(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-277384
(P2004-277384A)
(43)公開日　平成16年10月7日(2004.10.7)

(51)Int.Cl.[7]	FI			テーマコード（参考）
A61K 7/00	A61K	7/00	J	4C083
A61K 7/02	A61K	7/00	M	4J002
A61K 7/025	A61K	7/00	N	4J100
A61K 7/032	A61K	7/00	R	
A61K 7/04	A61K	7/00	S	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 32 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-74537(P2003-74537)
(22)出願日　平成15年3月18日(2003.3.18)

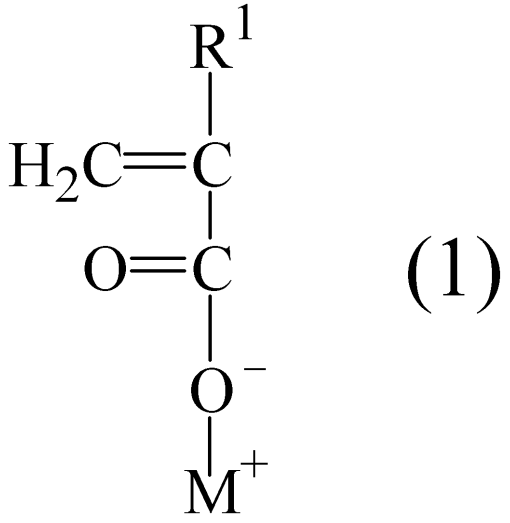
(71)出願人　000001959
株式会社資生堂
東京都中央区銀座７丁目５番５号
(74)代理人　100092901
弁理士　岩橋　祐司
(72)発明者　佐藤　佳子
神奈川県横浜市都筑区早渕２丁目２番１号　株式会社資生堂リサーチセンター（新横浜）内
(72)発明者　吉田　克典
神奈川県横浜市都筑区早渕２丁目２番１号　株式会社資生堂リサーチセンター（新横浜）内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】外用剤組成物

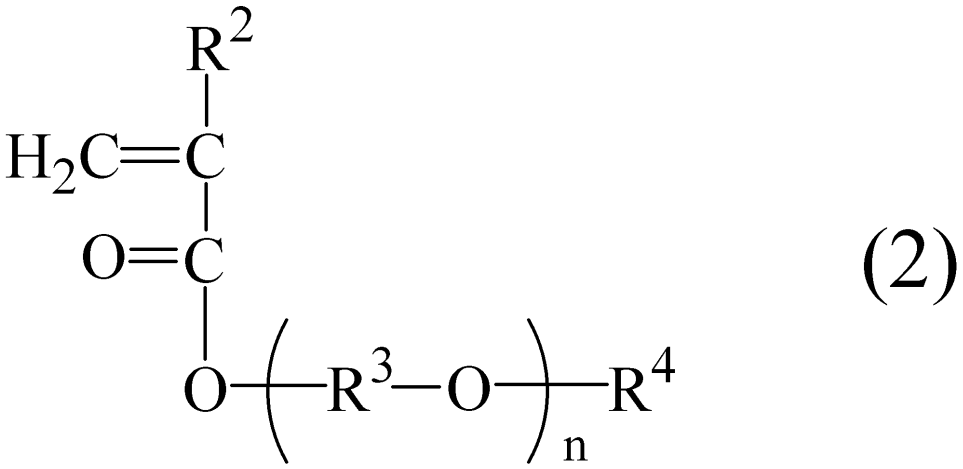
(57)【要約】
【課題】本発明の目的は、高い粘度を有しながら、製剤の安全性及び使用性に優れ、さらには酸性条件下、塩存在下、高温条件下における粘度の安定性にも優れた外用剤組成物を提供することにある。
【解決手段】構成モノマーとして下記一般式（１）で示されるモノマー（Ａ）と、下記一般式（２）で示されるモノマー（Ｂ）とを含有し、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９９：１～７０：３０である共重合体高分子、を含有することを特徴とする外用剤組成物。
【化１】

【特許請求の範囲】
【請求項１】
構成モノマーとして下記一般式（１）で示されるモノマー（Ａ）と、下記一般式（２）で示されるモノマー（Ｂ）とを含有し、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９９：１～７０：３０である共重合体高分子、を含有することを特徴とする外用剤組成物。
【化１】



(1)

（式中、R^1は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｍは水素、又は１価の金属原子を表す。）
【化２】

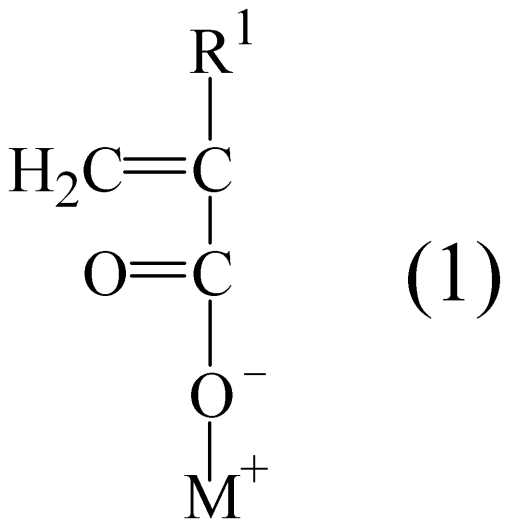


(2)

（式中、R^2は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^3は炭素数１～３のアルキレン基を表し、R^4は炭素数１～４のアルキル基を表し、ｎは１～３の整数を表す。）
【請求項２】
請求項１に記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がメチル基又はエチル基であることを特徴とする外用剤組成物。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子のｎが２であることを特徴とする外用剤組成物。
【請求項４】
請求項２又は３に記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がメチル基であ

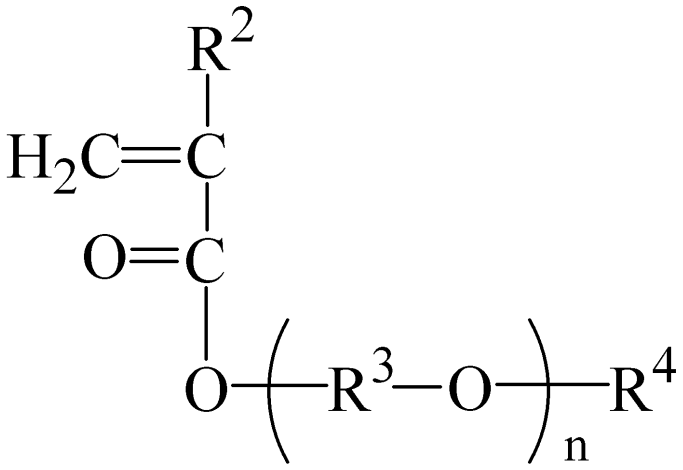
り、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～７０：３０であることを特徴とする外用剤組成物。
【請求項５】
請求項２又は３に記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がエチル基であり、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～８０：２０であることを特徴とする外用剤組成物。
【請求項６】
請求項１から５のいずれかに記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子が構成モノマーとして架橋剤モノマー（Ｃ）を構成モノマー総量の１．０モル％以下含有していることを特徴とする外用剤組成物。
【請求項７】
請求項１から６のいずれかに記載の外用剤組成物において、該共重合体高分子を０．２～２０質量％含有することを特徴とする外用剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、外用剤組成物、特に配合される増粘剤高分子の増粘性及び使用感触の向上、酸性条件下、塩存在下、高温条件下における増粘安定性の向上に関する。
【０００２】
【従来の技術】
化粧品や医薬品等の分野においては、製品の剤型を保持するために種々の増粘ゲル化剤が用いられている。例えば、有機化合物としては多糖類、カゼイン等の天然高分子、ポリオキシエチレン、アクリル酸ポリマー等の合成高分子等が、また、無機化合物としてはモンモリロナイトをはじめとする各種粘土鉱物等が、それぞれの目的や効果に応じて適宜選択、使用されている。
【０００３】
これらの中でも、特にアクリル酸系ポリマーは、比較的安価で、高い増粘性を有することが知られている。このため、アクリル酸系ポリマーは、化粧品の分野で増粘剤として好適に使用されており、例えば、乳液、クリーム等の乳化化粧料、頭髪化粧料に配合されている。
【０００４】
しかしながら、高い粘度を得ようとして、これらの増粘剤を化粧料中に大量に配合すると、製剤の安全性及び使用性の点が問題となるため、少量の配合で系をゲル化させる必要があり、このために、ゲル化能の更なる向上が要求されていた。
また、アクリル酸系ポリマーは、酸性条件下や、塩の存在下で粘度が低下してしまうため、酸性成分や塩との共配合が難しく配合処方が制限されるという問題があった。さらに、アクリル酸系ポリマーは、高温条件下における粘度の安定性が悪いという問題もあり、このような条件下での増粘安定性も要求されていた。
【０００５】
これに対して、近年、合成高分子の分野では、構成モノマーの種類や組成割合を変化させることによって、優れた機能を有する共重合体を開発することを目的とした研究が盛んに行われており、アクリル酸系ポリマーにおいても、種々の機能性共重合体が現在までに提案されている（例えば、特許文献１～３参照）。
【０００６】
【特許文献１】
特開平７－１４９８４８号公報
【特許文献２】
特開平９－１５７１３０号公報
【特許文献３】
特開平１１－１５２３０２号公報

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、前述したような増粘性、増粘安定性の点において、当該技術分野の要求を十分に満たすような増粘剤高分子は、これまでに得られておいなかった。このため、従来の増粘剤を配合した外用剤組成物においては、高い粘度と、製剤の安全性及び使用性、さらには酸性条件下、塩存在下、高温条件下における粘度の安定性とを全て兼ね備えたものは得られていなかった。
本発明は、前記従来技術の問題点に鑑み行われたものであり、その目的は、高い粘度を有しながら、製剤の安全性及び使用性に優れ、さらには酸性条件下、塩存在下、高温条件下における粘度の安定性にも優れた外用剤組成物を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
前記目的を達するために、本発明者らが鋭意研究を行った結果、アクリル酸系モノマー又はその金属塩と、オキシアルキレン基及びアルキル基を有するアクリル酸系モノマーとを特定の割合で共重合させた高分子が、優れた増粘作用を示すとともに、ｐＨ、塩、温度に対しての増粘安定性が高いことを見出した。そして、この共重合体を増粘剤主成分として外用剤に配合することによって、高い粘度を有しながらも製剤の安全性及び使用性に優れ、さらに粘度の安定性にも優れた外用剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００９】
すなわち、本発明にかかる外用剤組成物は、構成モノマーとして下記一般式（１）で示されるモノマー（Ａ）と、下記一般式（２）で示されるモノマー（Ｂ）とを含有し、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９９：１～７０：３０である共重合体高分子、を含有することを特徴とする。
【化３】



(1)

（式中、R^1 は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｍは水素、又は１価の金属原子を表す。）
【化４】



(2)

（式中、R^2は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^3は炭素数１～３のアルキレン基を表し、R^4は炭素数１～４のアルキル基を表し、ｎは１～３の整数を表す。）

【００１０】

また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がメチル基又はエチル基であることが好適である。また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子のｎが２であることが好適である。また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がメチル基であり、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～７０：３０であることが好適である。また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子のR^4がエチル基であり、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～８０：２０であることが好適である。また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子が構成モノマーとして架橋剤モノマー（Ｃ）を構成モノマー総量の１．０モル％以下含有していることが好適である。また、前記外用剤組成物において、該共重合体高分子を０．２～２０質量％含有することが好適である。

【００１１】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について詳述する。

最初に、本発明の外用剤組成物に配合される共重合体高分子について説明する。

前記一般式（１）に示されるモノマー（Ａ）は、アクリル酸、又はメタクリル酸のようなアルキル置換アクリル酸、又はその金属塩である。一般式（１）において、アクリル酸α炭素の置換基であるR^1は水素、又は炭素数１～３のアルキル基であり、アルキル基である場合には直鎖状、分岐状いずれのものでも良く、特に好ましくは水素、メチル基である。また、一般式（１）において、Ｍは水素、又は１価の金属原子を意味し、このようなものであれば特に限定されるものではないが、１価の金属原子としては、例えばナトリウム、カリウム等が挙げられ、特にナトリウムであることが好ましい。

【００１２】

本発明に用いられるモノマー（Ａ）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム等が挙げられる。

また、モノマー（Ａ）として、Ｍが水素であるアクリル酸又はメタクリル酸等を用いて、本発明の共重合体を重合した後に、希水酸化ナトリウム溶液等を用いて、当該共重合体のモノマー（Ａ）のＭをナトリウム等の金属塩の形に置換することも可能である。

なお、本発明の共重合体高分子においては、前記モノマー（Ａ）の１種又は２種以上を構成モノマーとすることができる。

【００１３】

前記一般式（２）に示されるモノマー（Ｂ）は、アクリル酸、又はメタクリル酸のような

アルキル置換アクリル酸において、オキシアルキレン基とアルキル基とを有する化合物である。一般式（２）において、アクリル酸α炭素の置換基を表すR^2は水素、又は炭素数１～３のアルキル基であり、アルキル基である場合には直鎖状、分岐状いずれのものでも良く、特に好ましくは水素、又はメチル基である。また、一般式（２）において、オキシアルキレン部位のアルキレン基を表すR^3は、炭素数１～３のアルキレン基であり、直鎖状、分岐状いずれのものでも良く、この中でもエチレン基であることが特に好ましい。また、一般式（２）において、末端アルキル基を表すR^4は炭素数１～４のアルキル基であり、直鎖状、分岐状いずれのものでも良い。R^4が炭素数５以上のアルキル基である場合には、十分な増粘性を得ることができない場合がある。R^4はメチル基、又はエチル基であることが特に好ましい。また、一般式（２）において、オキシアルキレン基の繰り返し単位数を表すｎは１～３の整数である。ｎが４以上である場合には、十分な増粘性を得ることができない場合がある。ｎは２であることが特に好ましい。

【００１４】

本発明に用いられるモノマー（Ｂ）としては、例えば、アクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル、メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル、アクリル酸ジエチレングリコールエチルエーテル、メタクリル酸ジエチレングリコールエチルエーテル、アクリル酸ジエチレングリコールプロピルエーテル、メタクリル酸ジエチレングリコールプロピルエーテル、アクリル酸ジエチレングリコールブチルエーテル、メタクリル酸ジエチレングリコールブチルエーテル等が挙げられる。

なお、本発明の共重合体高分子においては、前記モノマー（Ｂ）の１種又は２種以上を構成モノマーとすることができる。

【００１５】

また、本発明の共重合体は、上記モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）とを有しており、モノマー（Ａ）のカルボキシルアニオンに基づく電荷反発、モノマー（Ｂ）のオキシアルキレン基に基づく親水性、及び末端アルキル基に基づく疎水性のそれぞれのバランスによって、分散媒中で様々な形態の集合組織体を形成し得るため、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）とをある特定の割合で用いた場合にのみ、特に高い増粘性を示すものである。

本発明の共重合体においては、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９９：１～７０：３０である。モノマー（Ｂ）の割合が、モノマー（Ａ）、（Ｂ）の総量に対して１モル％未満であるか、又は３０モル％を超える場合には、十分な増粘効果を発揮することができない。また、より好適には、本発明の共重合体においてR^4がメチル基である場合に、（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～７０：３０であり、R^4がエチル基である場合に、（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～８０：２０である。

【００１６】

本発明の共重合体は上記モノマーを公知の重合方法を用いて重合することにより得ることができ、例えば、均一溶液重合法、不均一溶液重合法、乳化重合法、逆相乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、沈殿重合法等を用いることができる。例えば、均一溶液重合法の場合には、各モノマーを求めるモノマー組成にて溶媒に溶解し、窒素雰囲気下、ラジカル重合開始剤を添加して加熱撹拌することにより本発明の共重合体を得ることができる。また、ポリアクリル酸に官能基を付加させるポストモディフィケーションによって、本発明の共重合体を得ることもできる。

【００１７】

重合の際に用いられる溶媒としては、モノマーを溶解又は懸濁し得るものであって、水を含まない有機溶媒であればいかなる溶媒でも用いることが可能であり、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、流動パラフィンなどの炭化水素系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩化物系溶媒などの他、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスル

ホキシド、ジオキサン等が挙げられる。これら溶媒は２種以上混合して用いてもよい。通常、用いる重合開始剤の開始温度よりも沸点が高い溶媒を選択することが好適である。

【００１８】

重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル等のアゾ系化合物の他、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸系重合開始剤が挙げられる。なお、これらの重合開始剤によらずとも、光化学反応や、放射線照射等によっても重合を行うことができる。重合温度は各重合開始剤の重合開始温度以上とする。例えば、過酸化物系重合開始剤では、通常７０℃程度とすればよい。

【００１９】

重合時間は特に制限されないが、通常２～２４時間である。比較的高分子量のポリマーを得たい場合には、１日程度反応させることが望ましい。反応時間が短すぎると未反応のモノマーが残存し、分子量も比較的小さくなることがある。本発明の共重合体の平均分子量は特に制限されず、オリゴマー以上の重合度を有していれば目的とする効果を発揮し得るが、特に平均分子量１０万～３００万程度であることが好ましい。

【００２０】

また、本発明の共重合体高分子において、前記モノマー（Ａ）、（Ｂ）以外の構成モノマーとして、架橋剤モノマー（Ｃ）を構成モノマー総量の１．０モル％以下含有することができる。モノマー（Ａ）、（Ｂ）に加えて、さらに架橋剤モノマー（Ｃ）を含有することによって、より少量の配合で、優れた増粘効果を発揮することが可能となる。しかしながら、架橋剤モノマー（Ｃ）を構成モノマー総量の１．０モル％を超えて含有すると、増粘安定性に劣る傾向にあるため、架橋剤モノマー（Ｃ）の含有量は、構成モノマー総量の１．０モル％以下である必要がある。本発明に用いられる架橋剤モノマー（Ｃ）としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスアクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタノイル、テトラエチレングリコールジアクリラート、トリアリルアミン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【００２１】

また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、上記（Ａ）～（Ｃ）以外のモノマーを構成モノマーとして含有することもできる。含有量は、構成モノマー総量の５０モル％以下の範囲であればよく、例えば、０．０００１～１０モル％程度含有することができる。このようなモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリルアミド、メチルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、エチルアクリルアミド、エチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、ε－カプロラクタム、ビニルアルコール、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、無水マレイン酸、Ｎ，Ｎ´－ジメチルアミノエチルメタクリル酸、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルメタクリレート等が挙げられる。

【００２２】

以上のようにして得られる本発明の共重合体は、イオン性のカルボキシル基を有するモノマー（Ａ）と、親水性のオキシアルキレン基、及び疎水性の末端アルキル基を有するモノマー（Ｂ）とを有しており、このそれぞれのモノマーを特定の割合で用いることにより、優れた増粘性を示し、さらに酸性条件下、塩の存在下、高温条件下においても、安定した増粘性を発揮することができるものである。

【００２３】

一般的なアクリル酸系ポリマーは、水性溶媒中、弱酸性の条件下では、主にカルボキシル基同士の水素結合によって三次元ネットワーク構造を形成しているが、強酸性、あるいは高温条件下では、カルボキシル基の解離が抑えられることによりネットワーク構造が崩壊し、粘性の低下を招いてしまうものと考えられる。他方、中性あるいは塩基性条件下では、解離したカルボキシレートアニオンの電荷反発によりポリマー鎖が広がることによって高い粘性を示しているが、塩が共存する場合には、静電遮蔽が起こりポリマー鎖が収縮してしまうために、粘性が低下すると考えられる。
これに対して、本発明の共重合体は前記モノマー（Ｂ）において、上記のような外環境の影響を受けにくい親水性のオキシアルキレン基、疎水性の末端アルキル基を有しており、これらがネットワーク構造の形成に寄与しているために、酸性条件下、塩存在下、高温条件下においても、安定した増粘性を発揮することができる。

【００２４】
本発明にかかる外用剤組成物は、以上説明した共重合体高分子を含有することを特徴とするものである。
前記共重合体高分子は増粘性に優れており、少量の配合によって高い粘度とすることができるため、これを配合した本発明の外用剤組成物は、高い粘度を有しながらも、製剤の安全性、使用性に優れている。また、前記共重合体高分子は、酸性条件下、塩存在下、高温条件下においても、安定した増粘性を発揮することができるものであるため、製剤中に酸や塩を共に配合する場合、さらには製剤が高温条件下に置かれるような場合においても、製剤中の粘度を安定に保つことができる。また、前記共重合体を配合した本発明の外用剤組成物は、増粘剤として従来の増粘剤高分子を同程度配合した場合と比較して、べたつき等の使用感触に優れているものである。

【００２５】
本発明にかかる外用剤組成物においては、前記共重合体高分子の配合量は特に制限されるものではなく、使用目的に合わせ適宜配合量を調整して用いることができるが、前記共重合体高分子を組成物総量に対して０．２～２０質量％配合することが好適である。配合量が０．２質量％より少ない場合には添加効果が認められない場合があり、一方で２０質量％より多い場合には、粘度が高くなりすぎて製造時に取り扱いにくくなり作業効率が低下する場合があり、さらに組成物が著しいべたつきを生じてしまう可能性がある。

【００２６】
また、本発明にかかる外用剤組成物においては、必須成分である前記共重合体高分子の他に、通常化粧料や医薬品に用いられる成分を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。このような配合成分としては、例えば、二酸化チタン、マイカ、タルク等の粉末成分、アボガド油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、月見草油、ヒマシ油、ヒマワリ油、茶実油、コメヌカ油、ホホバ油、カカオ脂、シア脂、モクロウ、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の天然油脂；ミツロウ、ラノリン、キャンデリラロウ、カルナバロウ等のロウ類；流動パラフィン、流動イソパラフィン、スクワラン、スクワレン、イソパラフィンワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類；カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、コレステロール、フィトステロール等の高級アルコール；カプリン酸、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、ラノリン脂肪酸、リノール酸、リノレン酸等の高級脂肪酸；メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状ポリシロキサン等のシリコーン系油分；イソステアリン酸プロピル、イソノナン酸イソノニル、コハク酸ジオクチル、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、ジ２－エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル油分等の油性成分、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、ホモメンチル－７Ｎ－アセチルアントラニレート等のアントラニル系紫外線吸収剤、ブチルメトキシベンゾイルメタン等のベンゾイル系紫外線吸収剤、オクチルシンナメート、ジパラメトキシケイヒ酸－モノ２－エチルヘキサン酸グリセリル等のケイヒ酸系紫外線吸収剤、アミルサリシレート等のサリシレート系紫外線吸収剤、２，４，６－トリアニリノ－Ｐ－（カルボ－２’－エチル

ヘキシル－１’－オキシ）－１，３，５－トリアジン、ビス－エチルヘキシルオキシフェノール－メトキシフェニル－トリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、ムコ多糖、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、キトサン等の保湿剤、メチルセルロース、エチルセルロース、アラビアガム、ポリビニルアルコール、モンモリロナイト、ラポナイト等の増粘剤、エタノール、１，３－ブチレングリコール等の有機溶剤、ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン酸等の酸化防止剤、安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル（エチルパラベン、ブチルパラベン等）、ヘキサクロロフェン、フェノキシエタノール等の抗菌防腐剤、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、チロシン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、タウリン、アルギニン、ヒスチジン等のアミノ酸及びこれらの塩等のアミノ酸類、アシルサルコシン酸（ラウロイルサルコシンナトリウム等）、グルタチオン、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等の有機酸、ビタミンＡ及びその誘導体、ビタミンＢ６塩酸塩、ビタミンＢ６トリパルミテート、ビタミンＢ６ジオクタノエート、ビタミンＢ２、ビタミンＢ１２、ビタミンＢ１５等のビタミンＢ及びその誘導体、ビタミンＤ類、ビタミンＨ類、パントテン酸、パンテチン等のビタミン類、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、γ－オリザノール、アラントイン、グリチルリチン酸及びその塩、グリチルレチン酸及びその誘導体、ヒノキチオール、ムシジン、ビサボロール、ユーカリプトール、チモール、イノシトール、サポニン類（サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムクロジサポニン等）、パントテニルエーテル、トラネキサム酸、セファランチン等の薬剤、ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、ノコギリソウ、ゼニアオイ、センキュウ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クチナシ、サワラ等の水又は有機溶媒抽出物等の天然エキス、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリグリコールジエステル、ラウロイルジエタノールアマイド、脂肪酸イソプロパノールアマイド、マルチトールヒドロキシ脂肪族エーテル、アルキル化多糖、アルキルグルコシド、シュガーエステル、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体等の非イオン性界面活性剤、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン性界面活性剤、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン、ロート油、リニアドデシルベンゼン硫酸塩、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油マレイン酸、アシルメチルタウリン塩等のアニオン性界面活性剤、ヤシ油脂肪酸ヒドロキシプロピルベタイン等の両性界面活性剤等の海面活性剤、色素、香料、精製水等が挙げられる。

【００２７】

本発明にかかる外用剤組成物の使用用途は、必須成分である前記共重合体高分子を含有する外用剤であれば、特に限定されるものではないが、例えば、ローション、乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、クレンジングフォーム、シャンプー、ヘアリンス、リップクリーム、ヘアスプレー、ムース、日焼け止めまたは日焼け用クリーム、アイライナー、マスカラ、毛髪または爪の手入れ、クリーム、ボディーメーキャップ製剤等、種々の製品に応用することが可能である。

【００２８】

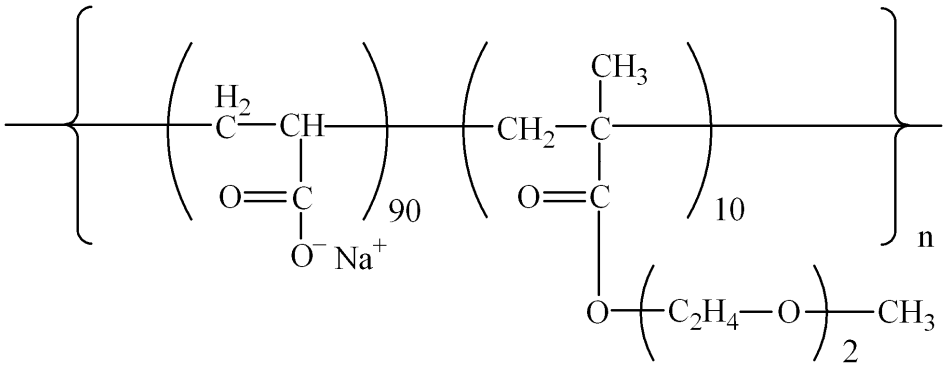
【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず最初に、本発明の外用剤組成物に配合される共重合体の合成方法について説明する。

合成例１　アクリル酸ナトリウム／メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル共重合体

【化５】



【００２９】

１．メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテルモノマー

ジエチレングリコールメチルエーテル２７ｇ（０．２２ｍｏｌ）、トリエチルアミン１４ｇ（０．１４ｍｏｌ）をベンゼン５０ｍｌに氷冷下にて溶解した。これに、メタクリル酸クロライド１２ｇ（０．１１ｍｏｌ）を加え、Ａｒ雰囲気中、室温で一昼夜攪拌した。トリエチルアミン・塩酸塩を濾過により除去した後、ベンゼン溶液を０．１ＭＮａＣＯ$_3$にて洗浄した。ベンゼンを揮発により除去した後、メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテルと、未反応のジエチレングリコールメチルエーテルとの混合物２１ｇを得た（純度８５％）。得られた混合物を減圧蒸留を行うことにより、目的とするメタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル１０ｇを得た（収率４８％）。

【００３０】

２．アクリル酸ナトリウム／メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル共重合体

モノマーＡとして、アクリル酸１．３ｇ（０．０１８ｍｏｌ）、モノマーＢとして、前記メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル０．３８ｇ（０．００２ｍｏｌ）を用い、それぞれをベンゼン２０ｍｌ中に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．００８ｇを加え、６０℃で重合反応を行った。Ａｒ雰囲気中、２０時間加熱攪拌した後、乳白光（オパール）状コロイド溶液を得た。混合液を大過剰ジエチルエーテル中に加え、メタノールから大過剰ジエチルエーテルへの再沈殿による精製を２回繰り返し行い、その後、希ＮａＯＨ溶液に溶解した。この溶液を１週間純水に対して透析した後、凍結乾燥により、目的とする共重合体１．７ｇを得た。

【００３１】

上記１により得られたモノマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータ（溶媒ＣＤＣｌ$_3$）を図１に、上記２により得られた共重合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータ（溶媒Ｄ$_2$Ｏ）を図２に示す。図２において、検出されたピークの化学シフトから、１～２ｐｐｍ付近にアクリル酸主骨格のメチレン又はメチンプロトン、３．５～４．５ｐｐｍ付近にオキシエチレン基のメチレンプロトン、３．５ｐｐｍ付近に末端メチル基のプロトンが確認され、このことから目的とする共重合体の生成が確認された。また、本発明においては、他の共重合体についても同様にして共重合体の生成を確認した。

【００３２】

本発明者らは、以上に示した合成方法に準じ、各種共重合体を合成し、その評価を行った。

まず最初に本発明者らは、アクリル酸系共重合体の構造と、粘度との相関について検討するため、各種アクリル酸共重合体を製造し、その相対粘度の測定を行った。製造した共重合体の組成と粘度測定結果とを併せて表１、図３に示す。なお、共重合体のモノマー組成割合は、モノマーＡ：モノマーＢ＝９０：１０とした。

【００３３】

また、粘度の測定方法は以下の通りである。

〈粘度測定方法〉

コーンプレート式応力制御レオメータ：ＤｙｎＡｌｙｓｅｒ１００（ＲｈｅｏＬｏｇｉｃａ社製）により粘度の測定を行った。なお、特に断りのない限り、共重合体１．０質量％

水溶液を用い、ｐＨ＝１０、ＮａＣｌ０．１Ｍ共存下、２５℃の条件で測定を行った。また、コーンの半径は４０ｍｍ、コーンとプレートとの角度は４°とした。
なお、相対粘度η／η_0におけるη_0は、溶媒（水又はエタノール）の粘度とした。
【００３４】
【表１】

共重合体	モノマーＡ	モノマーＢ	相対粘度 η/η_0
1	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	7.8
2	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸 ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	3.3*10
3	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｼﾞｴﾁﾚﾝ ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	$8.8*10^5$
4	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｼﾞｴﾁﾚﾝ ｸﾞﾘｺｰﾙｴﾁﾙｴｰﾃﾙ	$5.2*10^3$
5	ｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ-1-ﾒﾁﾙ-2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｽﾙﾎﾝ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｼﾞｴﾁﾚﾝ ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	9.8
6	ｽﾁﾚﾝｽﾙﾎﾝ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｼﾞｴﾁﾚﾝ ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	1.3*10

表１、図３より、アクリル酸ナトリウムモノマーと、ジエチレングリコール及び末端アルキル基を有するメタクリル酸モノマーとの共重合体である共重合体２，３，４が、他のものと比べて特に高い増粘性を示すことが明らかとなった。そこで本発明者らは、この共重合体の構造について更に検討を進めることとした。
【００３５】
末端アルキル基R^4の決定
本発明者らは、モノマーＢの末端アルキル基R^4と増粘性との相関について検討するため、末端アルキル基を各種変化させたモノマーを用い、各種モノマー組成割合の共重合体を製造し、その粘性の評価を行った。製造した各種共重合体の組成及びその分子量を表２、粘度測定結果を表２、図４に示す。なお、表２にはずり速度０．１s^{-1}のときのみかけの粘度を示す。また、分子量測定方法は、以下の通りである。
【００３６】
〈分子量測定方法〉
ＧＰＣ：ＧＰＣ９００　ＪＡＳＣＯ　Ｖ５００（日本分光株式会社製）、カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－７ＭＨＱ（昭和電工株式会社製）を用い、０．１ＭＮａＮO_3－水／アセトニトリル（８０／２０）混合溶液を溶離液として、分子量測定を行った。
【００３７】
【表２】

共重合体	モノマーA	モノマーB	組成割合 (モノマーA:モノマーB)	重量平均分子量M_w (x10^5)	粘度/ずり速度0.1 s^{-1} (Pa・s)
7	アクリル酸ナトリウム	—	100:0	5.2	$6.5*10^{-3}$
8		メタクリル酸ジエチレン	95:5	3.1	$4.0*10^{-2}$
3	アクリル酸ナトリウム	グリコールメチルエーテル	90:10	2.1	2.4
9		(R^4=CH_3)	80:20	1.9	1.7
10			72:28	1.9	$9.0*10^{-2}$
11			95:5	2.5	$5.5*10^{-2}$
4		メタクリル酸ジエチレン	90:10	1.3	$9.5*10^{-1}$
12	アクリル酸ナトリウム	グリコールエチルエーテル	84:16	1.3	$7.5*10^{-2}$
13		(R^4=C_2H_5)	75:25	1.3	$7.5*10^{-2}$
14			65:35	1.9	$1.1*10^{-2}$
15		メタクリル酸ジエチレン	96:4	1.7	$4.8*10^{-2}$
16	アクリル酸ナトリウム	グリコールブチルエーテル	93:7	1.0	$6.5*10^{-3}$
17		(R^4=C_4H_9)	83:17	0.9	$2.2*10^{-3}$
18		メタクリル酸ジエチレン	96:4	1.6	$4.5*10^{-3}$
19	アクリル酸ナトリウム	グリコールヘキシルエーテル(	93:7	1.1	$5.0*10^{-3}$
20		R^4=C_6H_{13})	88:12	1.2	$2.0*10^{-3}$

表２、図４より、R^4がメチル基である共重合体３、８～１０が最も高い増粘性を示し、R^4の炭素数が大きくなるほど粘度が低くなる傾向にあることが明らかとなった。また、R^4がヘキシル基である共重合体１８～２０では、モノマーＢを持たない共重合体７（ポリアクリル酸ナトリウム）と同様に、増粘性をほとんど示していない。以上のことから、本発明の共重合体では、モノマーＢの末端アルキル基R^4が炭素数１～４のアルキル基である必要があり、特にR^4がメチル基、又はエチル基であることが好ましい。

【００３８】

オキシアルキレン基繰り返し単位数ｎの決定

つづいて本発明者らは、モノマーＢのオキシアルキレン基の繰り返し単位数ｎと増粘性との相関について検討するため、ｎを各種変化させたモノマーを用い、各種モノマー組成割合の共重合体を製造し、その粘性の評価を行った。製造した各種共重合体の組成を表３に、粘度測定結果を表３、図５に示す。なお、粘度測定結果としては、ずり速度10^{-3} s^{-1}のときのみかけの粘度を示す。

【００３９】

【表３】

共重合体	モノマーＡ	モノマーＢ	組成割合 (ﾓﾉﾏｰA:ﾓﾉﾏｰB)	粘度/ずり速度10^{-3} s^{-1} (Pa･s)
1	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	90:10	$5.1*10^{-3}$
21		(n=0)	72:28	$3.5*10^{-3}$
22		ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｴﾁﾚﾝ	95:5	$8.6*10^{-3}$
23	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	90:10	$2.0*10^{-2}$
24		(n=1)	80:20	$1.1*10^{2}$
8		ﾒﾀｸﾘﾙ酸ｼﾞｴﾁﾚﾝ	95:5	$3.0*10^{-2}$
3	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	90:10	8.0*10
9		(n=2)	80:20	7.8*10
10			72:28	$9.0*10^{-2}$
25		ﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾄﾘｴﾁﾚﾝ	95:5	$3.5*10^{-1}$
26	ｱｸﾘﾙ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	ｸﾞﾘｺｰﾙﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	90:10	$2.3*10^{2}$
27		(n=3)	80:20	$4.1*10^{-1}$

表３、図５より、ｎが１～３である共重合体では高い増粘性を示すことが認められた。これに対して、オキシアルキレン基を持たない共重合体１、２１では、増粘性をほとんど示していないことから、モノマーＢはオキシアルキレン基を有している必要がある。一方で、本発明者らが更なる検討を行った結果、オキシアルキレン基の繰り返し単位数ｎが長すぎると増粘性に劣る傾向にあるため、本発明の共重合体ではｎが１～３である必要がある。また、モノマーＢの組成割合が２０モル％以上になると、ｎ＝１の場合では白濁を生じてしまう場合があり、ｎ＝３の場合では増粘性の低下を生じてしまう可能性があるため、ｎが２であることが最も好ましい。

【００４０】

モノマーＡ、Ｂの組成割合

つづいて本発明者らは、前記表２に示した各種共重合体の粘度測定結果について、モノマーの組成割合と増粘性との相関についての検討を行った。ずり速度０．１s^{-1}のときのみかけの粘度と各モノマーの組成割合との関係を図６に示す。

図６より、本発明の共重合体は、モノマーＢの含有量がある特定の割合で粘性の極大値を示し、これより多すぎても少なすぎても粘性に劣ることが明らかである。本発明の共重合体が好適に粘性を発揮し得るのは、モノマーＢの組成割合が１～３０モル％の範囲であり、このため、本発明の共重合体では、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との割合がモル比で（Ａ）：（Ｂ）＝９９：１～７０：３０である必要がある。また、より好適には、R^{4}がメチル基の場合に（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～７０：３０、R^{4}がエチル基の場合に（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～８０：２０である。

【００４１】

共重合体濃度

本発明者らは、本発明の共重合体を増粘剤として用いた場合の、共重合体濃度と粘度との関係について検討を行うため、前記共重合体３を用いて各種濃度の共重合体水溶液を調製し、その粘性の評価を行った。各種濃度の共重合体水溶液の粘度測定結果を表４、及び図７に示す。なお、表４、及び図７（ｂ）には、ずり速度０．１s^{-1}のときの粘度を示す。

【表４】

共重合体濃度 (質量%)	粘度/ずり速度0.1 s^{-1} (Pa・s)
0.05	$9.0*10^{-4}$
0.1	$1.0*10^{-3}$
0.2	$3.7*10^{-3}$
0.5	$1.6*10^{-1}$
1.0	2.4

表４、図７より、本発明の共重合体は、０．２質量％程度の配合から粘度の向上が見られ始め、１．０質量％程度の配合では顕著な増粘効果が見られることが明らかとなった。また、上記試験結果には示さなかったが、架橋剤モノマーとしてメチレンビスアクリルアミドを配合した共重合体においては、さらに低い濃度から顕著な増粘効果が認められた。

【００４２】

溶媒の影響

つづいて本発明者らは、本発明の共重合体を増粘剤として用いた場合の、溶媒の種類と粘度との関係について検討を行うため、前記共重合体３を用い、溶媒として水／エタノール、及びエタノールを用いた共重合体溶液を調製し、その粘性の評価を行った。各種溶液の粘度測定結果を表５、及び図８に示す。

【表５】

共重合体濃度 (質量%)	溶媒	相対粘度 η/η_0
1.0	水	$8.8*10^{5}$
1.0	水／エタノール（50/50）	7.8
1.0	エタノール	8.2
10.0	エタノール	$7.0*10^{2}$

表５、図８より、本発明の共重合体においては、溶媒が水の場合には特に優れた増粘効果が得られているのに対して、溶媒としてエタノールを含有する場合には、水の場合と比較して増粘効果に劣ることが示された。しかしながら、共重合体を１０．０質量％程度配合した場合、エタノール溶媒中においても比較的高い増粘効果が得られることが明らかとなった。

【００４３】

ｐＨの影響

また本発明者らは、本発明の共重合体の増粘性に対するｐＨの影響について検討を行うため、前記共重合体３を用い、各種ｐＨ条件下での粘性の評価を行った。各ｐＨでの粘度測定結果を表６、及び図９に示す。なお、表６、及び図９（ｂ）には、ずり速度０．１s^{-1}のときのみかけの粘度を示す。

【表６】

ｐＨ	粘度/ずり速度0.1 s^{-1} (Pa･s)
5	1.5
6	1.4
7	1.4
9	2.3
10	2.3
12	2.3

従来のアクリル酸系ポリマーにおいては、ｐＨが小さくなるにつれ粘度が低下し、ｐＨ５以下では著しく粘性が低減していたのに対して、表６、図９より、本発明の共重合体においては、ｐＨにより受ける影響が比較的小さく、酸性条件下においても増粘性を発揮することができることが明らかとなった。

【００４４】

塩の影響

つづいて本発明者らは、本発明の共重合体の増粘性に対する塩の影響について検討を行うため、前記共重合体３を用い、各種塩濃度条件下での粘性の評価を行った。各塩濃度条件での粘度測定結果を表７、及び図１０に示す。なお、表７、及び図１０（ｂ）には、ずり速度０．１s^{-1}のときのみかけの粘度を示す。

【表７】

ＮａＣｌ濃度（Ｍ）	粘度/ずり速度0.1 s^{-1} (Pa･s)
0	9.0
0.1	2.4
0.2	1.3
0.5	$2.6*10^{-1}$

従来のアクリル酸系ポリマーにおいては、塩濃度０．１％程度で粘度が著しく低下し、０．５％程度ではほとんど粘性を示さなかったのに対して、表７、図１０より、本発明の共重合体においては、ＮａＣｌ添加量により受ける影響が小さく、高い塩濃度条件下においても増粘性を発揮することができることが明らかとなった。

【００４５】

温度の影響

つづいて本発明者らは、本発明の共重合体の増粘性に対する温度の影響について検討を行うため、前記共重合体３を用い、各種温度条件下での粘性の評価を行った。各温度条件での測定結果を表８、及び図１１に示す。なお、表８、及び図１１（ｂ）には、ずり速度０．１s^{-1}のときのみかけの粘度を示す。

【表８】

温度（℃）	粘度/ずり速度0.1 s^{-1} (Pa・s)
12	3.1
20	2.6
25	2.4
30	2.2
40	1.7

従来のアクリル酸系ポリマーにおいては、温度上昇により粘度が低下し、４０℃以上では著しく粘性が低減していたのに対して、表８、図１１より、本発明の共重合体においては、温度変化により受ける影響が比較的小さく、高温条件下においても増粘性を発揮することができることが明らかとなった。

【００４６】

本発明の共重合体の他の合成例を以下に示す。

合成例２　アクリル酸ナトリウム／メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル（２０）／メチレンビスアクリルアミド共重合体

モノマーＡとして、アクリル酸１．１６ｇ（０．０１６ｍｏｌ）、モノマーＢとして、前記メタクリル酸ジエチレングリコールメチルエーテル０．７５ｇ（０．００４ｍｏｌ）、架橋剤としてメチレンビスアクリルアミドを０．０３１ｇ（０．０００２ｍｏｌ）を用いて、それぞれをベンゼン２０ｍｌ中に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．００８ｇを加え、６０℃で重合反応を行った。Ａｒ雰囲気中、２０時間加熱攪拌した後、乳白光（オパール）状コロイド溶液を得た。混合液を大過剰ジエチルエーテル中に加え、メタノールから大過剰ジエチルエーテルへの再沈殿による精製を２回繰り返し行い、その後、希ＮａＯＨ溶液に溶解した。この溶液を１週間純水に対して透析した後、凍結乾燥により、目的とする共重合体１．８ｇを得た。

【００４７】

本発明にかかる外用剤組成物は、以上に説明した共重合体高分子を含有することを特徴とするものである。以下に、本発明にかかる外用剤組成物の好適な実施例を示す。なお、配合量はすべて質量％で表す。

実施例１　クレンジングフォーム

脂肪酸：	ステアリン酸	15
	パルミチン酸	20
エモリエント剤：	ヤシ油	2
アルカリ：	水酸化カリウム	6
保湿剤：	グリセリン	15
	PEG1500	10
界面活性剤：	グリセロールモノステアリン酸エステル	2
	POE(20)ソルビタンモノステアリン酸	2
増粘剤：	共重合体３	2
防腐剤：	フェノキシエタノール	0.2
キレート剤：	エデト酸３Ｎａ	0.1
精製水：		残量

（製法）　脂肪酸、エモリエント剤、保湿剤、防腐剤を加熱溶解し７０℃に保つ。予めアルカリを溶解してあった精製水を、攪拌している油相中に添加した。添加後はしばらく７０℃に保ち中和反応を終了させた。次に融解した界面活性剤、キレート剤、増粘剤を添加し、攪拌混合、脱気、濾過の後冷却を行った。

【００４８】

実施例２　化粧水

保湿剤：	ソルビット	4
	ジプロピレングリコール	6
	PEG1500	5
界面活性剤：	POE(20)オレイルアルコールエーテル	0.5
増粘剤：	共重合体４	0.1
アルコール：	エタノール	10
防腐剤：	メチルパラベン	0.2
香料		適量
キレート剤：	エデト酸３Na	0.1
緩衝剤：	クエン酸	0.04
	クエン酸Na	0.08
精製水		残量

（製法）　精製水の一部を取りキレート剤を溶解し、これに増粘剤を混合、攪拌し粘調液を調製した。精製水の残部に保湿剤、緩衝剤を加え室温下で溶解し、これに前述の粘調液を加え均一な水溶液を得た。エタノールに防腐剤、界面活性剤、香料を加えアルコール溶液とし、これを前述の水溶液に添加混合して可溶化を行った。

【００４９】

実施例３　エモリエントローション

油分：	セチルアルコール	1
	ミツロウ	0.5
	ワセリン	2
	スクワラン	6
	ジメチルポリシロキサン(6mPa.s)	2
アルコール：	エタノール	5
保湿剤：	グリセリン	4
	1,3-ブチレングリコール	4
界面活性剤：	POE(10)モノオレイン酸エステル	1
	グリセロールモノステアリン酸エステル	1
増粘剤：	共重合体４	2
防腐剤：	メチルパラベン	0.2
精製水		残量

（製法）　精製水に保湿剤を加え、７０℃に加熱した。油分に界面活性剤、防腐剤を加え７０℃に加熱した。これを先の水相に加え予備乳化を行った。ここに増粘剤とエタノールを加え撹拌、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、脱気、濾過、冷却を行った。

【００５０】

実施例４　エモリエントクリーム

油分：	セチルアルコール	5
	ステアリン酸	3
	ワセリン	5
	スクワラン	10
	グリセロールトリ2-エチルヘキサン酸エステル	7
保湿剤：	ジプロピレングリコール	5
	グリセリン	5
	ピロリドンカルボン酸ナトリウム	1
界面活性剤：	プロピレングリコールモノステアリン酸エステル	3
	POE(20)セチルアルコールエーテル	3
アルカリ：	トリエタノールアミン	1
増粘剤：	共重合体３	3
防腐剤：	フェノキシエタノール	0.2
酸化防止剤：	ＢＨＴ	0.1
香料		適量
精製水		残量

（製法）　精製水に保湿剤、アルカリ、増粘剤を加えて７０℃に加温した。油分を加熱溶解後、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、香料を加え７０℃に加温した。これを先の水相に添加し、予備乳化を行った。ホモミキサーにより乳化粒子を均一にした後、脱気、濾過、冷却を行った。

【００５１】

実施例５　モイスチャージェル

保湿剤：	ジプロピレングリコール	7
	PEG1500	8
増粘剤：	共重合体９	1
水溶性高分子：	キサンタンガム	0.4
	メチルセルロース	0.2
アルカリ：	水酸化カリウム	0.1
防腐剤：	メチルパラベン	適量
キレート剤：	エデト酸3Na	0.05
香料		適量
精製水		残量

（製法）　精製水に増粘剤、水溶性高分子を均一に溶解させた後、ＰＥＧ１５００、キレート剤を添加した。ジプロピレングリコールに界面活性剤を加え、５０℃で加熱溶解し、これに防腐剤、香料を加えた。先に調製した水相を攪拌しながら徐々に添加した。最後にアルカリ水溶液を添加し、中和のために十分に攪拌した。

【００５２】

実施例６　エッセンス（美白）

油分：	ジメチルポリシロキサン	2
保湿剤：	ソルビトール	8
	1,3-ブチレングリコール	5
	PEG1500	7
	ヒアルロン酸ナトリウム	0.1
アルコール：	エタノール	7
乳化剤：	アルキル変性カルボキシルビニルポリマー (Pemulen TR-2,Goodrich社)	0.15
エモリエント剤：	オリーブ油	0.2
美白剤：	アルブチン	5
	アスコルビン酸グルコシド	2
増粘剤：	共重合体３	0.5
防腐剤：	フェノキシエタノール	0.2
香料		適量
緩衝剤：	クエン酸	0.02
	クエン酸Na	0.08
精製水		残量

（製法）　精製水に保湿剤、緩衝剤、増粘剤、美白剤、乳化剤を室温にて溶解した。エタノールに油分、エモリエント剤、香料、防腐剤を溶解後、前述の水相に可溶化した。

【００５３】

実施例７　パック

皮膜剤：	ポリビニルアルコール	15
増粘剤：	共重合体９	5
保湿剤：	1,3-ブチレングリコール	5
界面活性剤：	POEオレイルアルコールエーテル	0.5
アルコール：	エタノール	12
防腐剤：	メチルパラベン	0.2
香料		適量
緩衝剤：	クエン酸	0.04
	クエン酸Na	0.16
精製水		残量

（製法）　精製水に緩衝剤、保湿剤を７０℃に加熱した。ここに増粘剤、皮膜剤を添加し、攪拌しながら溶解した。エタノールに香料、防腐剤、界面活性剤を添加、溶解後、前述の水相に添加し可溶化した。

【００５４】

実施例８　リキッドファンデーション

粉末：	タルク	3
	二酸化チタン	5
	ベンガラ	0.5
	黄酸化鉄	1.4
	黒酸化鉄	0.1
水相：	ベントナイト	0.5
	モノステアリン酸POEソルビタン	0.9
	トリエタノールアミン	1
	プロピレングリコール	10
	共重合体３	0.5
	精製水	残量
油相：	ステアリン酸	2.2
	デカメチルシクロペンタシロキサン	7
	モノステアリン酸グリセリン	2
	液状ラノリン	2
	流動パラフィン	8
	POE変性ジメチルポリシロキサン(変性率20%)	1
防腐剤：	フェノキシエタノール	0.2
香料		適量

（製法）　水系の増粘剤であるベントナイトを分散したプロピレングリコールを精製水に

加え、７０℃でホモミキサー処理した後、残りの水相成分を添加し十分に攪拌した。これに十分混合粉砕された粉体部を攪拌しながら添加し、７０℃までホモミキサー処理した。次に７０－８０℃で加熱溶解された油相を徐々に添加し７０℃でホモミキサー処理した。これを攪拌しながら冷却し、４５℃で香料を加え、室温まで冷却した。最後に脱気し、容器に充填した。

【００５５】

本発明者らは、上記実施例１～８に示した各種外用剤組成物を用い、本発明にかかる外用剤組成物の使用性についての検討を行うため、下記に示す内容の官能試験を行った。なお、各実施例の処方において、本発明の共重合体に代えて既存のカルボキシビニルポリマー（シンタレンＫ、シグマ社）を同量配合したものを調製し、それぞれの比較例として試験に用いた。官能試験の結果を表９に示す。

【００５６】

官能試験

専門パネル１０名により、調製した試料を実際に使用し、「べたつきのなさ」について評価を行った。

◎：１０名中８名以上が良好と回答した。

○：１０名中６～８名が良好と回答した。

△：１０名中４～６名が良好と回答した。

×：１０名中４名未満が良好と回答した。

【００５７】

【表９】

	実施例	比較例
1	◎	△
2	○	△
3	○	×
4	◎	△
5	◎	△
6	◎	×
7	○	×
8	◎	△

表９より、本発明の共重合体を配合した実施例１～８の外用剤組成物は、増粘剤として従来のアクリル酸系ポリマーを同程度配合した比較例１～８の組成物と比べて、べたつきが少なく、使用感触にも優れていることが明らかとなった。

【００５８】

以下に、本発明にかかる外用剤組成物の他の実施例を示す。

実施例９　乳化タイプ口紅

顔料：	二酸化チタン	4.5
	赤色201号	0.5
	赤色202号	2.0
染料：	赤色223号	0.05
固形油分：	セレシン	4.0
	キャンデリラロウ	8.0
	カルナバロウ	2.0
液状油分：	ヒマシ油	30.0
	イソステアリン酸ジグルセリド	40.0
界面活性剤：	POE(25)POP(20)2-テトラデシルエーテル	1.0
精製水		5.0
保湿剤：	グリセリン	2.0
	プロピレングリコール	1.0
増粘剤：	共重合体３	2.0
紫外線防止剤：	オクチルメトキシシンナメート	1.0
酸化防止剤：	δ－トコフェロール	0.05
香料		適量

（製法）　二酸化チタン、赤色２０１号、赤色２０２号をヒマシ油の一部に加えローラーで処理する（顔料部）。赤色２２３号をヒマシ油に溶解する（染料部）。精製水、グリセリン、プロピレングリコール、会合性増粘剤を８０℃で均一に溶解する（水相）。他の成分を混合し、加熱融解した後、顔料部、染料部を加えホモミキサーで均一に分散する。その後、水相を加えホモミキサーで乳化分散後、型に流し込み急冷し、スティック状にした。

【００５９】

実施例１０　ネールエナメル

樹脂：	ポリマーエマルジョン	85. 0
可塑剤：	アジピン酸ジイソブチル	4.0
成膜助剤：	カービトール	4.0
防腐剤：	メチルパラベン	0.2
消泡剤		適量
顔料：	赤色220号	0.3
	酸化チタン	0.2
増粘剤：	共重合体４	0.2
イオン交換水		残量

（製法）　増粘剤をイオン交換水に加熱溶解し、ポリマーエマルジョンに添加した。さら

に、アジピン酸ジイソブチル、カービトールを徐添し、その他の成分を添加、均一に分散した後、脱気した。

【００６０】

実施例１１　サンスクリーン

油相：	ミリスチン酸亜鉛処理微粒子酸化チタン	2
	デキストリンパリミテート処理微粒子酸化亜鉛	10
	パラメトキシケイ皮酸オクチル	3
	ミリスチン酸イソプロピル	2
	デカメチルシクロペンタシロキサン	10
	ジメチルポリシロキサン(6mPa.s)	3
	グリセリルモノステアレート	2
	ビタミンEアセテート	0.05
	POE変性ジメチルポリシロキサン(変性率20%)	2
	有機変性ベントナイト	0.5
	（ベントン38,ナショナルレッド社）	
	メチルパラベン	0.05
	香料	適量
水相：	1,3-ブチレングリコール	5
	共重合体３	1
	精製水	残量

（製法）　油相と水相部をそれぞれ７０℃に加熱し溶解した。水相に油相を加え、ホモジナイザーを用いて乳化し、熱交換器を用い冷却した。

【００６１】

実施例１２　整髪料（セット剤）

樹脂：	ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	0.5
	酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合体	5
水溶性高分子：	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.1
保湿剤：	ジプロピレングリコール	1
	グリセリン	10
アルカリ剤：	水酸化ナトリウム	適量
増粘剤：	共重合体４	0.6
	カラギーナン	0.1
アルコール：	エタノール	20
精製水		残余

（製法）　共重合体を保湿剤と一部の精製水で分散する。他の成分を精製水残部に溶解し、攪拌しながら添加した。

【００６２】

実施例１３　整髪料（ヘアクリーム）

炭化水素：	揮発性イソパラフィン	5
シリコーン油：	ジメチルポリシロキサン	2
防腐剤：	パラオキシ安息香酸エステル	適量
	フェノキシエタノール	適量
精製水		残余
増粘剤：	キサンタンガム	0.5
	カラギーナン	0.3
	共重合体９	0.5
アルコール：	エタノール	5
保湿剤：	グリセリン	5
高級脂肪酸：	イソステアリン酸	1
油脂：	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.5
	ポリオキシプロピレングリセリルエーテル	5
キレート剤：	エデト酸３ナトリウム	適量
皮膜剤：	酢酸ビニル．ビニルピロリドン共重合体	2
	高重合メチルポリシロキサン	2
アルカリ：	水酸化ナトリウム	0.15

（製法）　炭化水素・シリコーン油・防腐剤を加熱溶解し、８０℃に調整する。（▲１▼）増粘剤・保湿剤・アルコール・油脂・キレート剤・皮膜剤を精製水に加熱溶解させ、８０℃に調整したものを、▲１▼と混合し、ホモジナイザーを用いて乳化した。冷却を行い３０℃にした後アルカリを加えて均一になるまで混ぜた。

【００６３】

実施例１４　クリーム状化粧下地

油相：	植物性スクワラン	0.1
	酸化チタン・ベンガラ被覆雲母	0.3
	雲母チタン	0.3
	ベヘニルアルコール	0.1
	バチルアルコール	0.1
	メチルポリシロキサン	2
	デカメチルシクロペンタシロキサン	5
	チタン酸リチウムコバルト	適量
水相：	エタノール	3
	ジプロピレングリコール	5
	1,3-ブチレングリコール	3
	ポリエチレングリコール1500	4
	イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	0.3
	水酸化カリウム	0.2
	ヘキサメタリン酸ナトリウム	0.05
	酢酸トコフェロール	0.02
	パラオキシ安息香酸エステル	適量
	多孔性球状セルロース末	0.5
	ポリエチレングリコール（MW=100万）	0.2
	共重合体３	0.2
	アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体	0.2
	精製水	残余

（製法）　油相部と水相部をそれぞれ７０℃に加熱し溶解させた。油相部は二酸化チタンの分散を十分に行い、ホモジナイザー処理を行いながら水相部に添加した。乳化物は熱交換機を用いて冷却した。

【００６４】

実施例１５　アイシャドー

粉体：	ベンガラ被覆雲母チタン（パール剤）	15
	合成金雲母	0.5
	ベントナイト	1
油相：	デカメチルシクロペンタシロキサン	15
	メチルフェニルポリシロキサン	1
	バチルアルコール	1
	ステアリルアルコール	0.5
	ベヘニルアルコール	0.5
	マカデミアナッツ油	0.1
	自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	1
	自己乳化型ステアリン酸プロピレングリコール	1
水相：	1,3-ブチレングリコール	5
	ステアリン酸	1
	パルミチン酸	1
	無水ケイ酸	2
	酢酸ＤＬ－α－トコフェロール	0.1
	フェノキシエタノール	適量
	キサンタンガム	0.1
	共重合体３	0.1
	トリメチルシロキシケイ酸	5
	精製水	残余
その他：	トリエタノールアミン	1
	パラオキシ安息香酸エステル	適量

（製法）　粉体部をブレンダーで混合後、粉砕機で処理した。水相部及び油相部を各々７０℃で加熱溶解した。粉体部を水相部に加え混合した後、油相部を加え、ホモミキサーにより分散した。室温になるまで攪拌して冷却した。

【００６５】

実施例１６　メーキャップリムーバー

油相：	デカメチルシクロペンタシロキサン	25
	ホホバ油	0.1
	米胚芽油	0.1
水相：	1,3-ブチレングリコール	10
	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	10
	2-エチルヘキサン酸セチル	3
	ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル	1
	水酸化カリウム	0.1
	ローヤルゼリーエキス	0.1
	パラオキシ安息香酸エステル	適量
	エデト酸３ナトリウム	0.1
	共重合体3	0.1
	精製水	残余

（製法）　油相・水相を攪拌溶解し、ろ過を行なった。

【００６６】

【発明の効果】

本発明にかかる外用剤組成物に配合される共重合体高分子は、優れた増粘性を有するとともに、さらに酸性条件下、塩存在下、高温条件下における高い増粘安定性を有しており、これを増粘剤として配合した本発明の外用剤組成物は、少量の増粘剤の配合で高い粘度を得ることができるために製剤の安全性及び使用性に優れ、また、製剤中に酸や塩を共に配合した場合、さらに製剤が高温条件下に置かれたような場合においても粘度を安定に保つことができ、さらには従来の増粘剤を配合した場合と比べて使用感触に優れているものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の合成例１により得られたモノマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図２】本発明の合成例１により得られた共重合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図３】各種アクリル酸系共重合体の相対粘度の測定結果である。

【図４】本発明の共重合体において、末端アルキル基R^4を各種変化させた共重合体における粘度－ずり速度プロットである（（ａ）$R^4=CH_3$，（ｂ）$R^4=C_2H_5$，（ｃ）$R^4=C_4H_9$，（ｄ）$R^4=C_6H_{13}$，（ｅ）ポリアクリル酸Ｎａ）。

【図５】本発明の共重合体において、オキシアルキレン基繰り返し単位数ｎを各種変化させた共重合体における粘度－モノマーＢ組成割合プロットである（（ａ）ｎ＝０，（ｂ）ｎ＝１，（ｃ）ｎ＝２，（ｄ）ｎ＝３）。

【図６】本発明の各種共重合体における粘度－モノマーＢ組成割合プロットである。

【図７】本発明の共重合体３において、共重合体濃度を各種変化させた条件での（ａ）粘度－ずり速度プロット、（ｂ）ずり速度０．１s^{-1}での粘度－共重合体濃度プロットである。

【図８】本発明の共重合体３において、溶媒（組成）を各種変化させた共重合体溶液の相対粘度の測定結果である。

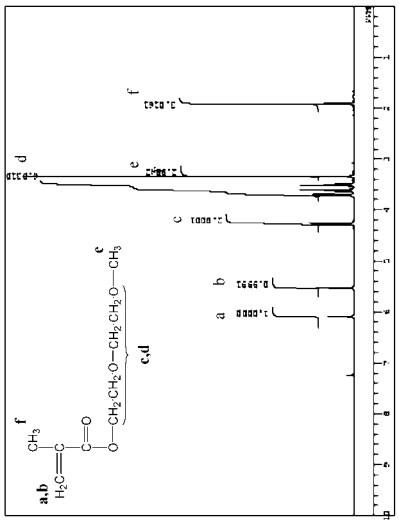
【図９】本発明の共重合体３において、ｐＨを各種変化させた条件での（ａ）粘度－ずり速度プロット、（ｂ）ずり速度０．１s^{-1}での粘度－ｐＨプロットである。

【図１０】本発明の共重合体３において、ＮａＣｌ濃度を各種変化させた条件での（ａ）

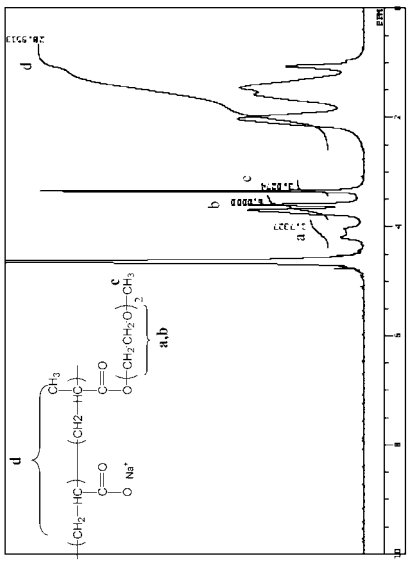
粘度－ずり速度プロット、（ｂ）ずり速度０．１ｓ$^{-1}$での粘度－ＮａＣｌ濃度プロットである。

【図１１】本発明の共重合体３において、温度を各種変化させた条件での（ａ）粘度－ずり速度プロット、（ｂ）ずり速度０．１ｓ$^{-1}$での粘度－温度プロットである。

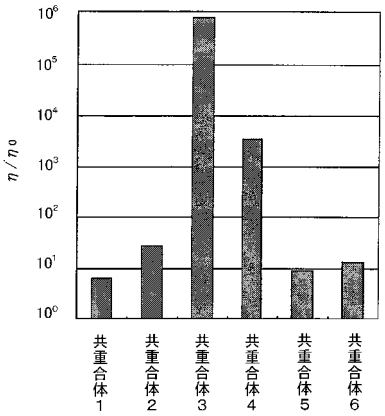
【図１】



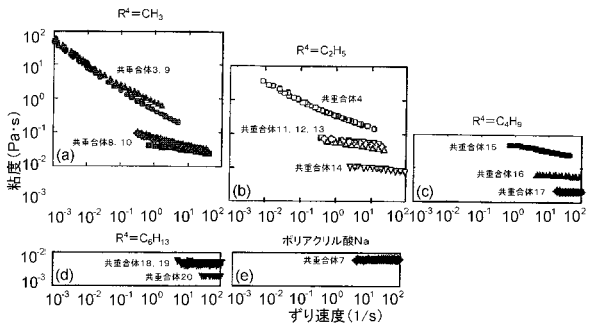
【図２】



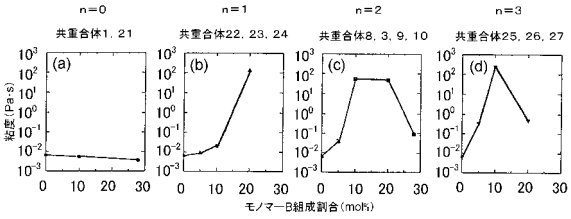
【図３】



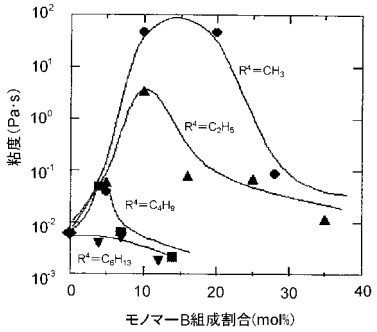
【図４】



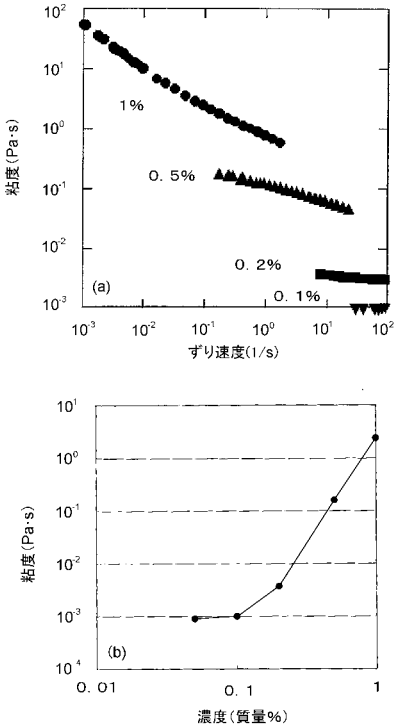
【図５】



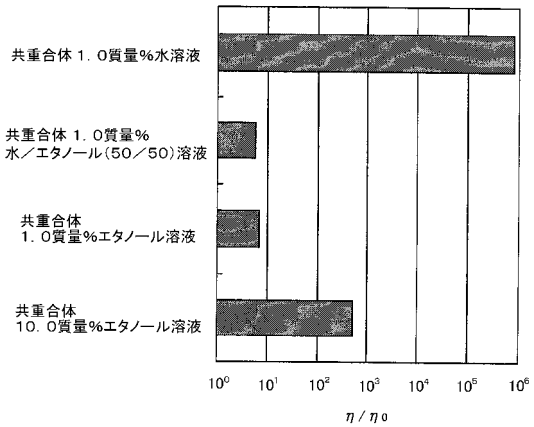
【図６】



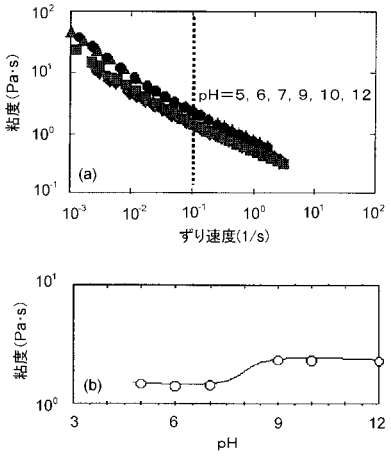
【図７】



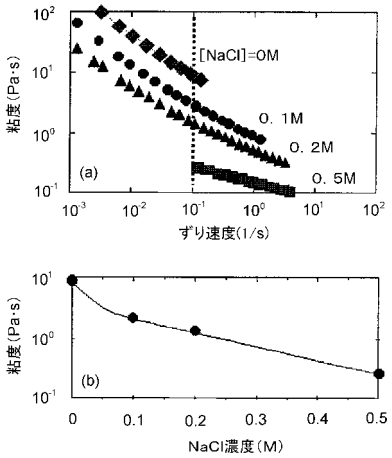
【図８】



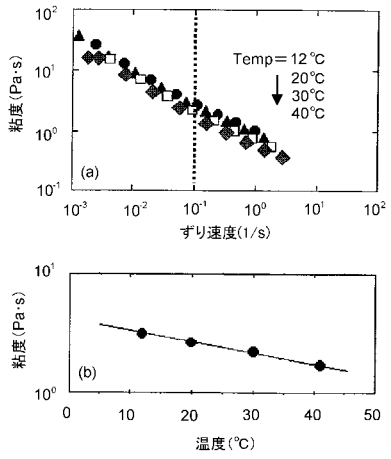
【図９】


粘度(Pa·s)
pH=5, 6, 7, 9, 10, 12
(a)
ずり速度(1/s)
粘度(Pa·s)
(b)
pH

【図１０】


粘度(Pa·s)
[NaCl]=0M
0. 1M
0. 2M
0. 5M
(a)
ずり速度(1/s)
粘度(Pa·s)
(b)
NaCl濃度(M)

【図１１】

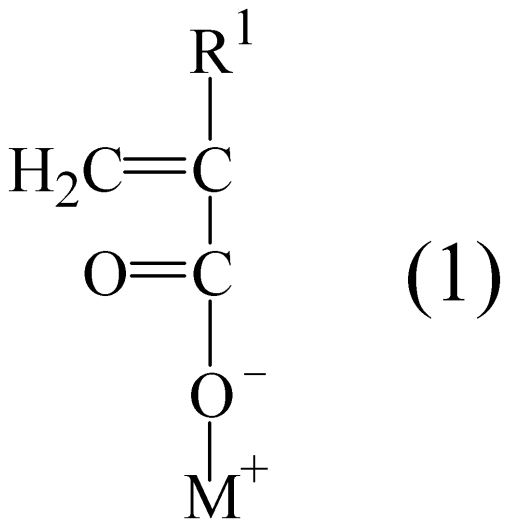

粘度(Pa·s)
Temp＝12℃
20℃
30℃
40℃
(a)
ずり速度(1/s)
粘度(Pa·s)
(b)
温度(℃)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ａ６１Ｋ 7/047	Ａ６１Ｋ 7/00	U	
Ａ６１Ｋ 7/11	Ａ６１Ｋ 7/00	X	
Ａ６１Ｋ 7/42	Ａ６１Ｋ 7/02	A	
Ｃ０８Ｆ 220/28	Ａ６１Ｋ 7/02	Z	
Ｃ０８Ｌ 33/14	Ａ６１Ｋ 7/025		
	Ａ６１Ｋ 7/032		
	Ａ６１Ｋ 7/04		
	Ａ６１Ｋ 7/047		
	Ａ６１Ｋ 7/11		
	Ａ６１Ｋ 7/42		
	Ｃ０８Ｆ 220/28		
	Ｃ０８Ｌ 33/14		

Ｆターム(参考) 4C083 AA122 AB032 AB232 AB242 AB432 AB442 AC012 AC022 AC072 AC102
AC122 AC132 AC172 AC182 AC242 AC302 AC402 AC422 AC442 AC482
AC532 AC542 AC612 AD091 AD092 AD112 AD152 AD162 AD172 AD262
AD332 AD352 AD392 AD512 CC02 CC03 CC04 CC05 CC07 CC12
CC23 DD08 DD23 DD31 DD41 EE01 EE06 EE07 EE16 EE28
4J002 BG01 BG07 FD02 FD05 FD07 FD31 FD33 GB00 GB04
4J100 AJ02P AK01P AK08P AL08Q BA08Q CA04 JA05 JA50 JA53

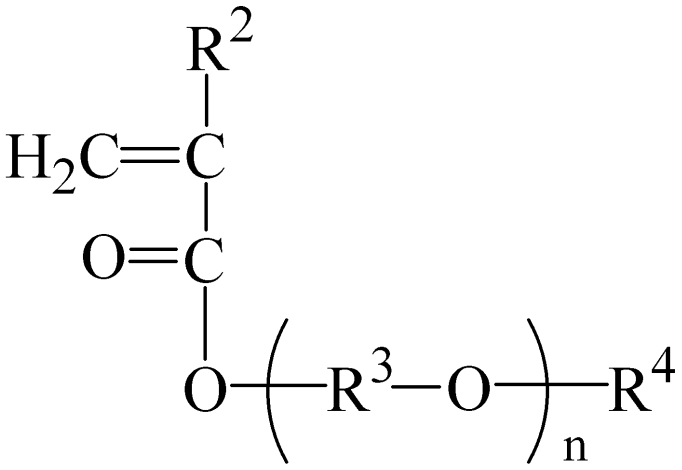
【要約の続き】



(1)

（式中、R^1 は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Mは水素、又は１価の金属原子を表す。）

【化２】



(2)

（式中、R^2は水素、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^3は炭素数１～３のアルキレン基を表し、R^4は炭素数１～４のアルキル基を表し、ｎは１～３の整数を表す。）

【選択図】　なし