができる。しかしながら、使用するポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）が低いと非常にべたつき、使用感が悪くなる。一方で、当該ポリマーの $T_g$ が高すぎると皮膜形成能が低下し、形成される皮膜の耐摩耗性及び耐水性が劣る傾向がある。

本発明の外用剤においては、成分（A）として $T_g$ が $5^\circ\text{C}$ 超のイオン性ポリマー粒子を用いることで、べたつきを抑え、使用感を向上させることができる。また、成分（A）は所定の疎水性モノマーに由来する構成単位を有するため後述する成分（B）との親和性が良好であり、成分（A）と成分（B）とを併用することにより、成分（A）の $T_g$ が $5^\circ\text{C}$ 超と比較的高い範囲であっても得られる外用剤の皮膜形成能が高く、形成される皮膜の耐摩耗性、耐水性が良好になると考えられる。さらに、成分（A）の $T_g$ が $120^\circ\text{C}$ 以下であると、得られる外用剤の皮膜形成能を良好に維持できる。

[0009] 本発明の外用剤は、例えば、毛髪、皮膚に適用する外用剤とすることができる。べたつきが少なく使用感に優れ、かつ形成される皮膜の耐摩耗性が良好であるという効果の観点からは、本発明の外用剤は化粧品であることが好

ましく、皮膚化粧品であることがより好ましい。

外用剤の剤型には特に制限はなく、例えば液体状、泡状、ペースト状、クリーム状、固形状等、任意の剤型とすることが可能である。

また本発明の外用剤は、成分（A）及び成分（B）が水中油型エマルジョンを形成している水中油型の外用剤であることが好ましい。

[0010] <成分（A）：イオン性ポリマー粒子>

本発明の外用剤は、成分（A）として、

（a）スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

（b）イオン性親水性モノマー又はその塩

に由来する構成単位を含み、（a）と（b）の質量比（a）／（b）が99.5／0.5～80／20であり、ガラス転移温度が5℃超120℃以下であるイオン性ポリマー粒子を含有する。

本発明の外用剤は成分（A）を含有することで、前述した作用効果により、べたつきが少なく使用感に優れ、かつ形成される皮膜の耐摩耗性が良好な外用剤となる。

[0011] 本明細書において「疎水性モノマー」とは、そのホモポリマーの20℃の水への溶解量が1質量%以下であるモノマーをいい、「親水性モノマー」とは、そのホモポリマーの20℃の水への溶解量が1質量%超であるモノマーをいう。疎水性モノマー及び親水性モノマーの具体例については後述する。

[0012] （ガラス転移温度（T<sub>g</sub>））

成分（A）であるイオン性ポリマー粒子は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が5℃超120℃以下である。T<sub>g</sub>が5℃超であることで、外用剤のべたつきを抑制して使用感を向上させることができ、120℃以下であることで、皮膜形成能を良好に維持できる。

べたつき抑制の観点から、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>は、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上、更に好ましくは20℃以上、より更に好ましくは30℃以上であり、皮膜形成能すなわち皮膜の耐摩耗性向上の

観点から、好ましくは105℃以下、より好ましくは100℃以下、更に好ましくは95℃以下、より更に好ましくは70℃以下、より更に好ましくは50℃以下、より更に好ましくは45℃以下である。

イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>の具体的範囲は、好ましくは10～105℃、より好ましくは10～100℃、更に好ましくは15～100℃、より更に好ましくは20～100℃、より更に好ましくは30～95℃、より更に好ましくは30～70℃、より更に好ましくは30～50℃、より更に好ましくは30～45℃である。

[0013] イオン性ポリマー粒子のガラス転移温度は、十分に乾燥したポリマー粒子を用いて、一般的な示差走査熱量計（DSC）により測定してもよい。あるいは、該ポリマー粒子を構成する各モノマーについてそれぞれのホモポリマーのT<sub>g</sub>がわかっている場合、下記式（1）から計算で求めることもできる。

[数1]

$$\frac{1}{273 + T_g} = \frac{w_1}{273 + T_{g1}} + \frac{w_2}{273 + T_{g2}} + \dots \quad (1)$$

w<sub>1</sub>、w<sub>2</sub>、…：各モノマーの重量分率（重量分率の合計は1）

T<sub>g1</sub>、T<sub>g2</sub>、…：各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>（℃）

[0014] 各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、「J. Brandrup, et al., "Polymer Handbook, Fourth Edition", John Wiley & Sons, Inc.」等に記載されている。

[0015] （疎水性モノマー（a））

成分（A）は、（a）スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー（以下、単に「疎水性モノマー（a）」ともいう）に由来する構成単位を有する。

[0016] [スチレン及びその誘導体]

疎水性モノマー（a）として用いられるスチレン及びその誘導体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、ブチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。上記の中でも、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、スチレンが好ましい。

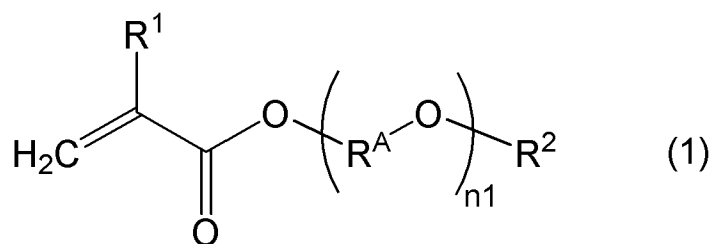
[0017] [ビニルエステル]

疎水性モノマー（a）として用いられるビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、デカン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の、アルキル基又はアルケニル基を有するビニルエステルが挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。上記の中でも、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、酢酸ビニルが好ましい。

[0018] [疎水性アクリル系モノマー]

疎水性モノマー（a）として用いられる疎水性アクリル系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、例えば、下記一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルであって、そのホモポリマーの20℃の水への溶解量が1質量%以下であるものが挙げられる。なお本明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸又はアクリル酸を意味する。

[化1]



式（1）中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ はヒドロキシ基を有していてもよい、炭素数1以上24以下の鎖状脂肪族基、炭素数5以上24

以下の環状脂肪族基、炭素数6以上24以下のアリール基、又は炭素数7以上24以下のアラルキル基を示し、 $R^A$ は炭素数2以上4以下のアルキレン基を示す。 $n_1$ は0以上30以下の整数である。

[0019] 式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$ はヒドロキシ基を有していてもよい、炭素数1以上24以下の鎖状脂肪族基、炭素数5以上24以下の環状脂肪族基、炭素数6以上24以下のアリール基、又は炭素数7以上24以下のアラルキル基を示す。鎖状脂肪族基は、直鎖状脂肪族基、分岐鎖状脂肪族基のいずれでもよい。

$R^2$ は、べたつき抑制の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、好ましくは炭素数1以上24以下の鎖状脂肪族基であり、より好ましくは炭素数1以上24以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数1以上12以下のアルキル基、より更に好ましくは炭素数1以上8以下のアルキル基、より更に好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基である。

$R^A$ は炭素数2以上4以下のアルキレン基を示し、入手性及び経済性の観点から、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、 $n_1$ が2以上のとき、複数存在する $R^A$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

$n_1$ は0以上10以下の整数が好ましく、べたつき抑制の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、0がより好ましい。

[0020] 疎水性アクリル系モノマーのうち、前記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルの中でも、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。アルキルの炭素数は、好ましくは1以上24以下、より好ましくは1以上12以下、更に好ましくは1以上8以下、より更に好ましくは1以上6以下である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル

、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸n-デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、及び（メタ）アクリル酸ラウリルからなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

[0021] 疎水性モノマー（a）としては、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、好ましくはスチレン、酢酸ビニル及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはスチレン及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくはスチレン及びアルキルの炭素数が1以上8以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上、より更に好ましくはスチレン及びアルキルの炭素数が1以上6以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上である。

[0022] 疎水性モノマー（a）は、成分（A）であるイオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点から、下記モノマー（a1）及びモノマー（a2）を含有することが好ましい。

（a1）スチレン、酢酸ビニル、及び、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃超の（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる1種以上

（a2）ホモポリマーのガラス転移温度が5℃以下の（メタ）アクリル酸エステル

[0023] ≪モノマー（a1）≫

モノマー（a1）は、スチレン、酢酸ビニル、及び、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃超の（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる1種以上である。

モノマー（a1）のうち、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃超の（メ

タ) アクリル酸エステルとしては、好ましくは、前記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルのうちホモポリマーのガラス転移温度が5℃超のものが挙げられる。

ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、モノマー(a1)としてはスチレン及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、アルキルの炭素数は、好ましくは1以上24以下、より好ましくは1以上12以下、更に好ましくは1以上8以下、より更に好ましくは1以上6以下である。

[0024] モノマー(a1)の具体例としては、スチレン(100℃)、酢酸ビニル(32℃)、アクリル酸メチル(10℃)、アクリル酸tert-ブチル(107℃)、アクリル酸イソボルニル(94℃)、メタクリル酸メチル(105℃)、メタクリル酸エチル(65℃)、メタクリル酸n-ブチル(20℃)、メタクリル酸イソブチル(53℃)、メタクリル酸sec-ブチル(60℃)、メタクリル酸tert-ブチル(118℃)、メタクリル酸シクロヘキシル(83℃)、メタクリル酸ベンジル(54℃)、メタクリル酸イソボルニル(170℃)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(75℃)等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。なお、括弧内に記載の温度は各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>である。

これらの中でも、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、スチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、スチレン、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、スチレン及びメタクリル酸メチルからなる群から選ばれる1種以上が更に好ましい。

[0025] ≪モノマー(a2)≫

モノマー(a2)は、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃以下の(メタ)アクリル酸エステルであり、好ましくは、前記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルのうちホモポリマーのガラス転移温度が5℃以下

のものが挙げられる。

ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、(メタ)アクリル酸エステルの中でも(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキルの炭素数は、好ましくは1以上24以下、より好ましくは1以上12以下、更に好ましくは1以上8以下、より更に好ましくは1以上6以下である。

[0026] モノマー(a2)の具体例としては、アクリル酸エチル(-24℃)、アクリル酸n-ブチル(-54℃)、アクリル酸2-エチルヘキシル(-50℃)、メタクリル酸2-エチルヘキシル(-10℃)、メタクリル酸イソデシル(-41℃)、メタクリル酸ラウリル(-65℃)等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。括弧内に記載の温度は各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>である。

これらの中でも、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、好ましくはアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、及びアクリル酸2-エチルヘキシルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、アクリル酸n-ブチルがより好ましい。

[0027] モノマー(a1)及びモノマー(a2)の組み合わせとしては、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点から、モノマー(a1)のホモポリマーのガラス転移温度とモノマー(a2)のホモポリマーとのガラス転移温度の差が15℃以上であることが好ましい。

イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点から、当該ガラス転移温度の差は、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは80℃以上、より更に好ましくは100℃以上、より更に好ましくは120℃以上、より更に好ましくは140℃以上である。また、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点、モノマーの入手性及び経済性の観点からは、当該ガラス転移温度の差は、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下、更に好ましくは170℃以下である。

モノマー (a 1) のホモポリマーのガラス転移温度とモノマー (a 2) のホモポリマーとのガラス転移温度の差の具体的範囲は、好ましくは15~200℃、より好ましくは50~200℃、更に好ましくは50~180℃、より更に好ましくは80~180℃、より更に好ましくは100~180℃、より更に好ましくは120~180℃、より更に好ましくは140~170℃である。

[0028] 疎水性モノマー (a) としてモノマー (a 1) とモノマー (a 2) とを併用する場合、その質量比 (a 1) / (a 2) は、好ましくは50/50~99/1、より好ましくは50/50~90/10、更に好ましくは54/46~85/15、より更に好ましくは54/46~80/20、より更に好ましくは60/40~80/20、より更に好ましくは65/35~80/20である。この範囲であると、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>を5℃超120℃以下の範囲に調整しやすく、べたつき抑制効果及び耐摩耗性向上効果に優れる。

[0029] また、疎水性モノマー (a) 中のモノマー (a 1) 及びモノマー (a 2) の合計量は、イオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>制御の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上である。また、上限は100質量%である。

[0030] (イオン性親水性モノマー又はその塩 (b))

成分 (A) は、イオン性親水性モノマー又はその塩 (b) に由来する構成単位を有する。成分 (A) は当該構成単位を有することで、水性媒体に分散されたエマルション粒子とすることができる。

[0031] イオン性親水性モノマー又はその塩としては、アニオン性基を有するアニオン性親水性モノマー又はその塩、カチオン性基を有するカチオン性親水性モノマー又はその塩が挙げられる。

[0032] アニオン性親水性モノマーにおけるアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられ、ポリマー粒子の製造における乳化

重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、カルボキシ基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0033] アニオン性親水性モノマー又はその塩の具体例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、スチレンカルボン酸等のカルボキシ基を有するビニル化合物又はその塩；2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸等のスルホン酸基を有するビニル化合物又はその塩；ビニルホスホン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸等のリン酸基を有するビニル化合物又はその塩；等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

[0034] カチオン性親水性モノマー又はその塩としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド、及びそれらの塩又は4級塩；ジアルキルメチルアミン、ジアルキルアミン等のジアルキルアミン化合物、及びそれらの塩又は4級塩；等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

[0035] 上記の中でも、外用剤の処方自由度の観点、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、イオン性親水性モノマー又はその塩(b)としてはアニオン性親水性モノマー又はその塩が好ましく、カルボキシ基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる1種以上のアニオン性基を有するモノマー又はその塩がより好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スルホン酸基含有モノマー、及びこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく、ポリマー粒子の製造における乳化重合の容易性、入手性及び経済性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、及びこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上がより更に好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩からなる群から選ばれる1

種以上がより更に好ましく、アクリル酸又はその塩がより更に好ましい。

[0036] 成分(A)は、疎水性モノマー(a)、及びイオン性親水性モノマー又はその塩(b)に由来する構成単位を含み、(a)と(b)の質量比(a)/(b)が99.5/0.5~80/20である。質量比(a)/(b)がこの範囲であると、成分(A)であるイオン性ポリマー粒子のT<sub>g</sub>を所望の範囲に制御しやすく、また、乳化安定性が良好である。

上記観点から、質量比(a)/(b)は、好ましくは99/1~85/15、より好ましくは99/1~90/10、更に好ましくは99/1~95/5、より更に好ましくは98.5/1.5~95/5、より更に好ましくは98/2~95/5である。

[0037] 成分(A)は、疎水性モノマー(a)及びイオン性親水性モノマー又はその塩(b)以外のモノマーに由来する構成単位を更に有していてもよいが、乳化安定性、皮膜の耐摩耗性及びべたつき抑制の観点からは、成分(A)を構成する全モノマー中の疎水性モノマー(a)及びイオン性親水性モノマー又はその塩(b)の合計量は、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上である。また、上限は100質量%である。

[0038] (成分(A)の製造方法)

成分(A)であるイオン性ポリマー粒子は、前記モノマー成分を重合し、微粒子化することにより製造できる。重合及び微粒子化の方法としては、(1)乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等によりモノマー成分を重合しながら微粒子化する方法、(2)溶液重合法等によりモノマー成分を重合してポリマーを得た後、転相乳化法、懸濁法等により微粒子化する方法、が挙げられる。これらのうち、製造容易性の観点からは(1)の方法が好ましく、乳化重合法がより好ましい。乳化重合法の中でも、得られる成分(A)の皮膚刺激性の少なさ及び耐水性の観点から、界面活性剤を添加しないソープフリー乳化重合法が好ましい。

ソープフリー乳化重合法は、モノマー成分を、重合開始剤の存在下、界面

活性剤、高分子型乳化剤、反応型界面活性剤等の乳化剤を用いずに乳化重合する方法であり、公知の方法で行うことができる。乳化重合の場合、用いる溶媒の主成分は水であり、場合によっては低級アルコールなどの親水性溶剤を混合してもよい。反応温度は、溶媒の沸点以下に設定される。反応系内のモノマー濃度は特に限定されないが、生産効率と凝集物抑制の観点から、1～60質量%が望ましい。

上記方法によれば、成分(A)はイオン性ポリマー粒子の水分散体(エマルジョン)として得られる。この形態で本発明の外用剤に配合することが、安定性や取り扱いの観点からは好ましい。

[0039] 反応形式としては、製造容易性、モノマー組成の自由度の観点から、ラジカル重合反応であることが好ましい。

ラジカル重合反応に用いられるラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができ、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物系開始剤；2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤等が挙げられる。ソープフリー乳化重合を行う観点からは、水溶性のラジカル重合開始剤が好ましく、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸カリウムからなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー成分の種類及び濃度、ラジカル重合開始剤の種類、重合温度等により適宜選択できるが、通常、全モノマー量に対して好ましくは0.01質量%以上、10質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以上、5質量%以下である。

[0040] 成分(A)の平均粒径は、皮膜の耐摩耗性向上及び耐水性向上の観点から、好ましくは150nm以上、より好ましくは200nm以上、更に好ましくは300nm以上である。また、乳化安定性の観点からは、成分(A)の平均粒径は、好ましくは800nm以下、より好ましくは700nm以下、

更に好ましくは600nm以下、より更に好ましくは550nm以下である。成分(A)の平均粒径の具体的範囲は、好ましくは150~800nm、より好ましくは200~700nm、更に好ましくは300~600nm、より更に好ましくは300~550nmである。

本明細書において、成分(A)の平均粒径とはメジアン径(D50)を意味する。当該平均粒径はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて25℃で測定した値であり、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

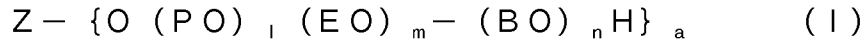
[0041] 前述したソープフリー乳化重合法により成分(A)を製造すると、平均粒径を上記範囲に調整しやすい。また、ソープフリー乳化重合法では界面活性剤を使用する必要がないため、得られる成分(A)の皮膚刺激性が少なくなる点でも好ましい。

[0042] 外用剤中の成分(A)の含有量は、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.8質量%以上、より更に好ましくは1.2質量%以上である。また、べたつき抑制の観点からは、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3.5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2.5質量%以下である。外用剤中の成分(A)の含有量の具体的範囲は、好ましくは0.1~5質量%、より好ましくは0.3~4質量%、更に好ましくは0.5~3.5質量%、より更に好ましくは0.8~3質量%、より更に好ましくは1.2~2.5質量%である。

[0043] <成分(B)>

本発明の外用剤は、成分(B)として、フェノキシエタノール(B1)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(B2)、ベンジルアルコール(B3)、ソルビトール(B4)、下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体(B5)、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド(B6)、オレイン酸(B7)、安息香酸アルキル(B8)、キシリトール(B9)、(RS)-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチ

ルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含有する。



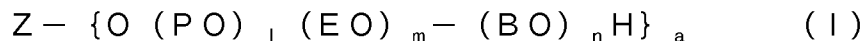
式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比（PO/EO）は1/5～5/1の範囲である。

[0044] 本発明の外用剤は成分（B）を用いることで、前述の作用効果により成分（A）のTgが5℃超と比較的高い範囲であっても、得られる外用剤の皮膜形成能を向上させ、形成される皮膜の耐摩耗性、耐水性を良好にすると考えられる。成分（B）は、1種又は2種以上を用いることができる。

成分（B）のうち、以下に、一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド（B6）、安息香酸アルキル（B8）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）について説明する。

[0045]（一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5））

成分（B5）は、下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体である。成分（B5）として、下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体のうち、異なるオキシアルキレン誘導体の混合物を用いてもよい。



式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びB

O単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比(P O/E O)は1/5~5/1の範囲である。

[0046] 一般式(1)において、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表す。aは3以上9以下の範囲である。

3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物としては、例えばヒドロキシ基が3個である場合はグリセリン、トリメチロールプロパンが挙げられ、ヒドロキシ基が4個である場合はエリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、アルキルグリコシド、及びジグリセリンが挙げられる。ヒドロキシ基が5個である場合はキシリトール、6個である場合はジペンタエリスリトール、ソルビトール、及びイノシトール、8個である場合はスクロース及びトレハロース、9個である場合はマルチトールが挙げられる。

[0047] 外用剤の皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物のうち、3個以上6個以下のヒドロキシ基を含む化合物が好ましく、3個以上4個以下のヒドロキシ基を含む化合物がより好ましく、3個のヒドロキシ基を含む化合物がさらに好ましい。すなわち前記化合物としては、グリセリン及びトリメチロールプロパンからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、より好ましくはグリセリンである。

また、成分(B5)は、3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物において、すべてのヒドロキシ基が $- \{O(P O)_l (E O)_m - (B O)_n H\}$ に置換されていることが好ましい。

[0048] 一般式(1)において、P Oはオキシプロピレン基を表す。lはP O単位の平均付加モル数を表し、皮膜の耐摩耗性向上の観点及びべたつき抑制の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは2以上である。また、同様の観点から、好ましくは10以下、より好ましくは5以下である。lの具体的範囲は、好ましくは0.5~10、より好ましくは2~10、更に好ましくは2~5である。

[0049] 一般式(1)において、EOはオキシエチレン基を表す。mはEO単位の平均付加モル数を表し、水への溶解性、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2以上である。また、皮膜の耐摩耗性向上の観点及びべたつき抑制の観点からは、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。mの具体的範囲は、好ましくは1~20、より好ましくは2~10、更に好ましくは2~8である。

[0050] 但し、皮膜の耐摩耗性向上、べたつき抑制、水への溶解性及び保湿性の観点から、質量比(PO/EO)は好ましくは1/5~5/1、より好ましくは1/4~4/1の範囲である。

PO及びEO単位を付加する順序は特に限定されず、ランダム、ブロックのいずれの形態で付加してもよい。皮膜の耐摩耗性向上の観点からは、好ましくはランダム付加である。

[0051] また一般式(1)において、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表し、例えば、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が挙げられ、好ましくはオキシブチレン基である。なおここでいう「ブチレン基」には、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-$ 、 $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ 、及び $-CH_2-C(CH_3)_2-$ が含まれ、これらの1種又は2種以上であればよい。nはBO単位の平均付加モル数を表し、皮膜の耐摩耗性向上の観点及びべたつき抑制の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、更に好ましくは1以上であり、保湿性の観点から、好ましくは5以下、より好ましくは4以下である。nの具体的範囲は、好ましくは0.5~5、より好ましくは0.8~4、更に好ましくは1~4である。

[0052] なお一般式(1)に示すように、 $(BO)_n$ 単位はオキシアルキレン誘導体の末端水素原子に結合している。

[0053] 一般式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体の市販品としては、日油(株)製の「WILBRIDE S-753」(PEG/PPG/ポリブチレングリコール-8/5/3グリセリン)等を例示できる。

## [0054] (ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド (B6))

成分 (B6) のポリオキシアルキレンアルキルグルコシドとしては、アルキルグルコシドにアルキレンオキサイドが付加した化合物が挙げられる。

上記オキシアルキレンとしては、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、好ましくは炭素数2又は3のオキシアルキレンであり、より好ましくはオキシエチレン及びオキシプロピレンからなる群から選ばれる1種以上、更に好ましくはオキシエチレンである。

上記アルキルグルコシドにおけるアルキル基としては、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

上記アルキレンオキサイドの平均付加モル数は、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、好ましくは5以上、より好ましくは10以上であり、また、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

ポリオキシアルキレンアルキルグルコシドの市販品としては、日油 (株) 製の「マクビオブライド MG-10E」(メチルグルセス-10)、「マクビオブライド MG-20E」(メチルグルセス-20)、「マクビオブライド MG-10P」(PPG-10 メチルグルコース)、「マクビオブライド MG-20P」(PPG-20 メチルグルコース)等を例示できる。

## [0055] (安息香酸アルキル (B8))

成分 (B8) の安息香酸アルキルとしては、皮膜の耐摩耗性向上及びべたつき抑制の観点から、安息香酸の炭素数12以上15以下のアルキルエステルが挙げられる。安息香酸アルキルの市販品としては、Innospec Active Chemicals LLC社製の「フィンソルブ TN」(安息香酸アルキル (C12-15))等を例示できる。

## [0056] ((RS)-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル (B10))

成分 (B10) は、オクトクリレンとも称される化合物であり、市販品と

しては、DSM（株）製の「パルソール340」等を例示できる。

[0057]（メチルフェニルポリシロキサン（B11））

成分（B11）のメチルフェニルポリシロキサンは、ジフェニルシロキシフェニルトリメチコンとも称される化合物であり、市販品としては、信越化学工業（株）製の「KF-56A」等を例示できる。

[0058] 成分（B）は、1種又は2種以上を用いることができる。

上記のうち、成分（B）としては、べたつき抑制の観点から、好ましくはフェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、前記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、安息香酸アルキル（B8）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパー2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはフェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、及び（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパー2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくはフェノキシエタノール（B1）及びパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）からなる群から選ばれる1種以上である。

[0059] 外用剤中の成分（B）の含有量は、皮膜の耐摩耗性向上の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.8質量%以上、より更に好ましくは1.2質量%以上である。また、べたつき抑制の観点からは、好ましくは20質量%以下、より好ましくは12質量%以下、更に好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下である。外用剤中の成分（B）の含有量の具体的範囲は、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.3~12質量%、更に好ましくは0.5~8質量%、より更に好ましくは0.5~5質量%、より更に好ましくは0.8~5質量%、より更に好ましくは1.2~3質量%である。

[0060] 外用剤中の成分（A）及び成分（B）の含有量は、好ましくは、成分（A）の含有量が0.1～5質量%でかつ成分（B）の含有量が0.1～20質量%、より好ましくは、成分（A）の含有量が0.3～4質量%でかつ成分（B）の含有量が0.3～12質量%、更に好ましくは、成分（A）の含有量が0.5～3.5質量%でかつ成分（B）の含有量が0.5～8質量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が0.5～3.5質量%でかつ成分（B）の含有量が0.5～5質量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が0.8～3質量%でかつ成分（B）の含有量が0.8～5質量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が1.2～2.5質量%でかつ成分（B）の含有量が1.2～3質量%である。

外用剤中の成分（A）と成分（B）との含有量比は、成分（A）及び成分（B）の種類により適宜選択することができるが、べたつき抑制の観点から、質量比で5：1～1：5が好ましく、4：1～1：4がより好ましく、2：1～1：2が更に好ましい。

[0061] [水性媒体]

本発明の外用剤は、水性媒体を含有することができる。水性媒体としては、水；エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；1，3-ブチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数6以下の低分子ジオール及びトリオールが挙げられ、水及び低級アルコールからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、水及びエタノールからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、少なくとも水を含有することが好ましい。

外用剤中の水性媒体の含有量は、外用剤の剤型により適宜選択することができるが、通常、1～99.8質量%の範囲である。外用剤中の水性媒体の含有量は、外用剤中のすべての有効成分の残部であってよい。

[0062] [その他の成分]

本発明の外用剤は、前記成分の他、外用剤の用途に応じて使用される美容成分や薬効成分、並びに、皮膚化粧品等の外用剤に通常使用される成分を、

本発明の目的を損なわない範囲で適宜含有してもよい。当該成分としては、例えば、成分（B）以外の、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、増粘剤、油剤、pH調整剤、殺菌剤、抗炎症剤、防腐剤、着色剤、キレート剤、保湿剤、パール剤、セラミド類、香料等が挙げられる。

[0063] 本発明の外用剤の製造方法は特に限定されない。例えば、成分（A）、成分（B）、及び必要に応じて用いられるその他の成分を実施例に記載の方法で配合し、公知の攪拌装置等を用いて混合することにより製造できる。

[0064] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物を開示する。

[0065] <1> 下記成分（A）及び成分（B）を含有する外用剤。

成分（A）：

（a）スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

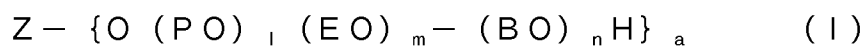
（b）イオン性親水性モノマー又はその塩

に由来する構成単位を含み、

（a）と（b）の質量比（a）／（b）が99.5／0.5～80／20であり、ガラス転移温度が5℃超120℃以下であるイオン性ポリマー粒子

成分（B）：

フェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、ベンジルアルコール（B3）、ソルビトール（B4）、下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド（B6）、オレイン酸（B7）、安息香酸アルキル（B8）、キシリトール（B9）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパー-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上の化合物



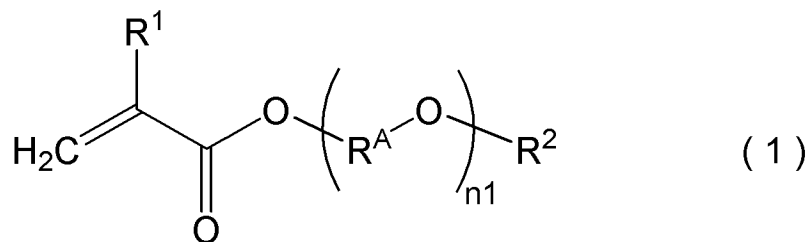
式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオ

キシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比(PO/EO)は1/5~5/1の範囲である。

[0066] <2>成分(A)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、好ましくは10℃以上105℃以下、より好ましくは10℃以上100℃以下、更に好ましくは15℃以上100℃以下、より更に好ましくは20℃以上100℃以下、より更に好ましくは30℃以上95℃以下、より更に好ましくは30℃以上70℃以下、より更に好ましくは30℃以上50℃以下、より更に好ましくは30℃以上45℃以下である<1>に記載の外用剤。

[0067] <3>疎水性アクリル系モノマーが下記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルである、<1>又は<2>に記載の外用剤。

[化2]



式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>はヒドロキシ基を有していてもよい、炭素数1以上24以下の鎖状脂肪族基、炭素数5以上24以下の環状脂肪族基、炭素数6以上24以下のアリール基、又は炭素数7以上24以下のアルキル基を示し、R<sup>A</sup>は炭素数2以上4以下のアルキレン基を示す。n<sub>1</sub>は0以上30以下の整数である。

[0068] <4>イオン性親水性モノマー又はその塩(b)がアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、及びこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上である、<1>~<3>のいずれか1に記載の外用剤。

[0069] <5>疎水性モノマー(a)が下記モノマー(a<sub>1</sub>)及びモノマー(a<sub>2</sub>)を含有する、<1>~<4>のいずれか1に記載の外用剤。

(a 1) スチレン、酢酸ビニル、及び、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃超の(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる1種以上

(a 2) ホモポリマーのガラス転移温度が5℃以下の(メタ)アクリル酸エステル

[0070] <6>モノマー(a 1)のホモポリマーのガラス転移温度とモノマー(a 2)のホモポリマーとのガラス転移温度の差が、好ましくは15℃以上200℃以下、より好ましくは50℃以上200℃以下、更に好ましくは50℃以上180℃以下、より更に好ましくは80℃以上180℃以下、より更に好ましくは100℃以上180℃以下、より更に好ましくは120℃以上180℃以下、より更に好ましくは140℃以上170℃以下である、<5>に記載の外用剤。

[0071] <7>成分(A)の平均粒径が、好ましくは150nm以上800nm以下、より好ましくは200nm以上700nm以下、更に好ましくは300nm以上600nm以下、より更に好ましくは300nm以上550nm以下である、<1>~<6>のいずれか1に記載の外用剤。

[0072] <8>モノマー(a 1)とモノマー(a 2)の質量比(a 1)/(a 2)が、好ましくは50/50~99/1、より好ましくは50/50~90/10、更に好ましくは54/46~85/15、より更に好ましくは54/46~80/20、より更に好ましくは60/40~80/20、より更に好ましくは65/35~80/20である、<5>~<7>のいずれか1に記載の外用剤。

[0073] <9>成分(A)を構成する全モノマー中の疎水性モノマー(a)及びイオン性親水性モノマー又はその塩(b)の合計量が、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、より更に好ましくは98質量%以上である、<1>~<8>のいずれか1に記載の外用剤。

[0074] <10>疎水性モノマー(a)中のモノマー(a 1)及びモノマー(a 2)の合計量が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、

更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上である、<5>~<9>のいずれか1に記載の外用剤。

[0075] <11>成分(A)の含有量が、好ましくは0.1~5質量%、より好ましくは0.3~4質量%、更に好ましくは0.5~3.5質量%、より更に好ましくは0.8~3質量%、より更に好ましくは1.2~2.5質量%である、<1>~<10>のいずれか1に記載の外用剤。

[0076] <12>成分(B)が、好ましくはフェノキシエタノール(B1)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(B2)、前記一般式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体(B5)、安息香酸アルキル(B8)、(RS)-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル(B10)、及びメチルフェニルポリシロキサン(B11)からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはフェノキシエタノール(B1)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(B2)、及び(RS)-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル(B10)からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくはフェノキシエタノール(B1)及びパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(B2)からなる群から選ばれる1種以上である、<1>~<11>のいずれか1に記載の外用剤。

[0077] <13>成分(B)の含有量が、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.3~12質量%、更に好ましくは0.5~8質量%、より更に好ましくは0.5~5質量%、より更に好ましくは0.8~5質量%、より更に好ましくは1.2~3質量%である、<1>~<12>のいずれか1に記載の外用剤。

[0078] <14>外用剤中の成分(A)及び成分(B)の含有量が、好ましくは、成分(A)の含有量が0.1~5質量%でかつ成分(B)の含有量が0.1~20質量%、より好ましくは、成分(A)の含有量が0.3~4質量%でかつ成分(B)の含有量が0.3~12質量%、更に好ましくは、成分(A)の含有量が0.5~3.5質量%でかつ成分(B)の含有量が0.5~8質

量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が0.5～3.5質量%でかつ成分（B）の含有量が0.5～5質量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が0.8～3質量%でかつ成分（B）の含有量が0.8～5質量%、より更に好ましくは、成分（A）の含有量が1.2～2.5質量%でかつ成分（B）の含有量が1.2～3質量%である、＜1＞～＜13＞のいずれか1に記載の外用剤。

[0079] ＜15＞外用剤中の成分（A）と成分（B）との含有量比が、質量比で好ましくは5：1～1：5、より好ましくは4：1～1：4、更に好ましくは2：1～1：2である、＜1＞～＜14＞のいずれか1に記載の外用剤。

[0080] ＜16＞下記成分（A）及び成分（B）を含有する外用剤。

成分（A）：

（a）スチレン、酢酸ビニル並びに（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

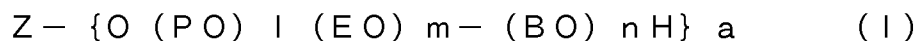
（b）アクリル酸、及びメタクリル酸からなる群から選ばれる1種以上のイオン性親水性モノマー又はその塩

に由来する構成単位を含み、

（a）と（b）の質量比（a）／（b）が99／1～95／5であり、ガラス転移温度が10℃以上105℃以下であるイオン性ポリマー粒子

成分（B）：

フェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、ベンジルアルコール（B3）、ソルビトール（B4）、下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド（B6）、オレイン酸（B7）、安息香酸アルキル（B8）、キシリトール（B9）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパー-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上の化合物



式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比(PO/EO)は1/5～5/1の範囲である。

[0081] <17>成分(A)の含有量が、0.3～4質量%である、<16>に記載の外用剤。

[0082] <18>成分(B)の含有量が、0.3～12質量%である、<16>又は<17>に記載の外用剤。

[0083] <19>成分(A)の含有量が0.3～4質量%でかつ成分(B)の含有量が0.3～12質量%である、<16>～<18>のいずれか1に記載の外用剤。

[0084] <20>外用剤中の成分(A)と成分(B)との含有量比が、質量比で5:1～1:5である、<16>～<19>のいずれか1に記載の外用剤。

## 実施例

[0085] 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。

[0086] (ガラス転移温度(T<sub>g</sub>))

ポリマー粒子のガラス転移温度は、実施例で使用した各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>の値を使用して下記式(1)から求めた。

[数2]

$$\frac{1}{273 + T_g} = \frac{w_1}{273 + T_{g1}} + \frac{w_2}{273 + T_{g2}} + \dots \quad (1)$$

w<sub>1</sub>、w<sub>2</sub>、… : 各モノマーの重量分率 (重量分率の合計は1)

T<sub>g1</sub>、T<sub>g2</sub>、… : 各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub> (°C)

[0087] なお、実施例で使用した各モノマーのホモポリマーのT<sub>g</sub>は下記である。

ポリメタクリル酸メチル：105℃

ポリスチレン：100℃

ポリ酢酸ビニル：32℃

ポリアクリル酸n-ブチル：-54℃

ポリアクリル酸：106℃

[0088] (ポリマー粒子の平均粒径)

ポリマー粒子の平均粒径（メジアン径：D<sub>50</sub>）は、（株）堀場製作所製のレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-920」を用い、25℃において、水を分散媒として相対屈折率：1.200-0.000iとして測定した。

[0089] (べたつき)

専門パネラー5名により、前腕内側に直径5cmの円に各例で得られた外用剤を20μL塗布し、25℃、57RH%下で20秒間かけて塗り延ばした。その後、使用感（べたつき感）を、下記評価基準に従い評価し、5名の平均スコアを求めた。

5：べたつきをまったく感じない

4：べたつきを感じない

3：べたつきをやや感じる

2：べたつきを感じる

1：べたつきを非常に感じる

[0090] (耐摩耗性)

3cm×10cmのガラス板に、各例で得られた外用剤を100μL塗布し、25℃で60分乾燥させて皮膜を形成した。この皮膜の上に、15gf/cm<sup>2</sup>の圧力がかかる重りを乗せた人工皮革を載置して、ガラス板面に対し平行に、100mm/秒の速度で引っ張り、皮膜が壊れなければ「良好」、壊れれば「不良」と評価した。

[0091] 製造例1（ポリマー粒子1の分散液の製造）

イオン交換水 510 g を 1 L のガラス製セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。フラスコを 70°C 付近まで昇温し、系内が 70°C に達した後、過硫酸アンモニウム 1.5 g をイオン交換水 15 g に溶解した溶液を添加した。次いで、メタクリル酸メチル 204 g、アクリル酸 n-ブチル 87 g、及びアクリル酸 9 g を均一に混合したモノマー溶液を、3 時間かけて系内に一定速度で滴下した。滴下終了後、70°C 付近で 1 時間保持した後、75°C 付近まで昇温し 3 時間保持することで重合及び熟成を行った。得られた反応溶液を冷却した後、1 N-水酸化ナトリウム水溶液 43.7 g を添加して中和した。さらに凝集物をメッシュ濾過 (200 mesh) で取り除き、固形分 35 質量% のポリマー粒子 1 の分散液を得た。ポリマー粒子 1 のガラス転移温度は 39°C、平均粒径は 450 nm であった。

[0092] 製造例 2, 3 (ポリマー粒子 2, 3 の分散液の製造)

メタクリル酸メチル及びアクリル酸 n-ブチルの合計量 291 g を、表 1 に示すモノマー組成 (質量比) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様の方法でポリマー粒子 2, 3 の分散液を製造した。ポリマー粒子 2, 3 のガラス転移温度、平均粒径を表 1 に示す。

[0093] 製造例 4 (ポリマー粒子 6 の分散液の製造)

イオン交換水 510 g を 1 L のガラス製セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。フラスコを 70°C 付近まで昇温し、系内が 70°C に達した後、過硫酸アンモニウム 1.5 g をイオン交換水 15 g に溶解した溶液を添加した。次いで、スチレン 285 g、アクリル酸 n-ブチル 6 g、及びアクリル酸 9 g を均一に混合したモノマー溶液を、3 時間かけて系内に一定速度で滴下した。滴下終了後、70°C 付近で 1 時間保持した後、75°C 付近まで昇温し 3 時間保持することで重合及び熟成を行った。得られた反応溶液を冷却した後、1 N-水酸化ナトリウム水溶液 43.7 g を添加して中和した。さらに凝集物をメッシュ濾過 (200 mesh) で取り除き、固形分 35 質量% のポリマー粒子 6 の分散液を得た。ポリマー粒子 6 のガラス転移温度、平均粒径を表 1 に示す。

## [0094] 製造例 5 (ポリマー粒子 7 の分散液の製造)

イオン交換水 510 g を 1 L のガラス製セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 30 分攪拌した。フラスコを 70°C 付近まで昇温し、系内が 70°C に達した後、過硫酸アンモニウム 1.5 g をイオン交換水 15 g に溶解した溶液を添加した。次いで、酢酸ビニル 225 g、アクリル酸 n-ブチル 66 g、及びアクリル酸 9 g を均一に混合したモノマー溶液を、3 時間かけて系内に一定速度で滴下した。滴下終了後、70°C 付近で 1 時間保持した後、75°C 付近まで昇温し 3 時間保持することで重合及び熟成を行った。得られた反応溶液を冷却した後、1 N-水酸化ナトリウム水溶液 43.7 g を添加して中和した。さらに凝集物をメッシュ濾過 (200 mesh) で取り除き、固形分 35 質量% のポリマー粒子 7 の分散液を得た。ポリマー粒子 7 のガラス転移温度、平均粒径を表 1 に示す。

## [0095] 製造例 6 (ポリマー粒子 8 の分散液の製造)

スチレン及びアクリル酸 n-ブチルの合計量 291 g を、表 1 に示すモノマー組成 (質量比) に変更したこと以外は、製造例 4 と同様の方法で、ポリマー粒子 8 の分散液を得た。ポリマー粒子 8 のガラス転移温度、平均粒径を表 1 に示す。

## [0096] 比較製造例 1, 2 (ポリマー粒子 4, 5 の分散液の製造)

メタクリル酸メチル及びアクリル酸 n-ブチルの合計量 291 g を、表 1 に示すモノマー組成 (質量比) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様の方法で、比較例用のポリマー粒子 4, 5 の分散液を製造した。ポリマー粒子のガラス転移温度、平均粒径を表 1 に示す。

## [0097]

[表1]

表 1

|        |         | モノマー組成(質量比)       |          |               |                    |          | 質量比<br>(a1)/(a2) | 物性              |              |
|--------|---------|-------------------|----------|---------------|--------------------|----------|------------------|-----------------|--------------|
|        |         | メタクリル酸メ<br>チル(a1) | スチレン(a1) | 酢酸ビニル<br>(a1) | アクリル酸n-<br>ブチル(a2) | アクリル酸(b) |                  | ガラス転移<br>温度(°C) | 平均粒径<br>(nm) |
| 製造例1   | ポリマー粒子1 | 68                | -        | -             | 29                 | 3        | 70/30            | 39              | 450          |
| 製造例2   | ポリマー粒子2 | 60                | -        | -             | 37                 | 3        | 62/38            | 25              | 460          |
| 製造例3   | ポリマー粒子3 | 54                | -        | -             | 43                 | 3        | 56/44            | 15              | 390          |
| 製造例4   | ポリマー粒子6 | -                 | 95       | -             | 2                  | 3        | 98/2             | 95              | 150          |
| 製造例5   | ポリマー粒子7 | -                 | -        | 75            | 22                 | 3        | 77/23            | 9               | 150          |
| 製造例6   | ポリマー粒子8 | -                 | 68       | -             | 29                 | 3        | 70/30            | 37              | 160          |
| 比較製造例1 | ポリマー粒子4 | 16                | -        | -             | 81                 | 3        | 16/84            | -35             | 310          |
| 比較製造例2 | ポリマー粒子5 | 47                | -        | -             | 50                 | 3        | 48/52            | 4               | 360          |

## [0098] 実施例1～25、比較例1～18（外用剤の製造及び評価）

表2に示す各成分を混合し、各例の水中油型の外用剤を得た。表2に記載した配合量は各成分の有効成分量（質量％）である。得られた外用剤を用いて、前記方法によりべたつき及び耐摩耗性の評価を行った。結果を表2に示す。

なお、比較例5～18は耐摩耗性が劣るため、べたつきの評価は行わなかった。

## [0099]

[表2]

表 2

|       | ポリマー粒子  |             |          | 成分(B)又は成分(B') |                                    |     | その他の化合物  |     | 水    |      | 評価 |  |
|-------|---------|-------------|----------|---------------|------------------------------------|-----|----------|-----|------|------|----|--|
|       | 種類      | ガラス転移温度(°C) | 含有量(質量%) | 種類            | 含有量(質量%)                           | 種類  | 含有量(質量%) | 含有量 | べたつき | 耐摩耗性 |    |  |
| 実施例1  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例2  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 0.5 | -        | -   | バランス | 4.8  | 良好 |  |
| 実施例3  | ポリマー粒子1 | 39          | 0.5      | B1            | フェノキシエタノール                         | 0.5 | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例4  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル <sup>*1</sup>  | 2   | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例5  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル <sup>*1</sup>  | 2   | エタノール    | 20  | バランス | 4.8  | 良好 |  |
| 実施例6  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル <sup>*1</sup>  | 8   | エタノール    | 20  | バランス | 4.0  | 良好 |  |
| 実施例7  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル <sup>*1</sup>  | 0.5 | -        | -   | バランス | 4.8  | 良好 |  |
| 実施例8  | ポリマー粒子1 | 39          | 0.5      | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル <sup>*1</sup>  | 0.5 | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例9  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B3            | ベンジルアルコール                          | 2   | -        | -   | バランス | 4.2  | 良好 |  |
| 実施例10 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B4            | ソルビトール                             | 2   | -        | -   | バランス | 4.0  | 良好 |  |
| 実施例11 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B5            | 式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体 <sup>*2</sup> | 2   | -        | -   | バランス | 4.4  | 良好 |  |
| 実施例12 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B6            | ポリオキシアルキレンアルキルゲルコンド <sup>*3</sup>  | 2   | -        | -   | バランス | 3.8  | 良好 |  |
| 実施例13 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B7            | オレイン酸                              | 2   | -        | -   | バランス | 3.4  | 良好 |  |
| 実施例14 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B8            | 安息香酸アルキル(C12-15) <sup>*4</sup>     | 2   | エタノール    | 20  | バランス | 4.4  | 良好 |  |
| 実施例15 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B9            | キシリトール                             | 2   | -        | -   | バランス | 4.0  | 良好 |  |
| 実施例16 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B10           | オクトクレリン <sup>*5</sup>              | 2   | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例17 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B11           | メチルフェニルポリシロキサン <sup>*6</sup>       | 2   | -        | -   | バランス | 4.4  | 良好 |  |
| 実施例18 | ポリマー粒子2 | 25          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 3.8  | 良好 |  |
| 実施例19 | ポリマー粒子3 | 15          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 3.2  | 良好 |  |
| 実施例20 | ポリマー粒子6 | 95          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 4.6  | 良好 |  |
| 実施例21 | ポリマー粒子6 | 95          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル*1              | 2   | エタノール    | 20  | バランス | 4.4  | 良好 |  |
| 実施例22 | ポリマー粒子7 | 9           | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 3.4  | 良好 |  |
| 実施例23 | ポリマー粒子7 | 9           | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル*1              | 2   | エタノール    | 20  | バランス | 3.2  | 良好 |  |
| 実施例24 | ポリマー粒子8 | 37          | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 4.4  | 良好 |  |
| 実施例25 | ポリマー粒子8 | 37          | 2        | B2            | パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル*1              | 2   | エタノール    | 20  | バランス | 4.0  | 良好 |  |
| 比較例1  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | -             | -                                  | -   | -        | -   | バランス | 5.0  | 不良 |  |
| 比較例2  | ポリマー粒子3 | 15          | 2        | -             | -                                  | -   | -        | -   | バランス | 4.2  | 不良 |  |
| 比較例3  | ポリマー粒子4 | -35         | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 1.4  | 良好 |  |
| 比較例4  | ポリマー粒子5 | 4           | 2        | B1            | フェノキシエタノール                         | 2   | -        | -   | バランス | 2.2  | 良好 |  |
| 比較例5  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B1'           | プロピレングリコール                         | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例6  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B2'           | グリセリン                              | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例7  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B3'           | プロパンジオール                           | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例8  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B4'           | 1,3-ブタンジオール                        | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例9  | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B5'           | ポリエチレングリコール <sup>*7</sup>          | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例10 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B6'           | ジメチルポリシロキサン <sup>*8</sup>          | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例11 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B7'           | 水添ポリノブテン <sup>*9</sup>             | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例12 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B8'           | オリブ油 <sup>*10</sup>                | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例13 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B9'           | パルミチン酸イソプロピル <sup>*11</sup>        | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例14 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B10'          | ジカプリン酸ネオペンチルグリコール <sup>*12</sup>   | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例15 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B11'          | イソノナン酸イソノニル <sup>*13</sup>         | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例16 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B12'          | ミリスチン酸イソプロピル <sup>*14</sup>        | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例17 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B13'          | カプリルメチコン <sup>*15</sup>            | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |
| 比較例18 | ポリマー粒子1 | 39          | 2        | B14'          | トリエチルヘキサノール <sup>*16</sup>         | 2   | -        | -   | バランス | -    | 不良 |  |

[0100] 表2の配合成分は下記である。

\*1 パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル：ユビナルMC80（BASFS社製）

\*2 式(1)で示されるオキシアルキレン誘導体（PEG/PPG/ポリ

- ブチレングリコール-8/5/3グリセリン) : WILBRIDE S-753 (日油 (株) 製)
- \*3 ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド (メチルグルセス-20) : マクビオブライド MG-20E (日油 (株) 製)
- \*4 安息香酸アルキル (C12-15) : フィンソルブ TN (Innospec Active Chemicals LLC社製)
- \*5 オクトクリレン : パルソール340 (DSM (株) 製)
- \*6 メチルフェニルポリシロキサン : KF-56A (信越化学工業 (株) 製)
- \*7 ポリエチレングリコール : PEG-1540 (三洋化成工業 (株) 製)
- \*8 ジメチルポリシロキサン : シリコーンKF-96L-2CS (信越化学工業 (株) 製)
- \*9 水添ポリイソブテン : パールリーム4 (日油 (株) 製)
- \*10 オリーブ油 : クロピュア OL (クローダジャパン (株) 製)
- \*11 パルミチン酸イソプロピル : エキセパール IPP (花王 (株) 製)
- \*12 ジカプリン酸ネオペンチルグリコール : エステモール N-01 (日清オイリオグループ (株) 製)
- \*13 イソノナン酸イソノニル : サラコス99 (日清オイリオグループ (株) 製)
- \*14 ミリスチン酸イソプロピル : エキセパール IPM (花王 (株) 製)
- \*15 カプリリルメチコン : SS-3408 (東レ・ダウコーニング (株) 製)
- \*16 トリエチルヘキサノイン : T. I. O (日清オイリオグループ (株) 製)

[0101] 表2より、所定の成分(A)及び成分(B)を含有する本発明の外用剤は

、耐摩耗性が良好で皮膜形成能に優れており、得られた皮膜のべたつきも少ないことがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0102] 本発明の外用剤は、べたつきが少なく使用感に優れ、かつ皮膜形成能が高く耐摩耗性に優れることから、例えば皮膚化粧品として有用である。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記成分（A）及び成分（B）を含有する外用剤。

成分（A）：

（a）スチレン及びその誘導体、ビニルエステル、並びに疎水性アクリル系モノマーからなる群から選ばれる1種以上の疎水性モノマー、及び

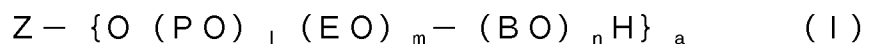
（b）イオン性親水性モノマー又はその塩

に由来する構成単位を含み、

（a）と（b）の質量比（a）／（b）が99.5／0.5～80／20であり、ガラス転移温度が5℃超120℃以下であるイオン性ポリマー粒子

成分（B）：

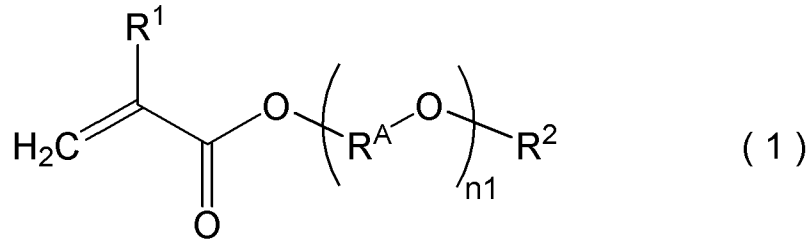
フェノキシエタノール（B1）、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（B2）、ベンジルアルコール（B3）、ソルビトール（B4）、下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン誘導体（B5）、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド（B6）、オレイン酸（B7）、安息香酸アルキル（B8）、キシリトール（B9）、（RS）-2-シアノ-3,3-ジフェニルプロパン-2-エン酸-2-エチルヘキシルエステル（B10）、及びメチルフェニルポリシロキサン（B11）からなる群から選ばれる1種以上の化合物



式中、Zは3個以上9個以下のヒドロキシ基を含む化合物からa個のヒドロキシ基を除いた残基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、EOはオキシエチレン基を表し、BOは炭素数4のオキシアルキレン基を表す。aは3以上9以下の範囲である。l、m、及びnはそれぞれPO、EO、及びBO単位の平均付加モル数を表し、lは0.5以上10以下、mは1以上20以下、nは0.5以上5以下である。但し、質量比（PO／EO）は1／5～5／1の範囲である。

[請求項2] 疎水性アクリル系モノマーが下記一般式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルである、請求項1に記載の外用剤。

[化1]



式（1）中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>はヒドロキシ基を有していてもよい、炭素数1以上24以下の鎖状脂肪族基、炭素数5以上24以下の環状脂肪族基、炭素数6以上24以下のアリール基、又は炭素数7以上24以下のアラルキル基を示し、R<sup>A</sup>は炭素数2以上4以下のアルキレン基を示す。n<sub>1</sub>は0以上30以下の整数である。

[請求項3] イオン性親水性モノマー又はその塩（b）がアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、及びこれらの塩からなる群から選ばれる1種以上である、請求項1又は2に記載の外用剤。

[請求項4] 疎水性モノマー（a）が下記モノマー（a1）及びモノマー（a2）を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の外用剤。

（a1）スチレン、酢酸ビニル、及び、ホモポリマーのガラス転移温度が5℃超の（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる1種以上

（a2）ホモポリマーのガラス転移温度が5℃以下の（メタ）アクリル酸エステル

[請求項5] モノマー（a1）のホモポリマーのガラス転移温度とモノマー（a2）のホモポリマーとのガラス転移温度の差が15℃以上である、請求項4に記載の外用剤。

[請求項6] 成分（A）の平均粒径が150nm以上800nm以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の外用剤。

- [請求項7] モノマー (a 1) とモノマー (a 2) の質量比 (a 1) / (a 2) が 50 / 50 ~ 99 / 1 である、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の外用剤。
- [請求項8] 成分 (A) を構成する全モノマー中の疎水性モノマー (a) 及びイオン性親水性モノマー又はその塩 (b) の合計量が 80 質量%以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の外用剤。
- [請求項9] 疎水性モノマー (a) 中のモノマー (a 1) 及びモノマー (a 2) の合計量が 80 質量%以上である、請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の外用剤。
- [請求項10] 成分 (A) の含有量が 0.1 質量%以上 5 質量%以下でかつ成分 (B) の含有量が 0.1 質量%以上 20 質量%以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の外用剤。
- [請求項11] 成分 (A) と成分 (B) との含有量比が、質量比で 5 : 1 ~ 1 : 5 である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の外用剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2019/038448

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl. A61K8/34 (2006.01) i, A61K8/36 (2006.01) i, A61K8/37 (2006.01) i,<br>A61K8/81 (2006.01) i, A61K8/86 (2006.01) i, A61K8/891 (2006.01) i,<br>A61Q1/00 (2006.01) i<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. A61K8/34, A61K8/36, A61K8/37, A61K8/81, A61K8/86, A61K8/891,<br>A61Q1/00<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2019<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2019<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | JP 09-125091 A (KAO CORP.) 13 May 1997, paragraphs [0001], [0024], [0037]-[0041], [0047]-[0048], [0051]-[0052] (Family: none)  | 1-11   |
| X  | JP 10-067617 A (BASF AG.) 10 March 1998, paragraphs [0001], [0045]-[0046], [0050] & US 6132705 A, column 1, lines 3-8, column 6, lines 27-67, table 1, example 26 & DE 19627204 A1 | 1-11   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>19 December 2019 (19.12.2019)   |  | Date of mailing of the international search report<br>07 January 2019 (07.01.2019) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/038448

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2005-002207 A (NIPPON NSC LTD.) 06 January 2005, entire text & EP 1486514 A1                               | 1-11                  |
| A         | JP 2011-037727 A (KAO CORP.) 24 February 2011, entire text (Family: none)                                     | 1-11                  |
| A         | JP 02-262512 A (SHIONOGI & CO., LTD.) 25 October 1990, entire text & US 5346977 A, entire text & EP 391274 A2 | 1-11                  |
| A         | US 5614049 A (WACKER CHEMIE GMBH) 25 March 1997, entire text & WO 1995/013418 A1 & EP 728235 A1               | 1-11                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/34(2006.01)i, A61K8/36(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/34, A61K8/36, A61K8/37, A61K8/81, A61K8/86, A61K8/891, A61Q1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X               | JP 09-125091 A (花王株式会社)<br>1997.05.13, [0001], [0024], [0037] - [0041], [0047] - [0048],<br>[0051] - [0052]<br>(ファミリーなし)                                       | 1-11           |
| X               | JP 10-067617 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト)<br>1998.03.10, [0001], [0045] - [0046], [0050]<br>& US 6132705 A, 第1欄3-8行目, 第6欄27行目-67行目, 表1,<br>実施例26 & DE 19627204 A1 | 1-11           |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

|   |  |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献   |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                 | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                         | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |  |

|   |  |
|---|--|
| 国際調査を完了した日<br>19.12.2019  | 国際調査報告の発送日<br>07.01.2020                               |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>岡田 三恵<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3421 |
|   | 4D 3768  |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2005-002207 A (日本エヌエスシー株式会社)<br>2005.01.06, 全文<br>& EP 1486514 A1                      | 1-11           |
| A                     | JP 2011-037727 A (花王株式会社)<br>2011.02.24, 全文<br>(ファミリーなし)                                  | 1-11           |
| A                     | JP 02-262512 A (塩野義製薬株式会社)<br>1990.10.25, 全文<br>& US 5346977 A, 全文 & EP 391274 A2         | 1-11           |
| A                     | US 5614049 A (WACKER CHEMIE GMBH)<br>1997.03.25, 全文<br>& WO 1995/013418 A1 & EP 728235 A1 | 1-11           |