

明 細 書

発明の名称：皮膚化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、皮膚化粧料に関する。

背景技術

[0002] 従来、皮膚化粧料においては、のびが良く、べたつきがなく、みずみずしい感触が求められている。

こうした中で、化粧料へ寒天を応用すると、単なる増粘剤という機能だけでなく、寒天の「高含水」を活かし、ひんやりとしたみずみずしさを得ることができる。

例えば、寒天を非連続相として配合した皮膚化粧料、すなわち、ハイドロゲル粒子を分散した化粧料が検討されている（特許文献１、特許文献２）。

[0003] （特許文献１）特開２００２－２０２２７号公報

（特許文献２）特開２００２－２０２２８号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、次の成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）：

（Ａ）ゲル状粒子 ３～５０質量％、

（Ｂ）増粘剤 ０．０５～３質量％、

（Ｃ）水 ３０～９５質量％

を含有する皮膚化粧料であって、

成分（Ａ）が、次の（ａ）～（ｆ）：

（ａ）寒天、カラギーナン及びゼラチンから選ばれる少なくとも１種のゲル化剤 ０．１～１０質量％、

（ｂ）無機紫外線散乱剤 １～３０質量％、

（ｃ）有機紫外線吸収剤 １～４０質量％、

（ｄ）両親媒性固体脂 ０．１～２４質量％、

（ｅ）デキストリン脂肪酸エステル ０．０５～５質量％

(f) 水 30～80質量%

を含有するゲル状粒子である、皮膚化粧品に関する。

発明の詳細な説明

[0005] 上述した各特許文献に記載の技術を用いてもなお、化粧料の適用後、べたつきやきしみ感の点で改善の余地があった。特に、従来の皮膚化粧品においては、高い紫外線防御性能を得るために、紫外線防御剤を多量に配合すると、べたつきやきしみ感が生じてしまうため、近年の高い要求特性、すなわち、より優れた紫外線防御効果と良好な使用感の両立の達成が困難であることが判明した。

[0006] 本発明は、紫外線防御効果が高く、さっぱりとして、きしみ感のない滑らかな感触で、使用感が良好な皮膚化粧品に関する。

[0007] 本発明者らは、特定のゲル化剤、無機紫外線散乱剤、有機紫外線吸収剤、両親媒性固体脂及びデキストリン脂肪酸エステルを特定の割合で含有するゲル状粒子を用いれば、紫外線防御効果に優れ、良好な使用感で、保存安定性にも優れた皮膚化粧品が得られることを見出した。

[0008] 本発明の皮膚化粧品は、紫外線防御効果が高く、さっぱりとして、きしみ感のない滑らかな感触で、使用感が良好であり、さらに、保存安定性に優れたものである。

[0009] 本発明で用いる成分(A)のゲル状粒子は、次の(a)～(f)：

(a) 寒天、カラギーナン及びゼラチンから選ばれる少なくとも1種のゲル化剤 0.1～10質量%、

(b) 無機紫外線散乱剤 1～30質量%、

(c) 有機紫外線吸収剤 1～40質量%、

(d) 両親媒性固体脂 0.1～15質量%、

(e) デキストリン脂肪酸エステル 0.05～1.5質量%

(f) 水 30～80質量%

を含有するものである。

本発明において、上記のゲル状粒子中の各成分の含有量は、ゲル状粒子の

全質量を基準としたときの含有割合である。

[0010] 成分(a)のうち、寒天としては、特に限定されないが、寒天のゼリー強度(日寒水式法)は、皮膚に適用した場合の使用時の感触を向上させる観点から、 147 kPa (1500 g/cm^2)以下であることが好ましく、 19.6 kPa (200 g/cm^2) $\sim 127\text{ kPa}$ (1300 g/cm^2)であることがより好ましい。ゼリー強度は、寒天の1.5質量%水溶液を調製し、その水溶液を 20°C で15時間放置して凝固させたゲルを、縦 $\times$ 横 $\times$ 高さが $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の大きさに切り取り、切り取られたゲルを、日寒水式ゼリー強度測定器(木屋製作所社製)により荷重をかけ、 20°C においてゲルが20秒間その荷重に耐えるときの表面積 1 cm^2 当たりの最大質量(g)として求めることができる。

成分(a)の寒天としては、例えば、伊那寒天PS-84、Z-10、AX-30、AX-100、AX-200、T-1、S-5、M-7、UP-16、CS-16A、CS-420、CS-670、XY-908(以上、伊那食品工業社製)等の市販品を用いることができる。これらのうち、AX-200、UP-16、CS-16A、XY-908が好ましい。

[0011] カラギーナンは、 α (1 $\rightarrow$ 3)結合及び β (1 $\rightarrow$ 4)結合を交互に繰り返してなる直鎖状のガラクトンである。 β (1 $\rightarrow$ 4)結合しているガラクトースユニットは、一部あるいは全部が3, 6-アンヒドロD-ガラクトースおよびその硫酸エステルとして存在している。組成構造により、 κ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、 λ -カラギーナンがあり、いずれでも用いることができる。

[0012] ゼラチンは、動物の結合組織等の主成分であるコラーゲンを酸又はアルカリで可溶性とし、次いで加熱変性させた変性タンパクである。

成分(a)のうち、皮膚に適用した場合の使用時の感触を向上させる観点から、寒天が好ましい。

[0013] 成分(a)のゲル化剤は、1種又は2種以上を用いることができ、その含有量は、化粧料等に使用した場合の使用時の感触を向上させ、ゲル状粒子を

製造する際の洗浄時及び化粧料等への配合時に、その形状の崩壊を抑制する観点から、ゲル状粒子中に、すなわち、ゲル状粒子の全質量を基準として、0.1質量%以上であり、0.3質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.72質量%以上がさらに好ましく、10質量%以下であり、7質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、1質量%がさらにより好ましい。

また、成分(a)のゲル化剤の含有量は、ゲル状粒子中に0.1~10質量%であり、0.3~7質量%が好ましく、0.5~4質量%がより好ましく、0.72~1質量%がさらに好ましい。

[0014] 成分(b)の無機紫外線散乱剤としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の金属酸化物；シリコン、アルミニウム等の金属などが挙げられる。

これらの紫外線散乱剤の形状は、球状でも紡錘状でも良い。また、平均粒子径は、最大短径が0.005~0.5 μ mであるのが好ましく、0.007~0.2 μ mであるのがより好ましく、0.01~0.07 μ mであるのがさらに好ましい。

ここで、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)にて、100000倍率の条件にて、画像中の300個の粒子の粒子径の最大短径を測定し、平均値を算出することにより得られる。本発明において、最大短径とは、長径と直交する短径のうち、最大径を有する短径を意味する。

[0015] これらの紫外線散乱剤は、ゲル状粒子中での紫外線散乱剤の分散性を向上させ、得られる化粧料の紫外線防御効果を向上させる観点から、従来公知の表面処理、例えば、フッ素化合物処理(パーフルオロアルキルリン酸エステル処理やパーフルオロアルキルシラン処理、パーフルオロポリエーテル処理、フルオロシリコーン処理、フッ素化シリコーン樹脂処理が好ましい)、シリコーン処理(メチルヒドロジェンポリシロキサン処理、ジメチルポリシロキサン処理、気相法テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロ

キサン処理が好ましい)、シリコーン樹脂処理(トリメチルシロキシケイ酸処理が好ましい)、ペンダント処理(気相法シリコーン処理後にアルキル鎖等を付加する方法)、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、シラン処理(アルキルシランやアルキルシラザン処理が好ましい)、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理(ステアリン酸やミリスチン酸塩が好ましい)、アクリル樹脂処理、金属酸化物処理等で表面処理して用いることが好ましく、これらの処理を複数組み合わせる用いることがより好ましい。

例えば、ゲル状粒子中での紫外線散乱剤の分散性を向上させ、得られる化粧料の紫外線防御効果を向上させる観点から、酸化チタン表面をシランやアルミナ等の金属酸化物で被覆した後、アルキルシランや脂肪酸で表面処理すること等が挙げられる。酸化チタン表面をアルミナで処理した後脂肪酸で表面処理するのが好ましい。また、これらの紫外線散乱剤は、表面処理としてカルボキシル基を有する化合物により表面処理されていることが好ましく、炭素数12~22の脂肪酸により表面処理されていることがより好ましく、炭素数14~20の脂肪酸により表面処理されていることがさらに好ましい。

[0016] 成分(b)の無機紫外線散乱剤は、1種又は2種以上を用いることができ、その含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、ゲル状粒子中に1質量%以上であり、3質量%以上が好ましく、8質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、30質量%以下であり、25質量%以下が好ましく、21質量%以下がより好ましく、18質量%以下がさらに好ましい。また、成分(b)の無機紫外線散乱剤の含有量は、ゲル状粒子中に1~30質量%であり、3~25質量%が好ましく、8~21質量%がより好ましく、10~18質量%がさらに好ましい。

[0017] 成分(c)の有機紫外線吸収剤としては、サリチル酸ホモメンチル、サリチル酸オクチル、サリチル酸トリエタノールアミン等のサリチル酸系；パラアミノ安息香酸、エチルジヒドロキシプロピルパラアミノ安息香酸、グリセ

リルパラアミノ安息香酸、オクチルジメチルパラアミノ安息香酸、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のパラアミノ安息香酸系；4-(2- β -グルコピラノシロキシ)プロポキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（ユビナールMC80；BASF社製）、ジパラメトキシケイ皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、2, 5-ジイソプロピルケイ皮酸メチル、2, 4, 6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1, 3, 5-トリアジン（例えば、ユビナールT150；BASF製）、トリメトキシケイ皮酸メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルイソペンチル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、p-メトキシヒドロケイ皮酸ジエタノールアミン塩等のケイ皮酸系；2-フェニル-ベンズイミダゾール-5-硫酸、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン（例えば、パラソール1789；DSMニュートリションジャパン社製）等のベンゾイルメタン系；オクトクリレン（例えば、パラソール340；DSMニュートリションジャパン社製）、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル（ソフトシェードDH；味の素社製）、1-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4, 4-ジメチル-1, 3-ペンタンジオン、シノキサート、メチル-O-アミノベンゾエート、3-(4-メチルベンジリデン)カンフル、オクチルトリアゾン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル（例えば、ユ

ビナールA p l u s ; B A S F 製)、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(例えば、チノソープS ; B A S F 製)、メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール(例えば、チノソープM ; B A S F 製)等が挙げられる。

[0018] これらのうち、紫外線防御効果を向上させる観点から、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(例えば、ユビナールMC80 ; B A S F 製)、2, 4, 6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1, 3, 5-トリアジン(例えば、ユビナールT150 ; B A S F 製)、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(パラソール1789 ; D S M ニュートリション ジャパン社製)、オクトクリレン(パラソール340 ; D S M ニュートリション ジャパン社製)、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル(例えば、ソフトシェードDH ; 味の素社製)、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル(例えば、ユビナールA p l u s ; B A S F 製)、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(例えば、チノソープS ; B A S F 製)、メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール(例えば、チノソープM ; B A S F 製)から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。さらに、同様の観点から、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(例えば、ユビナールMC80 ; B A S F 製)、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル(例えば、ユビナールA p l u s ; B A S F 製)、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(例えば、チノソープS ; B A S F 製)から選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(例えば、ユビナールMC80 ; B A S F 製)、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(例えば、チノソープS ; B A S F 製)から選ばれる1種又は2種以上がさらに好ましく、これらを2種以上組み合わせることがさらに好ましい。

[0019] 成分(c)の有機紫外線吸収剤は、1種又は2種以上を用いることができ

、その含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、ゲル状粒子中に 1 質量%以上であり、4 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、15 質量%以上がさらに好ましく、40 質量%以下であり、35 質量%以下が好ましく、28 質量%以下がより好ましく、24 質量%以下がさらに好ましい。また、成分(c)の有機紫外線吸収剤の含有量は、ゲル状粒子中に 1~40 質量%であり、4~35 質量%が好ましく、10~28 質量%がより好ましく、15~24 質量%がさらに好ましい。

[0020] 成分(c)の有機紫外線吸収剤のうち、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル(例えば、ユビナールAplus; BASF 製)は、酸化チタンと併用すると、匂いの劣化が生じる場合がある。このため、ゲル状粒子中、成分(b)として、酸化チタンを用いる場合などにおいては、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルを含有しないのが好ましい。

すなわち、成分(b)が酸化チタンを含有する場合、成分(c)の有機紫外線吸収剤に含まれるジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルの含有量は、ゲル状粒子中、0.5 質量%以下が好ましく、0.1 質量%以下がより好ましく、0.01 質量%以下がさらに好ましく、実質 0 質量%がさらにより好ましい。

[0021] 成分(d)の両親媒性固体脂としては、例えば、セラミド類、炭素数 12~22 のアルコール、炭素数 12~22 のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数 12~22 のモノアルキルグリセリルエーテル、炭素数 12~22 のモノ脂肪酸ソルビタンエステル等が挙げられる。

セラミド類としては、天然セラミド及び擬似セラミドから選ばれる 1 種又は 2 種以上を用いることができる。ゲル状粒子の保存安定性の向上の観点ときしみ感を低減させる観点から、具体的には、特開 2013-53146 号公報記載のセラミド類が好ましい。

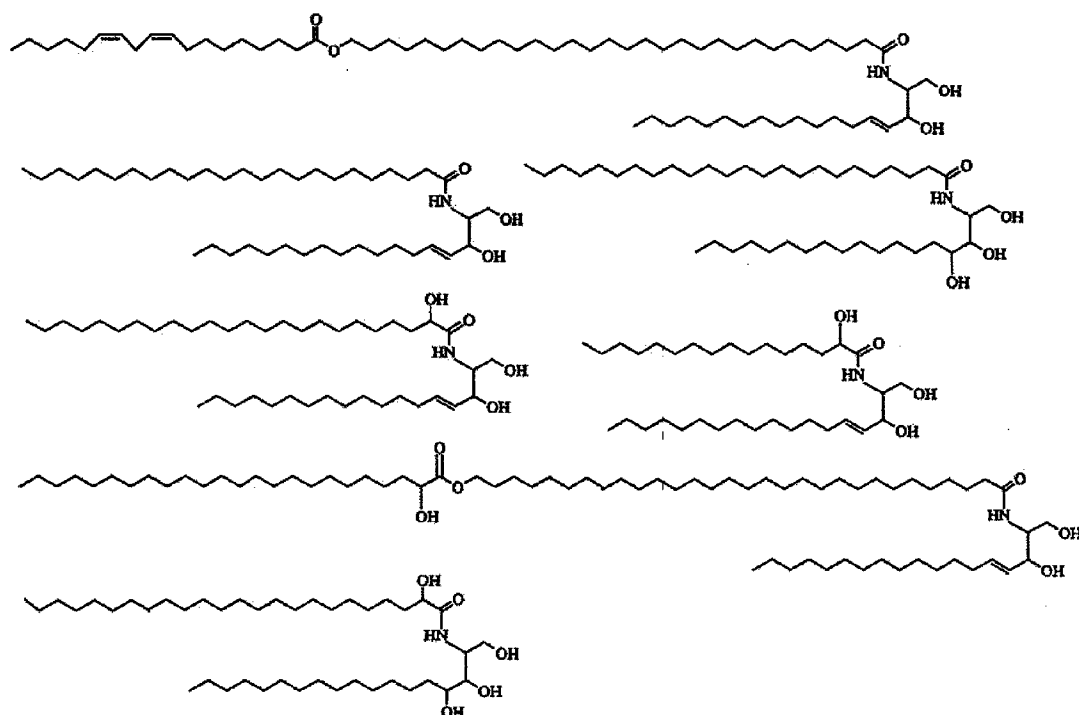
[0022] 天然型セラミドの具体的な例示として、スフィンゴシン、ジヒドロスフィンゴシン、フィトスフィンゴシン又はスフィンガジエニンがアミド化された

セラミドType 1～7（例えば、J. Lipid Res., 24:759(1983)の図2、及びJ. Lipid. Res., 35:2069(1994)の図4記載のブタ及びヒトのセラミド）が挙げられる。

[0023] 更にこれらのN-アルキル体（例えばN-メチル体）も含まれる。

これらのセラミドは天然型（D（-）体）の光学活性体を用いても、非天然型（L（+）体）の光学活性体を用いても、更に天然型と非天然型の混合物を用いてもよい。上記化合物の相対立体配置は、天然型の立体配置のものでも、それ以外の非天然型の立体配置のものでも良く、また、これらの混合物によるものでもよい。特にCERAMIDE1、CERAMIDE2、CERAMIDE3、CERAMIDE5、CERAMIDE6IIの化合物(以上、INCI、8th Edition)及び次式で表わされるものが好ましい。

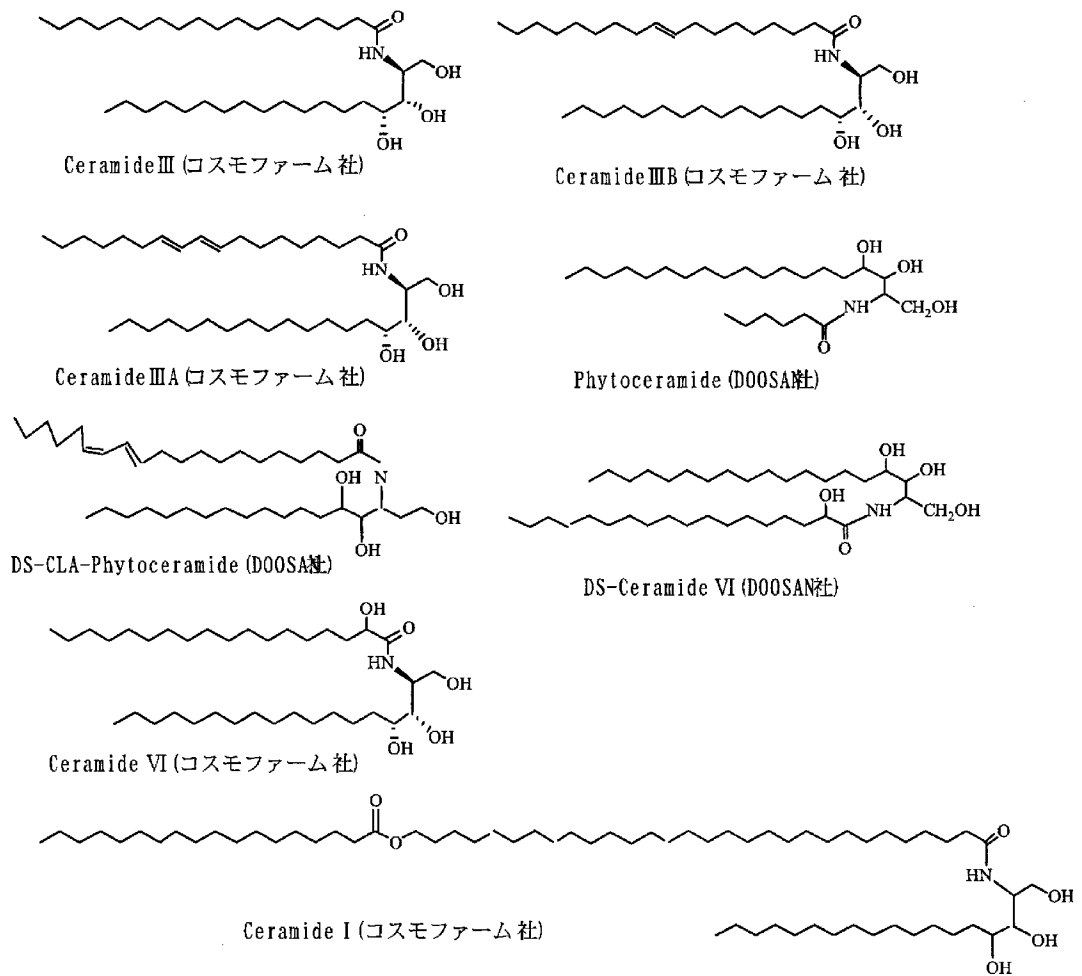
[0024] [化1]



[0025] これらは天然からの抽出物及び合成物のいずれでもよく、市販のものを用いることができる。このような天然型セラミドの市販のものとしては、Ceramide I、Ceramide III、Ceramide IIIA、Ceramide IIIB、Ceramide IIIC、Ceramide VI（以上、コスモファーム社）、Ceramide TIC-001（高砂香料社）

、CERAMIDE II (Quest International社)、DS-Ceramide VI、DS-CLA-Phytoc
eramide、C6-Phytoceramide、DS-ceramide Y3S (DOOSAN社)、CERAMIDE 2 (セ
ダーマ社)が挙げられる。

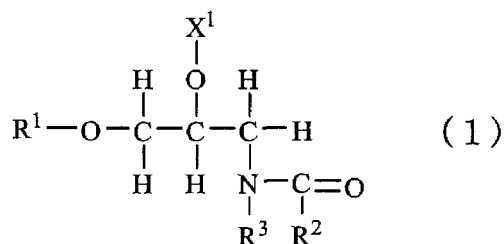
[0026] [化2]



[0027] 擬似型セラミドとしては、ゲル状粒子の保存安定性の向上の観点ときしみ
感を低減させる観点から、下記一般式（１）で表される擬似セラミドが好ま
しい。

[0028]

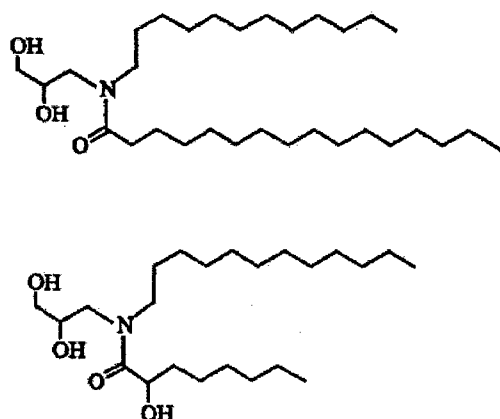
[化3]



[0029] (式中、 R^1 は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数10～22の直鎖、分岐鎖若しくは環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基又は水素原子を示し； X^1 は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示し； R^2 はヒドロキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数5～22の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基であるか、又は該炭化水素基の ω 末端に、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数8～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸がエステル結合したものを示し； R^3 は水素原子を示すか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基又はアセトキシ基が置換していてもよい総炭素数1～30のアルキル基を示す。)

[0030] これらの中でも、ゲル状粒子の保存安定性の向上の観点ときしみ感を低減させる観点から、下記式で表される擬似セラミドがより好ましい。

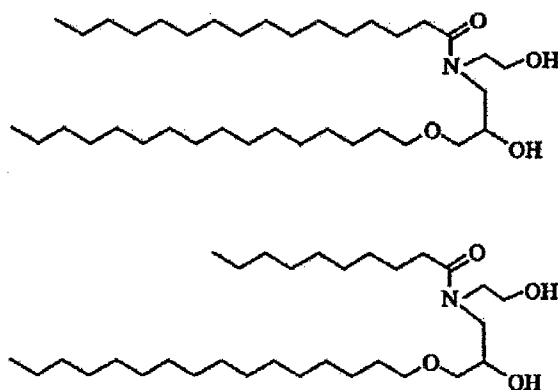
[0031] [化4]



[0032] 一般式(1)としては、下記式の R^1 がヘキサデシル基、 X^1 が水素原子、 R^2 がペンタデシル基、 R^3 がヒドロキシエチル基のもの； R^1 がヘキサデシル基、

X¹が水素原子、R²がノニル基、R³がヒドロキシエチル基のものの擬似型セラミドが好ましく、一般式（１）のR¹がヘキサデシル基、X¹が水素原子、R²がペンタデシル基、R³がヒドロキシエチル基のもの（N-（ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル）-N-ヒドロキシエチルヘキサデカナミド）が、更に好ましい。

[0033] [化5]



[0034] また、炭素数 12～22 のアルコールとしては、例えば、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。これらのうち、直鎖アルキル基を有するものが好ましく、炭素数 16～18 アルコールがより好ましく、セチルアルコール、ステアリルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上がさらに好ましく、セチルアルコール及びステアリルアルコールを含むことがよりさらに好ましい。

[0035] 炭素数 12～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルとしては、例えば、グリセリンモノラウリン酸エステル、グリセリンモノミリスチン酸エステル、グリセリンモノパルミチン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンモノベヘン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、グリセリンモノイソステアリン酸エステル等が挙げられる。これらのうち、グリセリンモノベヘン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンモノパルミチン酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上が好ましく、グリセリンモノベヘン酸エステルがより好ましい。

[0036] 炭素数 12～22 のモノアルキルグリセリルエーテルとしては、例えば、モノデシルグリセリルエーテル、モノラウリルグリセリルエーテル、モノミリスチルグリセリルエーテル、モノセチルグリセリルエーテル、モノステアリルグリセリルエーテル、モノベヘニルグリセリルエーテル等が挙げられる。

[0037] 炭素数 12～22 のモノ脂肪酸ソルビタンエステルとしては、例えば、モノラウリン酸ソルビタン、モノミリスチン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノベヘン酸ソルビタン等が挙げられる。

[0038] これらのなかで、成分（d）としては、ゲル状粒子の保存安定性を向上させる観点及びきしみ感を低減させる観点より、炭素数 14～22 のアルコール、炭素数 14～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数 14～22 のモノアルキルグリセリルエーテル、炭素数 14～22 のモノ脂肪酸ソルビタンエステルから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上が好ましい。成分（d）として、これらを用いることにより、ゲル状粒子は、 α ゲル構造をとることができるため、ゲル状粒子の保存安定性を向上し、さらに、きしみ感も低減するという効果を奏すると考えられる。また、成分（d）としては、炭素数の 16～22 アルコール、炭素数 16～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上がより好ましく、セチルアルコール、ステアリルアルコール、親油性モノステアリン酸グリセリルから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上がさらに好ましい。

[0039] さらに、同様の観点から、成分（d）として、炭素数 14～22 のアルコールと、炭素数 14～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数 14～22 のモノアルキルグリセリルエーテル、炭素数 14～22 のモノ脂肪酸ソルビタンエステルから選ばれる少なくとも 1 種を含有することが好ましく、炭素数 14～22 のアルコールと炭素数 14～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルと含有することがより好ましく、炭素数の 16～22 アルコールと炭素数 16～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルとを含有することがさら

に好ましく、セチルアルコール及びステアリルアルコールと、炭素数 16～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルとを含有することがさらに好ましい。

成分 (d) として、炭素数 14～22 のアルコールと炭素数 14～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステルとの質量比 (炭素数 14～22 のアルコール／炭素数 14～22 のモノ脂肪酸グリセリンエステル) は、ゲル状粒子の保存安定性を向上させる観点及びきしみ感を低減させる観点から、9 : 1～1 : 9 が好ましく、8 : 2～2 : 8 がより好ましく、7 : 3～3 : 7 がさらに好ましい。

[0040] 成分 (d) の両親媒性固体脂は、1 種又は 2 種以上を用いることができ、その含有量は、皮膚化粧料を皮膚に塗布した際のきしみ感を低減させる観点から、ゲル状粒子中に 0.1 質量%以上であり、2 質量%以上が好ましく、4 質量%以上がより好ましく、5 質量%以上がさらに好ましい。また、皮膚化粧料を皮膚に塗布した際のさっぱり感を向上させる観点から、その含有量は、ゲル状粒子中に 24 質量%以下であり、20 質量%以下が好ましく、16 質量%以下がより好ましく、8 質量%以下がさらに好ましい。また、成分 (d) の両親媒性固体脂の含有量は、ゲル状粒子中に 0.1～24 質量%であり、2～20 質量%が好ましく、4～16 質量%がより好ましく、5～8 質量%がさらに好ましい。

[0041] 成分 (e) のデキストリン脂肪酸エステルは、脂肪酸とデキストリンのエステルであり、前記脂肪酸は、炭素数 8～24 であるのが好ましく、炭素数が 14～18 がより好ましく、脂肪酸は直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和脂肪酸であり、直鎖飽和脂肪酸が好ましく、前記デキストリンのグルコース平均重合度は 10～50 であるのがより好ましく、20～30 がさらに好ましい。

具体例としては、パルミチン酸デキストリン、2-エチルヘキサン酸デキストリン、ステアリン酸デキストリン、オレイン酸デキストリン、イソパルミチン酸デキストリン、イソステアリン酸デキストリンや、これら混合物等

が挙げられる。

市販品としては、パルミチン酸デキストリン（レオパールKL2、レオパールKS2、レオパールTL2）、パルミチン酸デキストリンと2-エチルヘキサン酸デキストリンの混合物（レオパールTT2）、ミリスチン酸デキストリン（レオパールMKL2）（いずれも千葉製粉社製）等が挙げられる。

[0042] 成分（e）のデキストリン脂肪酸エステルは、1種又は2種以上を用いることができ、その含有量は、皮膚化粧料の紫外線防御効果を向上させる観点から、ゲル状粒子中に0.05質量%以上であり、0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%がさらに好ましく、5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、成分（e）のデキストリン脂肪酸エステルの含有量は、ゲル状粒子中に0.05～5質量%であり、0.2～3質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましく、0.6～1質量%がさらに好ましい。

[0043] 成分（f）の水は、ゲル状粒子を構成する各成分の残部をなし、その含有量は、ゲル状粒子中に30～80質量%であり、35～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましく、45～55質量%がさらに好ましい。

[0044] 成分（A）のゲル状粒子は、前記成分（a）～（f）のほか、通常化粧料に用いられる、成分（c）、（d）及び（e）以外の油性成分（g）を含有することができ、エモリエント効果を得ることができる。

成分（g）の油性成分としては、成分（c）以外の常温（25℃）で液状のエステル油が好ましく、例えば、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソセチル、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、イソステアリン酸プロピレングリコール、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジエチルヘキシル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチルプロパン、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、ジ（カプリル・カプリ

ン酸) プロピレングリコール、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸 2-エチルヘキシル、トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリル、トリオクタン酸トリメチロールプロパン、トリカプリル酸グリセリル、ジオクタン酸エチレングリコール、ジミリスチン酸グリセリル、ジラウリン酸ジエチレングリコール、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジ酢酸モノステアリン酸グリセリル、リンゴ酸ジイソステアリル、安息香酸アルキル ($C_{12} \sim C_{15}$)、乳酸オクチルドデシル、モノステアリン酸プロピレングリコール、オレイン酸プロピレングリコール、乳酸オレイル、ジカプロン酸プロピレングリコール、セバシン酸ジイソプロピル、モノステアリン酸エチレングリコール、ジカプリン酸ジエチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、ジヤシ油脂肪酸グリセリル、ジラウリン酸グリセリル、セスキオレイン酸グリセリル、モノオレイン酸エチレングリコール、乳酸セチル、セバシン酸ジエチル、ヒマシ油脂肪酸メチル、パルミチン酸エチレングリコール、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジピバリン酸トリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0045] これらのうち、きしみ感を低減させ、さっぱり感を向上させる観点から、炭素数12～18の脂肪酸と炭素数14～22の分岐アルコールとのエステル、トリ ($C_{12} \sim C_{18}$ 分岐脂肪酸) グリセリル、 $C_2 \sim C_{18}$ ジカルボン酸ジ ($C_2 \sim C_{18}$ アルキル)、安息香酸アルキル ($C_{12} \sim C_{15}$) から選ばれる少なくとも1種又は2種以上が好ましく、具体的には、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソセチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジエチルヘキシル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、安息香酸アルキル ($C_{12} \sim C_{15}$)、リンゴ酸ジイソステアリルから選ばれる少なくとも1種又は2種以上がより好ましい。

[0046] 成分 (g) の油性成分は、1種又は2種以上を用いることができ、その含有量は、皮膚化粧料による保湿効果を向上させ、良好な使用感を得る観点か

ら、ゲル状粒子中に 0.1 質量%以上が好ましく、0.2 質量%以上がより好ましく、0.5 質量%以上がさらに好ましく、1 質量%以上がよりさらに好ましく、20 質量%以下が好ましく、15 質量%以下がより好ましく、10 質量%以下がさらに好ましく、8 質量%以下がよりさらに好ましい。また、成分 (g) の油性成分の含有量は、ゲル状粒子中に 0.1 ~ 20 質量%が好ましく、0.2 ~ 15 質量%がより好ましく、0.5 ~ 10 質量%がさらに好ましく、1 ~ 8 質量%がよりさらに好ましい。

[0047] また、成分 (A) のゲル状粒子において、成分 (b)、(c)、(d) 及び (e) の合計に対する成分 (b) 及び (c) の合計の質量割合 $\left[\frac{(b) + (c)}{(b) + (c) + (d) + (e)} \right]$ は、皮膚化粧料塗布後のさっぱり感を向上させる観点から、0.5 以上が好ましく、0.7 以上がより好ましく、0.75 以上がさらに好ましく、0.8 以上がよりさらに好ましく、2 以下が好ましく、1.5 以下がより好ましく、1.3 以下がさらに好ましく、1 以下がよりさらに好ましい。また、成分 (A) のゲル状粒子において、成分 (b)、(c)、(d) 及び (e) の合計に対する成分 (b) 及び (c) の合計の質量割合 $\left[\frac{(b) + (c)}{(b) + (c) + (d) + (e)} \right]$ は、0.5 ~ 2 が好ましく、0.7 ~ 1.5 がより好ましく、0.75 ~ 1.3 がさらに好ましく、0.8 ~ 1 がよりさらに好ましい。

[0048] さらに、成分 (A) のゲル状粒子において、成分 (d) 及び (e) の合計に対する成分 (c) の質量割合 $\left[\frac{(c)}{(d) + (e)} \right]$ は、皮膚化粧料塗布後のさっぱり感を向上させる観点から、1 以上が好ましく、1.5 以上がより好ましく、2 以上がさらに好ましく、2.5 以上がよりさらに好ましく、7 以下が好ましく、4.5 以下がより好ましく、4 以下がさらに好ましく、3.8 以下がよりさらに好ましい。また、成分 (A) のゲル状粒子において、成分 (d) 及び (e) の合計に対する成分 (c) の質量割合 $\left(\frac{(c)}{(d) + (e)} \right)$ は、1 ~ 7 が好ましく、1.5 ~ 4.5 がより好ましく、2 ~ 4 がさらに好ましく、2.5 ~ 3.8 がよりさらに好ましい。

[0049] 成分 (A) のゲル状粒子は、例えば、以下の方法により、製造することが

できる。

まず、成分（a）のゲル化剤、成分（f）の水を混合し、ゲル化剤の溶解温度以上の温度に加熱して十分に溶解させゲル状粒子用の水相成分を調製する。

ゲル状粒子用の水相成分の調製時に、界面活性剤や、ゲル化剤以外の増粘剤等を添加することが好ましく、界面活性剤を添加することがより好ましい。界面活性剤を添加することで、得られるゲル状粒子の保存安定性が向上し、該ゲル状粒子を含む皮膚化粧料の保存安定性も向上する。

[0050] ゲル状粒子の保存安定性とは、ゲル状粒子が、その形状、構造を保つことを意味するもので、保存安定性が悪いゲル状粒子においては、ゲル状粒子に含まれる油が漏れ出すなどの問題を生じる。

また、皮膚化粧料の保存安定性とは、化粧料の水相と油相が分離しないことを意味する。

本発明の化粧料は増粘剤を含有するため、ゲル状粒子の保存安定性が悪いと、ゲル状粒子から漏れ出した油が増粘剤と結びつき、水相と油相の分離を促進させてしまうため、保存安定性は重要な物性である。

[0051] 界面活性剤としては、成分（d）、（e）以外の界面活性剤である、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が使用できる。イオン性界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤が使用できる。

アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸アルギニン等の炭素数12～22の脂肪酸又はその塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の炭素数12～22のアルキル硫酸エステル又はその塩；ポリオキシエチレンラウリル硫酸トリエタノールアミン等の炭素数12～22のアルキルエーテル硫酸エステル又はその塩；ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-炭素数12～22のアシルサルコシン又はその塩；モノステアリルリン酸ナトリウム等の炭素数12～22のアルキルリン酸又はその塩；ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム

、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸ナトリウム等のポリオキシエチレン炭素数 12～22 のアルキルエーテルリン酸又はその塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等の炭素数 12～24 のジアルキルスルホコハク酸又はその塩；N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム等の炭素数 12～22 のN-アルキロイルメチルタウリン又はその塩、ジラウロイルグルタミン酸ナトリウム、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸ナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸アルギニン、N-ステアロイルグルタミン酸ナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸ナトリウム等のN-炭素数 12～22 のアシルグルタミン酸又はその塩などが挙げられる。

[0052] カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩が好ましく、例えば、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等の塩化アルキルトリメチルアンモニウム塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化トリアルキルメチルアンモニウム、アルキルアミン塩などが挙げられる。

[0053] 両性界面活性剤としては、例えば、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタイン、アルキルスルホベタイン、アミドアミノ酸塩、アルキルアミドプロピルベタイン等が挙げられ、アルキルアミドプロピルベタインが好ましい。

[0054] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンフィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリ

オキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物単鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

[0055] 界面活性剤としては、乳化安定性を向上させる観点から、イオン性界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤がより好ましい。

また、アニオン界面活性剤としては、脂肪酸又はその塩以外のものが好ましく、ポリオキシエチレン炭素数 12～22 のアルキルエーテルリン酸又はその塩、炭素数 12～22 の N-アルキロイルメチルタウリンナトリウム、N-炭素数 12～22 のアシルグルタミン酸塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましく、使用感の点から、炭素数 12～22 の N-アルキロイルメチルタウリンナトリウムがより好ましい。炭素数 12～22 の N-アルキロイルメチルタウリンナトリウムとしては、その炭素が 12～20 であるのが好ましく、14～20 がより好ましく、具体的には、N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウムがさらに好ましい。

[0056] 界面活性剤は、1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、対イオンを除いた化合物の含有量を示し、各成分を安定に分散でき、べたつかない使用感を得る点から、ゲル状粒子中に 0.01 質量%以上が好ましく、0.047 質量%以上がより好ましく、0.066 質量%以上がさらに好ましく、0.95 質量%以下が好ましく、0.47 質量%以下がより好ましく、0.28 質量%以下がさらに好ましい。また、界面活性剤の含有量は、対イオンを除いた化合物の含有量として、ゲル状粒子中に 0.01～0.95 質量%であり、0.047～0.47 質量%が好ましく、0.066～0.28 質量%がより好ましい。

[0057] 一方、成分 (b) の無機紫外線散乱剤、成分 (c) の有機紫外線吸収剤、成分 (d) の両親媒性固体脂、成分 (e) のデキストリン脂肪酸エステルを混合し、油相成分を調製する。該混合は、固体成分を含む場合など、必要に

応じて加熱混合して溶解させる。

水相成分と油相成分とを混合して混合液を調製後、この混合液から、一般的な滴下法、噴霧法、或いは、攪拌法等により、ゲル状粒子を得ることができる。

また、成分（c）の有機紫外線吸収剤が油溶性の紫外線吸収剤を含む場合、油相成分を調製する際、成分（b）の無機紫外線散乱剤と成分（c）の有機紫外線吸収剤とを混合してスラリー状にし、成分（d）の両親媒性固体脂と成分（e）のデキストリン脂肪酸エステルを混合を、例えば、フラットパドル型スーパーミックス等の混合機により行い油相を調製することもできる。そして、上記と同様にして、水相成分と油相成分とを混合して混合液を調製後、この混合液から、一般的な滴下法、噴霧法、或いは、攪拌法等により、ゲル状粒子を得ることができる。

[0058] 滴下法は、孔から混合液を吐出させ、吐出された混合液がその表面張力又は界面張力によって液滴になる性質を利用し、その液滴を空気等の気相中又は液相中で冷却固化させて製造する方法である。この方法においては、粒径の均一なゲル状粒子を製造する観点から、振動を与えながら、混合液を孔から吐出させるのが好ましい。例えば、特開2002-58990号公報には、非架橋型ハイドロゲルを溶解した水相成分溶液中に油相成分を分散させた分散液に振動を与えながら、該分散液を孔から吐出し、液滴を形成させた後、該液滴を冷却固化するゲル状粒子の製造法が記載されている。

[0059] また、噴霧法は、噴霧ノズルを用い、噴霧ノズルから混合液を気相に噴霧させると共に、その表面張力によって液滴を形成させ、その液滴を気相で冷却固化させて製造する方法である。

例えば、天然カロチノイドを包含した多芯型構造のマイクロカプセルをスプレークーリング法で製造すること、より詳しくは、O/W型乳化物のゲル化温度以下の雰囲気下设けた塔中に、ゲル化温度以上のO/W型乳化物を、粒子が50～3000 μ mの平均粒径となるよう噴霧し、冷却固化後、捕集することにより、マイクロカプセルを得ることができる（特開平9-302

379号公報)。また、ゲル化点が30℃以上である非架橋型ハイドロゲルのゲル化剤を溶解させた水相成分水溶液に油相成分を分散させた分散液を気相中に噴霧して形成された液滴を冷却固化させる場合には、噴霧によって生じた液滴を冷却するための冷却設備を必ずしも必要とせず、ゲル状粒子を製造することができる(特開2007-160277号公報)。

[0060] 攪拌法は、混合液と実質的に混じり合わない性状を有し且つゲル化温度以上の温度に調整した液に混合液を投入し、攪拌による剪断力により混合液を微粒化し、界面張力によって液滴になる性質を利用し、その液滴を混合液と実質的に混じり合わない液中で冷却固化させて製造する方法である。

例えば、内油相と、加熱冷却により固化する親水性高分子ゲル化剤を含む水相とからO/Wエマルジョンを調製し、このO/Wエマルジョンをさらに外油相中に分散乳化してO/W/Oエマルジョンとし、水相を固化させてカプセル化することにより、マイクロカプセルを製造することができる(特開2001-97818号公報)。また、剪断ゲルを利用し、ゲル状粒子の活性物質の捕捉を強化し、分散性を向上させることもできる(特許第3949580号公報)。

[0061] 滴下法、噴霧法、及び攪拌法のいずれの場合も、吐出時、噴霧時、又は投入時の混合液の温度を、ゲル化温度以上で且つ100℃以下の温度とすることが好ましい。また、美観に優れた球状の粒子を容易に製造することができるという観点から、混合液の温度を、ゲル化温度+10℃以上とすることが好ましく、ゲル化温度+20℃以上とすることがより好ましい。なお、この温度の上限は、水の沸点である100℃である。

[0062] また、上記の方法以外にも、ゲル化剤を、水に溶解した後、冷却させて形成したゲルを粉碎することで球状のゲル状粒子を製造することもできる(特開2001-342125号公報、特開2009-203200号公報)。

また、化粧料中へのゲル状粒子の分散性を向上させる観点から、ゲル状粒子の分散液として製造することも有効な方法である。前記方法で得られたゲル状粒子を溶液中に分散させても良いし、例えば、滴下法において、あらか

じめ、液滴を回収する容器に溶液を投入しておき、その溶液に向けて分散液を噴霧することで、ゲル状粒子の分散液として得ることができる。

[0063] 得られるゲル状粒子の平均粒径は、みずみずしさを向上させる観点から、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $45\mu\text{m}$ 以上がよりさらに好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、化粧料の外観を向上させる観点から、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $250\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以下がよりさらに好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、ゲル状粒子の平均粒径は、 $10\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、 $30\sim 250\mu\text{m}$ がより好ましく、 $40\sim 200\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $45\sim 180\mu\text{m}$ がよりさらに好ましく、 $50\sim 150\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0064] 本発明において、ゲル状粒子の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（HORIBA社製）を用い、屈折率1.20、体積基準のメジアン径を測定する。

[0065] 成分（A）のゲル状粒子の含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点及びさっぱり感を向上させる観点から、皮膚化粧料中に、すなわち、皮膚化粧料の全質量を基準として、3質量%以上であり、4質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、50質量%以下であり、40質量%以下が好ましく、27質量%以下がより好ましく、25質量%以下がより好ましい。また、成分（A）のゲル状粒子の含有量は、皮膚化粧料中に3～50質量%であり、4～40質量%が好ましく、5～27質量%がより好ましく、15～25質量%がさらに好ましい。

[0066] 成分（B）の増粘剤は、水相、すなわち、ゲル状粒子中の水相ではなく、皮膚化粧料の水相を増粘させることによって、成分（A）のゲル状粒子を分散させる役割を担うものであり、アクリル酸系ポリマーが好ましい。

アクリル酸系ポリマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、及びアクリルアミドから選ばれるモノマーを構成単位とするホモポリマー又はこれらモノマーを2種以上含む

コポリマーであればよく、例えば、カルボキシビニルポリマー（シントレン K、L；和光純薬工業社）、アルキル変性カルボキシビニルポリマー（PE MUL EN TR-1、TR-2；ループリゾール社）、SEPPIC社から販売されているポリアクリルアミド（SEPIGEL 305）、（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー（SIMULGEL EG）、（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー（SIMULGEL FL、SIMULGEL NS、SEPIPLUS S、SEPINOV EMT 10）、（アクリルアミド／アクリル酸アンモニウム）コポリマー（SEPIPLUS 265）、ポリアクリレート-13（SEPIPLUS 400）等が挙げられる。

これらのうち、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマーから選ばれる1種又は2種以上を用いた場合、少量でも製剤が安定し、且つ塗布時のよれ防止効果や使用感の向上の点から好ましい。

[0067] アクリル酸系ポリマーは、塩基との中和によりアクリル酸系ポリマー塩として用いられる。塩基としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属水酸化物；アンモニウム；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、2-アミノ-2-メチルプロパノール等のアルカノールアミン由来のアンモニウム；アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸が挙げられる。

[0068] 成分（B）は、1種又は2種以上を用いることができ、その含有量は、皮膚化粧料の保存安定性を向上させる観点から、皮膚化粧料中に、すなわち、皮膚化粧料の全質量を基準として、0.05質量%以上であり、0.15質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上がさらに好ましく、3質量%以下であり、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、成分（B）の含有量は、皮膚化粧料中に0.05～3質量%であり、0.15～2

質量％が好ましく、0.2～1.5質量％がより好ましく、0.3～1質量％がさらに好ましい。

なお、本発明において、成分（B）の皮膚化粧品中の含有量は、酸としての含有量を意味する（すなわち、中和されている場合であっても、酸に換算してその含有量を定義する）。

[0069] 本発明において、皮膚化粧料の全質量を基準とする、成分（B）に対する成分（a）の質量割合（ $(a)/(B)$ ）は、ゲル状粒子及び皮膚化粧料の保存安定性を向上させる観点から、0.1以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.2以上がさらに好ましく、0.25以上がよりさらに好ましく、4以下が好ましく、2以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1以下がよりさらに好ましい。また、皮膚化粧料の全質量を基準とする、成分（B）に対する成分（a）の質量割合（ $(a)/(B)$ ）は、0.1～4が好ましく、0.15～2がより好ましく、0.2～1.5がさらに好ましく、0.25～1がよりさらに好ましい。

[0070] 成分（C）の水は皮膚化粧料を構成する各成分の残部をなし、その含有量は、皮膚化粧料中に30～95質量％であり、40～90質量％が好ましく、50～80質量％がより好ましく、65～75質量％がさらに好ましい。なお、成分（C）の量には、成分（A）中の水分は含まない。

[0071] 本発明の皮膚化粧料には、前記成分以外に、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、油性成分、保湿剤、アルコール類、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、成分（B）以外の増粘剤、色素、香料などを任意に組み合わせて配合することができる。

[0072] また、本発明の皮膚化粧料において、ゲル状粒子中に含有される成分のうち、成分（c）の有機紫外線吸収剤、成分（e）のデキストリン脂肪酸エステル、成分（g）の油性成分は、ゲル状粒子中以外の水相（外層）中に合わせて配合することもでき、同様のものを用いることができる。

本発明の皮膚化粧料においては、ゲル状粒子中以外に、さらに有機紫外線吸収剤（c'）を含有するのが好ましい。

[0073] ゲル状粒子以外に用いられる有機紫外線吸収剤（c'）としては、紫外線防御効果をさらに向上させる観点から、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルが好ましい。この場合には、ゲル状粒子中以外には、酸化チタンを含有しないのが好ましい。

有機紫外線吸収剤（c'）の含有量は、紫外線防御効果をさらに向上させる観点、及びさっぱり感を向上させる観点から、皮膚化粧品中（ゲル状粒子中以外）に3質量%以上が好ましく、4質量%以上がより好ましく、4.5質量%以上がさらに好ましく、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましく、18質量%以下がよりさらに好ましい。また、有機紫外線吸収剤（c'）の含有量は、皮膚化粧品中（ゲル状粒子中以外）に0～30質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましく、4～20質量%がさらに好ましく、4.5～18質量%がよりさらに好ましい。

[0074] さらに、紫外線吸収領域を広げることにより、化粧料の使用領域を広げる観点から、有機紫外線吸収剤（c'）は、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤及びUVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤を併用することが好ましい。UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤としては、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル（例えば、ユビナールAplus；BASF製）が好ましく、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤としては、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（例えば、ユビナールMC80；BASF製）、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（例えば、チノソープS；BASF製）が好ましい。

[0075] 従って、紫外線吸収領域を広げ、化粧料の使用領域を広げる観点、紫外線防御効果を向上させる観点、さっぱり感を向上させる観点、きしみ感のない滑らかな感触を向上させる観点及び保存安定性を向上させる観点から、有機紫外線吸収剤（c'）として、すなわち、皮膚化粧品中であって、ゲル状粒

子外にある有機紫外線吸収剤として、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル（例えば、ユビナールAplus；BASF製）と、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（例えば、ユビナールMC80；BASF製）、及び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（例えば、チノソープS；BASF製）から選ばれる1種又は2種以上とを組み合わせ使用することが好ましい。

さらに、同様の観点から、皮膚化粧品中であって、ゲル状粒子外にある有機紫外線吸収剤として、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤に対する、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤との質量比（UVB領域／UVA領域）は、15／1～1／1が好ましく、10／1～1.5／1がより好ましく、6／1～2／1がさらに好ましい。

[0076] UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル（例えば、ユビナールAplus；BASF製）を用いる場合、皮膚化粧品（ゲル状粒子中以外）中の酸化チタンの含有量は、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルに起因する臭いを低減する観点から、0.5質量％以下が好ましく、0.1質量％以下がより好ましく、0.01質量％以下がさらに好ましく、実質0質量％がさらに好ましい。

なお、成分（A）のゲル状粒子中、（b）無機紫外線散乱剤として酸化チタンを含有する場合、（c）有機紫外線吸収剤にはジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルを含まないことが好ましく、その好ましい含有量はゲル状粒子の説明の記載のとおりである。

[0077] また、皮膚化粧品中、成分（b）、（c）及び（c'）の合計に対する成分（b）及び（c）の合計の質量割合（〔（b）＋（c）〕／〔（b）＋（

c) + (c')]) は、紫外線防御性能を向上させる観点及び紫外線皮膚化粧料塗布後のさっぱり感を向上させる観点から、0.15以上が好ましく、0.25以上がより好ましく、0.35以上がさらに好ましく、0.4以上がよりさらに好ましく、1.1以下が好ましく、0.95以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.65以下がよりさらに好ましい。また、成分(b)、(c)及び(c')の合計に対する成分(b)及び(c)の合計の質量割合 ($[(b) + (c)] / [(b) + (c) + (c')]]$) は、0.15～1.1が好ましく、0.25～0.95がより好ましく、0.35～0.8がさらに好ましく、0.4～0.65がよりさらに好ましい。

[0078] また、ゲル状粒子以外に用いられるデキストリン脂肪酸エステル(e')の含有量は、紫外線防御効果をさらに向上させる観点、及びさっぱり感を向上させる観点から、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.25質量%以上がさらに好ましく、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、0.8質量%以下がよりさらに好ましい。また、デキストリン脂肪酸エステル(e')の含有量は、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に0～3質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましく、0.2～1.5質量%がさらに好ましく、0.25～0.8質量%がよりさらに好ましい。

ゲル状粒子以外に用いられるその他の油性成分(g')の含有量は、皮膚化粧料による保湿効果を向上させ、良好な使用感を得る観点から、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.8質量%以上がさらに好ましく、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下がよりさらに好ましい。また、その他の油性成分(g')の含有量は、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に0～15質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～8質量%がさらに好ましく

、0.8～5質量%がよりさらに好ましい。

[0079] さらに、皮膚化粧料に含まれる総無機紫外線吸収剤の含有量、すなわち、ゲル状粒子中の無機紫外線吸収剤である成分（b）と、ゲル状粒子以外に含まれる無機紫外線吸収剤である成分（b'）の合計含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、皮膚化粧料中、0.03～15質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、1～6質量%がさらに好ましく、1.5～4.5質量%がさらにより好ましい。

さらに、成分（c）と（c'）の合計含有量、すなわち、皮膚化粧料に含まれる総有機紫外線吸収剤の含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、皮膚化粧料中、1～30質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましく、5～15質量%がさらに好ましく、7～13質量%がさらにより好ましい。

さらに、成分（e）と（e'）の合計含有量、皮膚化粧料中、すなわち、皮膚化粧料に含まれる総デキストリン脂肪酸エステルの含有量は、紫外線防御効果をさらに向上させる観点、及びさっぱり感を向上させる観点から、皮膚化粧料中、0.1～2質量%が好ましく、0.2～1.5質量%がより好ましく、0.3～1.0質量%がさらに好ましく、0.38～0.8質量%がさらにより好ましい。

[0080] 本発明の皮膚化粧料は、成分（A）のゲル状粒子、成分（B）の増粘剤、成分（C）の水を混合することにより製造することができるが、ゲル状粒子の構造を配合後も維持する観点から、以下の方法が好ましい。

すなわち、成分（B）の増粘剤、成分（C）の水を混合して、増粘剤分散液を調製し、成分（A）のゲル状粒子以外の成分を分散させて混合する。その混合液に、成分（A）のゲル状粒子を添加し、ゲル状粒子が崩壊しない程度に攪拌を行い、製造することができる。その他成分として固体成分を含む場合は、あらかじめ該成分を、該成分の溶解度以上に加熱して溶解させてから添加混合するのが好ましい。

また、成分（B）の増粘剤を予め水に分散させておくことで、皮膚化粧料

中の増粘剤の分散性が高まり、得られる皮膚化粧料の使用感が向上する。また、ゲル状粒子を工程の最後で添加することで、ゲル状粒子の構造を維持したまま皮膚化粧料を得ることができるため、使用感が向上する。

[0081] 本発明の皮膚化粧料は、種々の用途及び形態、例えば、O/W型乳化化粧料、水性化粧料、ジェル状化粧料、クリーム、乳液、化粧水、ファンデーション、皮膚洗浄料などとして用いることができる。

[0082] 本発明の皮膚化粧料は、皮膚、中でも頭髮を除く皮膚、好ましくは顔、身体、手足等のいずれかに塗布することにより、使用することができる。例えば、本発明の皮膚化粧料を皮膚に塗布することにより、紫外線を防御することができ、また、肌のさっぱり感及びなめらかさを向上させることができる。

前述した実施形態に関し、本発明は、更に以下の組成物を開示する。

[0083] <1>次の成分（A）、（B）及び（C）：

（A）ゲル状粒子 3～50質量%、

（B）増粘剤 0.05～3質量%、

（C）水 30～95質量%

を含有する皮膚化粧料であって、

成分（A）が、次の（a）～（f）：

（a）寒天、カラギーナン及びゼラチンから選ばれる少なくとも1種のゲル化剤 0.1～10質量%、

（b）無機紫外線散乱剤 1～30質量%、

（c）有機紫外線吸収剤 1～40質量%、

（d）両親媒性固体脂 0.1～24質量%、

（e）デキストリン脂肪酸エステル 0.05～5質量%

（f）水 30～80質量%

を含有するゲル状粒子である、皮膚化粧料。

<2>次の成分（A）、（B）及び（C）：

（A）ゲル状粒子 3～50質量%、

(B) 増粘剤 0.05～3質量%、

(C) 水 30～95質量%

を含有する皮膚化粧料であって、

成分(A)のゲル状粒子が、次の(a)～(f)：

(a) 寒天、カラギーナン及びゼラチンから選ばれる少なくとも1種のゲル化剤 0.1～10質量%、

(b) 無機紫外線散乱剤 1～30質量%、

(c) 有機紫外線吸収剤 1～40質量%、

(d) 両親媒性固体脂 0.1～24質量%、

(e) デキストリン脂肪酸エステル 0.05～5質量%

(f) 水 30～80質量%

を含有する皮膚化粧料。

[0084] <3>成分(A)において、成分(a)のゲル化剤が寒天である前記<1>又は<2>記載の皮膚化粧料。

<4>成分(a)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、0.3質量%以上であって、0.5質量%以上がより好ましく、0.72質量%以上がさらに好ましく、7質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、1質量%がさらにより好ましい前記<1>～<3>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<5>成分(A)において、成分(b)の無機紫外線散乱剤が、好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化セリウムから選ばれる金属酸化物である前記<1>～<4>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<6>成分(A)において、成分(b)の無機紫外線散乱剤が、好ましくは、酸化チタン表面をシラン及びアルミナから選ばれる金属酸化物で被覆した後、アルキルシラン又は脂肪酸で表面処理したものであって、より好ましくは酸化チタン表面をアルミナで処理した後脂肪酸で表面処理したものであって、炭素数12～22の脂肪酸により表面処理されていることがよりさらに好ましく、炭素数14～20の脂肪酸により表面処理されていることが特に

好ましい前記<1>~<5>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<7>成分(b)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、3質量%以上であって、8質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、25質量%以下が好ましく、21質量%以下がより好ましく、18質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<6>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0085] <8>成分(A)において、成分(c)の有機紫外線吸収剤が、好ましくは、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、オクトクリレン、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、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、メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノールから選ばれる1種又は2種以上であって、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル、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から選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル及び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から選ばれる1種又は2種以上がさらに好ましい前記<1>~<7>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<9>成分(c)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、4質量%以上であって、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、35質量%以下が好ましく、28質量%以下がより好ましく、24質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<8>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0086] <10>成分(A)のゲル状粒子において、成分(b)が酸化チタンを含有する場合、成分(c)の有機紫外線吸収剤に含まれるジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルの含有量が、好ましくは、0.5

質量%以下であって、0.1質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、実質0質量%がさらにより好ましい前記<1>～<9>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<11>成分(A)において、成分(d)の両親媒性固体脂が、好ましくは、セラミド類、炭素数12～22のアルコール、炭素数12～22のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数12～22のモノアルキルグリセリルエーテル、炭素数12～22のモノ脂肪酸ソルビタンエステルであって、炭素数14～22のアルコール、炭素数14～22のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数14～22のモノアルキルグリセリルエーテル及び炭素数14～22のモノ脂肪酸ソルビタンエステルから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、炭素数の16～22アルコール及び炭素数16～22のモノ脂肪酸グリセリンエステルから選ばれる1種又は2種以上がさらに好ましく、セチルアルコール、ステアリルアルコール及び親油性モノステアリン酸グリセリンから選ばれる1種又は2種以上がさらに好ましい前記<1>～<10>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0087] <12>成分(A)において、成分(d)として、炭素数14～22のアルコールと、炭素数14～22のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数14～22のモノアルキルグリセリルエーテル、炭素数14～22のモノ脂肪酸ソルビタンエステルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、炭素数14～22のアルコールと炭素数14～22のモノ脂肪酸グリセリンエステルを含有することがより好ましく、炭素数の16～22アルコールと炭素数16～22のモノ脂肪酸グリセリンエステルを含有することがさらに好ましく、セチルアルコール及びステアリルアルコールと、炭素数16～22のモノ脂肪酸グリセリンエステルを含有することがさらにより好ましい前記<1>～<11>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<13>成分(A)において、成分(d)として、好ましくは、炭素数14～22のアルコールと炭素数14～22のモノ脂肪酸グリセリンエステルを含有し、その質量比(炭素数14～22のアルコール/炭素数14～22の

モノ脂肪酸グリセリンエステル) が、好ましくは 9 : 1 ~ 1 : 9 であり、より好ましくは 8 : 2 ~ 2 : 8 であり、さらに好ましくは 7 : 3 ~ 3 : 7 である前記<1>~<12>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<14>成分(d)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、2質量%以上であって、4質量%以上がより好ましく、5質量%がさらに好ましく、20質量%以下が好ましく、16質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<13>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0088] <15>成分(A)において、成分(e)のデキストリン脂肪酸エステルが、好ましくは、炭素数8~24の脂肪酸とデキストリンのエステルであり、より好ましくは炭素数8~24の直鎖飽和脂肪酸とデキストリンのエステルであり、炭素数が14~18の直鎖飽和脂肪酸とデキストリンのエステルがより好ましい前記<1>~<14>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<16>成分(e)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、0.2質量%以上であって、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%がさらに好ましく、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<15>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<17>成分(A)において、成分(f)の水の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、35~70質量%であって、40~60質量%がより好ましく、45~55質量%がさらに好ましい前記<1>~<16>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0089] <18>成分(A)のゲル状粒子が、さらに、(g)油性成分を含有することができ、成分(c)以外の常温(25℃)で液状のエステル油が好ましい前記<1>~<17>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<19>成分(g)の含有量が、ゲル状粒子中に、好ましくは、0.1質量%以上であって、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましく、1質量%以上がよりさらに好ましく、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、

8質量%以下がよりさらに好ましい前記<18>記載の皮膚化粧料。

<20>成分(A)のゲル状粒子において、成分(b)、(c)、(d)及び(e)の合計に対する成分(b)及び(c)の合計の質量割合 $[(b) + (c)] / [(b) + (c) + (d) + (e)]$ が、好ましくは、0.5以上であって、0.7以上がより好ましく、0.75以上がさらに好ましく、0.8以上がよりさらに好ましく、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.3以下がさらに好ましく、1以下がよりさらに好ましい前記<1>~<19>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0090] <21>(A)のゲル状粒子において、成分(d)及び(e)の合計に対する成分(c)の質量割合 $[(c) / [(d) + (e)]]$ が、好ましくは、1以上であって、1.5以上がより好ましく、2以上がさらに好ましく、2.5以上がよりさらに好ましく、7以下が好ましく、4.5以下がより好ましく、4以下がさらに好ましく、3.8以下がよりさらに好ましい前記<1>~<20>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<22>成分(A)のゲル状粒子の平均粒径が、好ましくは、10 μm 以上であって、30 μm 以上がより好ましく、40 μm 以上がさらに好ましく、45 μm 以上がよりさらに好ましく、50 μm 以上が特に好ましく、300 μm 以下が好ましく、250 μm 以下がより好ましく、200 μm 以下がさらに好ましく、180 μm 以下がよりさらに好ましく、150 μm 以下が特に好ましい前記<1>~<21>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<23>成分(A)のゲル状粒子の含有量が、好ましくは、皮膚化粧料中に4質量%以上であって、5質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、40質量%以下が好ましく、27質量%以下がより好ましく、25質量%以下がより好ましい前記<1>~<22>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0091] <24>成分(B)の増粘剤が、好ましくは、アクリル酸系ポリマーであって、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、ポリアクリルアミド、(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンN

a) コポリマー、(アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、(アクリルアミド/アクリル酸アンモニウム) コポリマー、ポリアクリレート-13がより好ましく、アルキル変性カルボキシビニルポリマー及び(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマーから選ばれる1種又は2種以上がさらに好ましい前記<1>~<23>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<25>成分(B)の含有量が、好ましくは、皮膚化粧料中に0.15質量%以上であって、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上がさらに好ましく、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<24>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<26>(B)に対する成分(a)の質量割合((a)/(B))が、好ましくは、0.1以上であって、0.15以上がより好ましく、0.2以上がさらに好ましく、0.25以上がよりさらに好ましく、4以下が好ましく、2以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1以下がよりさらに好ましい前記<1>~<25>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0092] <27>成分(C)の水の含有量が、好ましくは、皮膚化粧料中に40~90質量%であって、50~80質量%がより好ましく、65~75質量%がさらに好ましい前記<1>~<26>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<28>皮膚化粧料中であって、ゲル状粒子中以外に、さらに有機紫外線吸収剤(c')を含有することができ、含有量が、好ましくは、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に3質量%以上であって、4質量%以上がより好ましく、4.5質量%以上がさらに好ましく、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましく、18質量%以下がよりさらに好ましい前記<1>~<27>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<29>(c')有機紫外線吸収剤が、UVA領域(320~400nm)に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、ジエチルアミノヒドロキ

シベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルと、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、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ら選ばれる1種又は2種以上を組み合わせ使用することが好ましく、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤に対する、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤との質量比（UVB領域／UVA領域）が、15／1～1／1が好ましく、10／1～1.5／1がより好ましく、6／1～2／1がさらに好ましい前記<28>記載の皮膚化粧料。

[0093] <30>（c'）有機紫外線吸収剤において、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルを用い、皮膚化粧料（ゲル状粒子中以外）中の酸化チタンの含有量が、0.5質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、実質0質量%がさらにより好ましい前記<28>又は<29>記載の皮膚化粧料。

<31>皮膚化粧料中、成分（b）、（c）及び（c'）の合計に対する成分（b）及び（c）の合計の質量割合（〔（b）+（c）〕／〔（b）+（c）+（c'）〕）が、好ましくは、0.15以上であって、0.25以上がより好ましく、0.35以上がさらに好ましく、0.4以上がよりさらに好ましく、1.1以下が好ましく、0.95以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましく、0.65以下がよりさらに好ましい前記<28>～<30>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0094] <32>皮膚化粧料中であって、ゲル状粒子中以外に、さらにデキストリン脂肪酸エステル（e'）を含有することができ、その含有量が、皮膚化粧料中（ゲル状粒子中以外）に、好ましくは、0.1質量%以上であって、0.2質量%以上がより好ましく、0.25質量%以上がさらに好ましく、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさ

らに好ましく、0.8質量%以下がよりさらに好ましい前記<1>～<3 1>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<3 3>皮膚化粧料中であって、ゲル状粒子中以外に、さらにその他の油性成分(g')を含有することができ、その含有量が、皮膚化粧料中(ゲル状粒子中以外)に、好ましくは、0.2質量%以上であって、0.5質量%以上がより好ましく、0.8質量%以上がさらに好ましく、1.5質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下がよりさらに好ましい前記<1>～<3 2>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

<3 4>皮膚化粧料中であって、ゲル状粒子中以外に、さらに有機紫外線吸収剤(c')、デキストリン脂肪酸エステル(e')、その他の油性成分(g')を含有する前記<1>～<3 3>のいずれか1記載の皮膚化粧料。

[0095] <3 5>前記<1>～<3 4>のいずれか1記載の皮膚化粧料を皮膚、好ましくは、頭皮、顔、身体、手足、より好ましくは、顔、身体、手足に塗布する皮膚化粧料の使用法。

<3 6>前記<1>～<3 4>のいずれか1記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布して、肌のさっぱり感又はなめらかさを向上させる方法。

<3 7>前記<1>～<3 4>のいずれか1記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布して、肌のさっぱり感又はなめらかさを向上させるための皮膚化粧料の使用。

実施例

[0096] 実施例1～3 1及び比較例1～6

表1～表3に示す組成のゲル状粒子を製造し、結晶構造、平均粒径及び保存安定性を評価した。また、得られたゲル状粒子を用いて皮膚化粧料を製造し、さっぱり感、滑らかさ、SPF値及び保存安定性を評価した。結果を表1～表3に併せて示す。

[0097] (製法)

(1) ゲル状粒子の製造：

(実施例 1 のゲル状粒子)

水相成分液として、成分 (a) として寒天 (伊那食品工業社製、商品名 : CS-16A) 7.5 g と成分 (f) として精製水 563.3 g を混合し、90℃以上に加熱して十分に溶解させた混合液 I を調製する。

次に、油相成分液として成分 (c) としてパラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル (BASF ジャパン社製、商品名 : ユビナール MC80) 170 g、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 (BASF ジャパン社製、商品名 : チノソープ S) 50 g、成分 (d) としてセチルアルコール (花王社製、商品名 : カルコール 6098) 10 g、ステアarylアルコール (花王社製、商品名 : カルコール 8098) 12 g、ステアリン酸グリセリル (ミヨシ油脂社製、商品名 : モンテックス A) 30 g、並びに成分 (e) としてデキストリン脂肪酸エステル (千葉製粉社製、商品名 : レオパール KL2) 7.2 g を、80℃で加熱混合して溶解させて溶解液を得る。得られた溶解液を攪拌しながら成分 (b) として酸化チタン (テイカ社製、商品名 : MT-100TV、平均粒径 15 nm) 150 g を加え、混合液 II を調製する。

Karteil社製、2000 mL プラスチックビーカーに、混合液 I、混合液 II を加え、その混合物をホモキサー (プライミクス社製、商品名 : T.K. ロボミクス) を用いて、回転数 8000 rpm で 1 分間攪拌することにより、水中油型分散液を調製した。

その水中油型分散液の温度を 80℃に保持し、12 kg/h r の流量でスプレーノズル (いけうち社製、空円錐ノズル K-010) から 3.4 m の高さにおいて、水中油型分散液を槽内の 25℃の気相中に噴霧し、槽下部において、噴霧により形成された水中油型分散液の液滴が冷却固化されたゲル状粒子を 1000 g 回収した。

[0098] (実施例 2 ~ 31 及び比較例 1 ~ 6 のゲル状粒子)

実施例 1 と同様にして、ゲル状粒子を製造した。なお、実施例 20 のゲル状粒子の製造においては、油性成分中に、さらに 2-アミノ-2-メチルプ

ロパノール（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、商品名：AMP-ULTRA PC1000）2 gを添加して、成分（c）、（d）及び（e）とともに加熱混合した。

[0099] （2）皮膚化粧料の製造：

（実施例1の皮膚化粧料）

5000mLガラス容器に、成分（B）として増粘剤のアルキル変性カルボキシビニルポリマー（ルーブリゾール社製、商品名：PEMULEN TR-1）18 g、成分（C）として精製水3430 gを加え、2000rpmで10分間混合して、増粘剤分散液を調製する。一方、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（BASFジャパン社製、商品名：ユビナールMC80）234 gに、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（BASFジャパン社製、商品名：チノソープS）45 g、デキストリン脂肪酸エステル（千葉製粉社製、商品名：レオパールKL2）17 g、2-アミノ-2-メチルプロパノール（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、商品名：AMP-ULTRA PC1000）14 gを添加し、80℃の温度下で混合して有機紫外線液防御剤含有液を調製する。前記増粘剤分散液、前記80℃に加熱された有機紫外線防御剤含有液を80℃の温度下で混合し、その後、前記（1）で得られた成分（A）としてゲル状粒子を1000 g添加し、12000rpmで10秒間ホモジナイザーにより混合して、皮膚化粧料を得た。

[0100] （実施例2～31及び比較例1～6の皮膚化粧料）

実施例1と同様にして、皮膚化粧料を製造した。

[0101] （評価方法）

（1）結晶構造（ α ゲル構造）：

PANalytical社製「全自動多目的X線解析装置 X'Pert PRO MPD」を用い、ゲル状粒子0.4 gの広角X線構造回折を行った。回折角 2θ の 21.5° 付近にシグナルにより、 α ゲル構造の有無を判断した。

[0102] （2）ゲル状粒子の平均粒径：

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) にて、100000倍率の条件にて、画像中の300個の粒子の粒子径の最大短径を測定し、平均値を算出した。本発明において、最大短径とは、長径と直交する短径のうち、最大径を有する短径を意味する。

[0103] (3) ゲル状粒子の保存安定性 :

100mLのガラス瓶に、50mLの化粧料を入れ、密閉して、50℃で1か月間保存した後、化粧料中の油相の分離の有無を、目視により確認し、下記基準で示した。

AA : 変化なし。

BB : 1mm以下の凝集が確認される。

CC : 1mm以上の油相の分離が見られる。

[0104] (4) さっぱり感 :

専門パネラー3名により、前腕内側に直径3cm円に化粧料を0.02mL塗布し、1分間かけて塗り延ばした(25℃、57RH%下)。その後、使用感(みずみずしさ)を、スコア5をみずみずしい、スコア3をどちらともいえない、スコア1をみずみずしくないとして、0.1刻みで評価し、3名の平均スコアを求めた。

[0105] (5) 滑らか感(きしみ感のなさ) :

専門パネラー3名により、前腕内側に直径3cm円に化粧料を0.02mL塗布し、1分間かけて塗り延ばした(25℃、57RH%下)。その後、使用感(滑らか感)を、スコア5を滑らか(きしみ感がない)、スコア3をどちらともいえない、スコア1を滑らかでない(きしみ感がある)として0.1刻みで評価し、3名の平均スコアを求めた。

[0106] (6) SPF値(in vitro) :

PMMA板上に、化粧料を2mg/cm²になるように1分間均一に塗布し、冷暗所で15分乾燥させた。試料乾燥後、SPFアナライザー(SPF 290S plus, Optometricus USA, Inc製)にて、正方形のPMMA板上の中心点、各頂点、各頂点を結んだ辺の中心点の計9箇所の吸収スペクトル(波長350nm)の透

過率（％）を測定し、9箇所を平均を求めた。結果は、その透過率（％）から求められるSPF値（－）を示した。

[0107] （7）化粧料の保存安定性：

50mLのガラス瓶に、40mLの化粧料を入れ、密閉して、50℃で1か月間保存した後、化粧料中の油相の分離の有無を、目視により確認し、下記基準で示した。

AA：油相の分離が見られない。

BB：僅かに油相の分離が見られる。

CC：明らかな油相の分離が見られる。

[0108]

[表1]

【ゲル状油子】		実 施 例											
成 分		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
水 相	a	薬天(GS-16A、伊那食品工業社製)	0.75%	0.70%	3.00%	5.00%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
		N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム (ニッコール SMT、日光ケミカルズ社製)	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
油 相	f	精製水	55.43%	55.48%	53.18%	51.18%	65.43%	50.43%	48.43%	52.43%	47.43%	58.43%	51.43%
	b	酸化サタン(アルミナステアリン酸処理)	15%	15%	15%	15%	5%	20%	22%	15%	15%	15%	15%
	c	パラメ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	17%	17%	17%	17%	17%	17%	7%	20%	23%	17%	17%
	2	2-アミノ-2-メチルプロパノール	5%	5%	5%	5%	5%	5%		5%	7%	5%	5%
		セチルアルコール	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	0.9%	3.0%
	d	ステアラルコール	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	0.6%	2.0%
		ベヘニルアルコール											
		ステアリン酸グリセリル	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	1.5%	5.0%
	e	バルミチン酸デキストリン	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
		合計											
		[(b)+(c)]/[[(b)+(c)+(d)+(e)]]	0.85	0.85	0.85	0.85	0.80	0.86	0.77	0.86	0.87	0.91	0.78
		(e)/[(d)+(e)]	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	1.04	3.72	4.46	5.91	2.05
		結晶構造	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル	α ゲル
		平均粒径(μ m)	81	90	57	61	73	70	68	49	128	85	54
		保存安定性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
【化粧料】													
水 相	A	ゲル状油子	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%
	B	アルキル変性カルボキシニルポリマー (PEMULEN TR-1、ルーブリコール社製)	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%
油 相		2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
		水酸化カリウム											
		精製水	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	68.94%	72.72%	73.77%	72.09%	72.09%
	c'	パラメ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	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	7.03%	4.30%	3.70%	4.93%	4.93%
		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	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	2.00%	0.95%	0.50%	0.95%	0.95%
	e'	バルミチン酸デキストリン	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
		合計	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
	(a)		0.16%	0.15%	0.63%	1.05%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
	(b)		3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	1.05%	4.20%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%
	(c)		4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	1.47%	5.25%	6.30%	4.62%	4.62%
	(d)		1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	0.63%	2.10%
	(e)		0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
	(c)		5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	9.03%	5.25%	4.20%	5.88%	5.88%
	(e)		0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
	(e)+(e')		0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	(c)+(c')		10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%
	(b)+(c)+(c')		0.57	0.57	0.57	0.57	0.49	0.60	0.61	0.34	0.62	0.69	0.57
	(b)+(c)+(c')		13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	11.55%	14.70%	15.12%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%
	SPF値/[[(b)+(c)+(c')]]		4.10	3.97	3.85	3.83	3.46	4.22	4.58	2.86	4.18	4.24	3.66
	(a)/(B)		0.41	0.39	1.66	2.76	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
	さっぱり感		4.8	4.3	4.3	3.9	4.8	4	3.8	3.9	3.4	4.6	4.3
	滑らか感(きしみ感のな)		4.5	4.5	4.6	4.7	4.9	3.9	3.4	4.6	4.6	4.1	4.6
	SPF値		56	54.2	52.6	52.3	40	62.1	69.2	39	57.1	57.9	50
	保存安定性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[0109]

[表2]

【ゲル状粒子】

		実 施 例											
成 分		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
水 相	a	寒天 (CS-16A、伊那食品工業社製)	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
		N-ステアロイル-N-メチルタリニンナトリウム (ニッコール SMT、日光ケミカルズ社製)	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
	f	精製水	47.43%	58.43%	58.43%	55.43%	54.95%	54.65%	55.63%	55.43%	55.43%	55.43%	55.43%
	b	酸化チタン(アルミナステアリン酸処理)	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
	c	パラトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%
油 相	e	ビスエチルヘキシルオキシアフェノールメトキシフエニルトリアジン	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
		2-アミノ-2-メチルプロパノール						0.20%					
	d	セチルアルコール	4.2%	3.0%		1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%
		ステアリンアルコール	2.8%				1.2%	1.2%	0.8%	1.2%	1.2%		
		ベヘニルアルコール				1.2%						1.2%	1.2%
		ステアリン酸グリセリル	7.0%		3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
		パルミチン酸チキストリン	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
	合計												
		[(b)+(c)]/[(b)+(c)+(d)+(e)]											
		(e)/[(d)+(e)]											
	結晶構造	αゲル	非αゲル	非αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル
	平均粒径 (μm)	154	123	93	85	210	78	94	71	81	81	85	85
	保存安定性	AA	BB	BB	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

【化粧品】

		21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%
水 相	A	ゲル状粒子	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%
	B	アルキル変性カルボキシルポリマー (PEMULEN TR-1、ループリソール社製)	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%
		2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
		水酸化カリウム											
	精製水	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%	72.09%
油 相	c'	パラトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%	4.93%
		ビスエチルヘキシルオキシアフェノールメトキシフエニルトリアジン	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%
	e'	パルミチン酸チキストリン	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
	合計		100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
	(a)		0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
	(b)		3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%
	(c)		4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%
	(d)		2.94%	0.63%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%
	(e)		0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
	(c')		5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%	5.88%
	(e')		0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
	(e)+(e')		0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	(c)+(c')		0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%
	(b)+(c)+(e)		13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%	13.65%
	SPF値/[(b)+(c)+(e)]		4.46	4.07	3.88	3.73	4.20	4.25	4.40	3.90	4.05	4.07	3.99
	(a)/(B)		0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
	さっぱり感		4.1	4.5	4.7	4.5	4.7	4.3	4	4.6	4.8	4.4	4.3
	滑らか感(きしみのなさ)		4.7	3.4	3.3	4.5	4.3	4.5	4.6	4.7	4.4	4.7	4.4
	SPF値		60.9	55.5	58.7	53	50.9	57.3	58	60	45	59.5	47
	保存安定性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[0110]

し、結晶構造、平均粒径及び保存安定性を評価した。また、得られたゲル状粒子を用いて皮膚化粧料を製造し、さっぱり感、滑らかさ、SPF値及び保存安定性を評価した。さらに、匂いの安定性を評価した。結果を表4～表5に併せて示す。

[0112] (製法)

(1) 実施例32の皮膚化粧料の製造：

5000mLガラス容器に、成分(B)として増粘剤のアルキル変性カルボキシビニルポリマー(ルーブリゾール社製、商品名：PEMULEN TR-1) 18g、成分(C)として精製水3430gを加え、2000rpmで10分間混合して、増粘剤分散液を調製する。一方、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(BASFジャパン社製、商品名：ユビナールMC80) 234gに、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(BASFジャパン社製、商品名：チノソープS) 45g、デキストリン脂肪酸エステル(千葉製粉社製、商品名：レオパールKL2) 17g、2-アミノ-2-メチルプロパノール(ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、商品名：AMP-ULTRA PC1000) 14g、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル(ユビナールAplus; BASF製) 46gを添加し、80℃の温度下で混合して有機紫外線液防御剤含有液を調製する。前記増粘剤分散液、前記80℃に加熱された有機紫外線防御剤含有液を80℃の温度下で混合し、その後、前記(1)で得られた成分(A)としてゲル状粒子を1000g添加し、12000rpmで10秒間ホモジナイザーにより混合して、皮膚化粧料を得た。

[0113] (2) 実施例33～39の皮膚化粧料の製造：

実施例32と同様にして、皮膚化粧料を製造した。

[0114] (3) 実施例40～47の皮膚化粧料の製造：

実施例1と同様にして、皮膚化粧料を製造した。ただし、実施例40においては、2-アミノ-2-メチルプロパノール(ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、商品名：AMP-ULTRA PC1000) 14gの代わり

に、水酸化カリウム水溶液（オキシデンタルケミカル社製、48%液体苛性カリ、有効分が48質量%）14gを使用する以外は実施例1と同様にして製造した。

[0115]（匂いの安定性の評価方法）

各化粧品を100mLのガラス瓶に充填し、密閉して、50℃の条件で、1ヶ月間保存した。1ヶ月後、専門パネラー2名により、アクリレート臭の強さを5段階で評価し、スコア5をまったくにおわない、スコア1を強くにおうと、1刻みで評価し、2名の平均スコアを求めた。

[0116] [表4]

【ゲル状粒子】

成分		実施例									
		1	32	33	34	35	36	37	38	39	
水相	a 薬天(GS-16A, 伊那食品工業社製)	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	
	f 精製水	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	
	N-ステアロイル-N-メチルグルタミンナトリウム	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	
	(ニッコール SMT, 日光ケミカル社製)	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	
油相	b 酸化チタン(アルミナステアリン酸処理)	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	
	c バラオキシゲン酸2-エチルヘキシル	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメチルフェニルトリアジン	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	
	2-アミノ-2-メチルプロパノール	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%	
合計	d ステアリン酸グリセリル	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	
	e ベヘニルアルコール	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	
	バロミチン酸デキストリン	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	
	合計	(b)+(c)+(d)+(e)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
(c)/[(d)+(e)]			3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	
結晶構造		αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	
平均粒径(μm)		81	78	56	111	93	80	71	123	73	
保存安定性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	

【化粧料】

水相	A ゲル状粒子	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%
	アルキル変性カルボキシルポリマー	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%
	(PEMULEN TR-1, ルーゾール社製)									
	B (アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタリナ/Na)コポリマー	(有効分 37.5%; SIMULGEL EG, SEPPIC社製)								
油相	2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
	水酸化カリウム	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン
	精製水	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン	バラン
	バタミキシン酸2-エチルヘキシル	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%
合計	c ビスエチルヘキシルオキシフェノールメチルフェニルトリアジン	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
	d ジエチルアミドヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	0.16%	0.16%	0.16%	0.05%	0.10%	0.05%	0.10%	0.21%	0.16%
	(a)	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	1.05%	2.10%	4.20%	4.20%	0.63%
	(b)	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	1.54%	3.08%	6.16%	6.16%	4.62%
(c)	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	0.42%	0.84%	1.68%	1.68%	1.26%
	(d)	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.05%	0.10%	0.20%	0.20%	0.15%
	(e)	5.88%	5.93%	6.93%	7.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%
	(f)	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
(e)+(g)	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%
	(b)+(c)+(d)+(e)+(g)	10.50%	10.55%	11.55%	12.55%	8.47%	10.01%	13.09%	13.09%	11.55%
	(b)+(c)+(g)	0.57	0.57	0.53	0.49	0.27	0.43	0.60	0.80	0.43
	(b)+(c)+(g)	13.65%	13.70%	14.70%	15.70%	9.52%	12.11%	17.29%	17.29%	12.18%
SPF値/[b)+(c)+(g)]	(a)/(B)	4.10	4.12	4.10	4.11	3.35	4.16	3.88	4.25	3.06
	(a)/(B)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.14	0.28	0.55	0.55	0.41
	さっぱり感	4.6	4.7	4.5	3.7	4.6	4.7	3.8	4	4.7
	滑らか感(きしみ感のなさ)	4.5	4.5	4.6	4.7	4.9	4.8	3.9	3.8	4.8
SPF値	匂いの安定性	56	56.5	60.3	64.5	32	50.4	67.1	73.4	37.3
	保存安定性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
	匂いの安定性	5	5	5	4	5	5	5	5	5
	匂いの安定性	5	5	5	4	5	5	5	5	5

[0117] [表5]

ゲル状粒子		成分	実施例									
			40	41	42	43	44	45	46	47		
水相	a	寒天(GS-16A、伊那食品工業社製)	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%		
	f	精製水										
		N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム (ニッコール SMT、日光ケミカルズ社製)	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%		
油相	b	酸化チタン(アルミナチン酸処理)	22.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%	15.00%		
	c	パラメキシゲン酸2-エチルヘキシル ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシベンゾエニルトリアジン	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%	17.00%		
		2-アミノ-2-メチルプロパノール	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%		
油相		セチルアルコール	1.80%	1.80%	1.80%	1.80%	3.00%	1.80%		1.80%		
		ステアリルアルコール	1.20%	1.20%	1.20%	1.20%				1.20%		
	d	ベヘニルアルコール						1.20%				
油相		ステアリン酸グリセリル	3.02%	3.00%	3.00%	3.00%		3.00%	3.00%	3.00%		
	e	ハルミン酸デキストリン	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%		
	合計		100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%		
			0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85		
		$\frac{[b]+[c]}{[b]+[c]+[d]+[e]}$	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27	3.27		
		$\frac{[c]}{[d]+[e]}$	αゲル	αゲル	αゲル	αゲル	非αゲル	αゲル	非αゲル	αゲル		
		結晶構造	84	115	59	88	99	104	119	124		
		平均粒径(μm)	AA	AA	AA	AA	BB	AA	BB	AA		
		保存安定性										

【化粧品】		実施例									
		A	ゲル状粒子	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%	21.00%
水相	A		アルキル変性カルボキシビニルポリマー (PEMULEN TR-1、ループリゾール社製)	0.38%	0.38%	0.38%		0.38%	0.38%	0.38%	0.38%
	B		(アクリル酸Na/アクリロイルジメタクリルNa) コポリマー (有効分 37.5%: SIMULGEL EG、SEPPIC社製)			1.50%					
		2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.30%	0.30%							
油相		水酸化カリウム			0.15%						0.30%
		精製水									
		パラメチルベンジルヘキシル	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%
油相	c	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシベンゾエニルトリアジン	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%
		ジェチルアミドヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
		合計	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
配合例	(a)			0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
	(b)			4.62%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%	3.15%
	(c)			4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%	4.62%
	(d)			1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%
	(e)			0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
	(e')			6.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%	6.93%
	(e'')			0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
	(e''')			0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%	0.57%
	(e+e')			11.55%	11.55%	11.55%	11.55%	11.55%	11.55%	11.55%	11.55%
	(e+e')			0.57	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
	(b+e)/(b+e+e')			16.17%	14.70%	14.70%	14.70%	14.70%	14.70%	14.70%	14.70%
	(b+e+e')			4.17	2.96	3.77	3.83	2.96	3.76	3.08	4.58
	SP値/(b+e+e+e')			0.41	0.41	0.41	0.29	0.41	0.41	0.41	0.41
	(a)/(B)			0.41	0.41	0.41	0.29	0.41	0.41	0.41	0.41
	さっぱり感			3.6	4.6	4.5	4.6	4.8	4.5	4.7	4.6
滑らかさ(きしみ感のなさ)			3.3	4	4.6	4.6	3.4	4.5	3.5	4.6	
SP値			67.4	43.5	55.4	56.3	43.5	55.2	45.3	67.3	
保水性			AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	
保水性			4	5	5	5	5	5	5	5	
保水性			4	4	5	5	5	5	5	5	

[0118] 比較例 7 ～ 8

表 6 に示す組成の皮膚化粧料を製造し、実施例 1 と同様にして、さっぱり感、滑らかさ、SPF 値及び保存安定性を評価した。結果を表 6 に併せて示す。

[0119] (比較例 7 の皮膚化粧料の製造法)

2000mL プラスチックビーカーに成分 (B) の増粘剤のアルキル変性カルボキシビニルポリマー (ループリゾール社製、商品名: PEMULEN TR-1) 7.6g、N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム (日光ケミカルズ社製、商品名: ニッコール SMT) 0.42g、2-アミ

ノー２－メチルプロパノール（ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製、商品名：AMP－ULTRA PC1000）6 g、イオン交換水1684 gを加え、80℃の温度下、2000rpmで10分間混合して、混合液Ⅰを調製する。

一方、成分（c）のパラメトキシケイ皮酸２－エチルヘキシル（BASFジャパン社製、商品名：ユビナールMC80）170 gに、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（BASFジャパン社製、商品名：チノソープS）40 g、成分（d）の両親媒性固体脂のセチルアルコール（花王社製、商品名：カルコール6098）7.56 g、ステアリルアルコール（花王社製、商品名：カルコール8098）5.04 g、ステアリン酸グリセリル（ミヨシ油脂社製、商品名：モンテックスA）12.6 g、並び成分（e）のデキストリン脂肪酸エステル（千葉製粉社製、商品名：レオパールKL2）10 gを80℃で加熱混合することで溶解して溶液を得る。得られた溶液を攪拌しながら、成分（b）の無機散乱剤の酸化チタン（ティカ社製、商品名：MT－100TV、平均粒径15 nm）150 gを加え、2000rpmで10分間ホモディスパー（プライミクス社製、商品名：T. K. ロボミクス）を用いて攪拌することで混合液Ⅱを調製する。

Karteil社製、3000mLプラスチックビーカーに、混合液Ⅰ、混合液Ⅱを加え、その混合物をホモキサー（プライミクス社製、商品名：T. K. ロボミクス）を用いて回転数4000rpmで5分間攪拌することにより、皮膚化粧料を得た。

[0120]（比較例8の皮膚化粧料の製造法）

比較例7の製法において、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（BASFジャパン社製、商品名：チノソープS）40 gの代わりに、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステル（ユビナールAplus；BASF製）40 gを使用した以外は、比較例7と同様にして製造した。

[0121]

[表6]

【化粧品料】		成分(質量%)	比較例7	比較例8
水相	a	寒天(CS-16A、伊那食品工業社製)	0.00%	0.00%
		N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	0.02%	0.02%
	B	アルキル変性カルボキシビニルポリマー (PEMULEN TR-1、ルーブリゾール社製)	0.38%	0.38%
		2-アミノ-2-メチルプロパノール	0.3%	0.3%
油相	C	精製水	83.89%	83.89%
	b	酸化チタン(アルミナステアリン酸処理)	3.15%	3.15%
		パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	8.5%	8.5%
	c	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	2.0%	
		ジエチルアミノヒドロキシベンジル安息香酸ヘキシル		2.0%
		セチルアルコール	0.38%	0.38%
	d	ステアリンアルコール	0.25%	0.25%
		ステアリン酸グリセリル	0.63%	0.63%
	e	パルミチン酸デキストリン	0.50%	0.50%
		合計	100.00%	100.00%
SPF値/(b)+(c)			2.56	3.00
さっぱり感			2	2
滑らか感(きしみ感のなさ)			4.5	4.5
SPF値			35	35
保存安定性			CC	CC

[0122] 実施例48～50

(1) ゲル状粒子の製造(スラリー経由方法)

水相成分液として、成分(a)として寒天(伊那食品工業社製、商品名:CS-16A)7.5gと成分(f)として精製水644.3gを混合し、90℃以上に加熱して十分に溶解させた混合液Iを調製した。

次に油相成分液を調整した。その際事前に成分(c)としてパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(BASFジャパン社製、商品名:ユビナールMC80)65g、成分(b)として酸化チタン(テイカ社製、商品名:M

T-100TV、平均粒径15nm)50g、ポリヒドロキシステアリン酸(日清オイリオ社製、商品名:サラコスHS-6C)または、トリポリヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル(日清オイリオ社製、商品名:サラコスWO-6)10gを分散させスラリー化しておき、そこへ成分(c)としてパラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(BASFジャパン社製、商品名:ユビナールMC80)100.5g、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(BASFジャパン社製、商品名:チノソープS)50g、成分(d)としてセチルアルコール(花王社製、商品名:カルコール6098)18g、ステアリルアルコール(花王社製、商品名:カルコール8098)12g、ステアリン酸グリセリル(ミヨシ油脂社製、商品名:モンテックスA)30g、並びに成分(e)としてデキストリン脂肪酸エステル(千葉製粉社製、商品名:レオパールKL2)7.2gを、80℃で加熱混合して溶解させて溶解液を得た。得られた溶解液を攪拌しながら、混合液IIを調製した。Kartell社製、2000mLプラスチックビーカーに、混合液I、混合液IIを加え、その混合物をホモミキサー(プライミクス社製、商品名:T.K.ロボミクス)を用いて、回転数8000rpmで1分間攪拌することにより、水中油型分散液を調製した。その水中油型分散液の温度を80℃に保持し、12kg/hrの流量でスプレーノズル(いけうち社製、空円錐ノズルK-010)から3.4mの高さにおいて、水中油型分散液を槽内の25℃の気相中に噴霧し、槽下部において、噴霧により形成された水中油型分散液の液滴が冷却固化されたゲル状粒子を1000g回収した。

[0123] (1) 皮膚化粧料の製造

実施例1と同様にして皮膚化粧料を製造した。

[0124] 実施例1と同様に評価した結果を表7に示す。

[0125]

【表7】

【ハイドロゲル粒子】		成分	成分名	実施例1 重量%	実施例48 重量%	実施例49 重量%	実施例50 重量%
水相	a	寒天					
		ニッコール SMT	N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
	f	イオン交換水	精製水	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
	b	無機酸	酸化したチタン(アルミナステアリン酸処理)	55.43%	64.43%	58.43%	49.93%
	c	有機酸	パラメキシルヘキシルヘキシル	15%	0%	0%	0%
油相		有機酸	パラメキシルヘキシルヘキシル	17%	10.5%	4.0%	0%
		有機酸	ビスエチルヘキシルヘキシルヘキシル	5%	5%	5%	5%
	★	酸化チタンスラリー	微粒子酸化チタン(アルミナステアリン酸処理)		10.0%	25.0%	15.0%
			パラメキシルヘキシルヘキシル		6.5%	13.0%	19.5%
			ポリビニルピロリドン		1.0%	2.0%	3.0%
		有機塩基	トリメチルオキシステアリン酸				
			アミノアルコール				
		両親媒性固体脂	セチルアルコール	1.8%	1.8%	1.8%	1.8%
	d		ステアリンアルコール	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%
	e	デキストリン脂肪酸エステル	ステアリン酸グリセリル	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
		(b)+(c)/[(b)+(c)+(d)+(e)]	パラメキシルヘキシルヘキシル	0.72%	0.72%	0.72%	0.72%
		(c)/(d)+(e)	紫外線防御効果の観点から(油相成分に対する紫外線防御効果の量)	0.85	0.45	0.22	0.10
			紫外線防御効果の観点から(油相成分に対する紫外線防御効果の量)	3.27	3.27	3.27	3.27
		結晶構造					
		保存安定性(50°C/1M)		αゲル	αゲル	αゲル	αゲル
		ハイドロゲル粒子(μm)		AA	AA	AA	AA
				81	90	90	90

【化粧品】

		ハイドロゲル粒子分散液					
B	アクリル酸系増粘剤	ハイドロゲル粒子					
		アクリル酸系増粘剤	アクリル酸系増粘剤	30%	30%	30%	30%
		AMP	AMP	21%	21%	21%	21%
C	有機酸	KOH	KOH	0.38%	0.38%	0.38%	0.38%
		精製水	精製水	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
		パラメキシルヘキシルヘキシル	パラメキシルヘキシルヘキシル	72.09%	72.09%	72.09%	72.62%
c'	有機酸	ビスエチルヘキシルヘキシルヘキシル	ビスエチルヘキシルヘキシルヘキシル	4.93%	4.93%	4.93%	4.40%
		パラメキシルヘキシルヘキシル	パラメキシルヘキシルヘキシル	0.95%	0.95%	0.95%	0.95%
		パラメキシルヘキシルヘキシル	パラメキシルヘキシルヘキシル	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
e'	デキストリン脂肪酸エステル	パラメキシルヘキシルヘキシル	パラメキシルヘキシルヘキシル	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
		(a)	(a)	0.16%	0.16%	0.16%	0.16%
		(b)	(b)	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
		(c)	(c)	4.62%	4.62%	4.62%	5.15%
		(d)	(d)	1.26%	1.26%	1.26%	1.26%
		(e)	(e)	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
		(f)	(f)	5.88%	5.88%	5.88%	5.35%
		(g)	(g)	0.35%	0.35%	0.35%	0.35%
		(h)	(h)	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
		(i)	(i)	10.50%	10.50%	10.50%	10.50%
		(j)	(j)	0.44%	0.44%	0.44%	0.44%
		(k)	(k)	13.65%	10.50%	10.50%	10.50%
		SPF値/(b)+(c)+(d)	SPF値/(b)+(c)+(d)	4.10	4.00	4.76	5.81
		(e)/(f)	(e)/(f)	0.41	0.41	0.41	0.41
		さっぱり感	さっぱり感	4.6	4.5	4.5	4.3
		滑らか感(きしみ感の無さ)	滑らか感(きしみ感の無さ)	4.5	4.5	4.5	4.3
		SPF値	SPF値	56	42	50	61
		50°C/1Mの保存安定性	50°C/1Mの保存安定性	AA	AA	AA	AA

【0126】 実施例 5 1 ~ 5 4

実施例 1 と同様に、表 8 ~ 表 1 1 に示す組成の皮膚化粧品 (水中油型

サンスクリーン剤)を製造した。

得られた皮膚化粧料はいずれも、紫外線防御効果が高く、さっぱりとして、滑らかな感触で、使用感が良好であり、保存安定性にも優れたものであった。

[0127] [表8]

実施例51(水中油型サンスクリーン剤)

成分	(質量%)
実施例1のゲル状粒子	7
アルキル変性カルボキシビニルポリマー(PEMULEN TR-1、ルーブリゾール社製)	0.2
パラメキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(ユビナール MC80、BASFジャパン社製)	10
2-(4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル(ユビナール Aplus、BASFジャパン社製)	2
2,4-ビス-[[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン(チノソープ S、BASFジャパン社製)	1
2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン(ユビナール T-150、BASFジャパン社製)	1
48%水酸化カリウム水溶液	0.3
メチルポリシロキサン(シリコーン KF-96A-10CS、信越化学工業社製、粘度10mPa・s)	2
安息香酸アルキル(C12-C15)(FINSOLV TN、Innospec Active Chemicals LLC製)	3
ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール(コスモール525、日清オイリオグループ社製)	3
グリセリン	2
ポリオキシエチレンメチルグルコシド(マクビオブライト MG-10E、日油社製)	0.1
1,3-ブチレングリコール	3
1,3-プロパンジオール	0.5
フェノキシエタノール	0.3
エデト酸ナトリウム	0.1
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.01
ヒマワリ油(ヒマワリ油、横関油脂工業社製)	0.1
ユズエキス(ユズ抽出液、丸善製薬社製)	0.1
水溶性ショウキョウエキス(K)(ショウキョウエキス(K)、香栄興業社製)	0.1
ハマメリスエキス(ハマメリスリキッド、一丸ファルコス社製)	0.1
グレープフルーツエキス・BG混合液(グレープフルーツ抽出液、Esperis S. p. A. 社製)	0.1
アスナロ抽出液(アスナロリキッド K、一丸ファルコス社製)	0.1
オレンジエキス・水混合液(ファルコレックス オレンジ、一丸ファルコス社製)	0.1
カモミラET(カミツレKSQ、丸善製薬社製)	0.1
ユーカリエクス(ユーカリエクス K、香栄興業社製)	0.1
キキョウ根エキス(キキョウ根エキス、香栄興業社製)	0.1
ヒアルロン酸ナトリウム・エタノール水溶液(ヒアルロンサン液HA-LQ1E、永廣堂本店社製)	0.1
レモンエキス(レモンエキストラリキッド-K、一丸ファルコス社製)	0.1
ローズマリーエキス(ファルコレックス ローズマリー E、一丸ファルコス社製)	0.1
香料	適量
精製水	残量
合計	100

[0128]

[表9]

実施例52(水中油型サンスクリーン剤)

成分	(質量%)
実施例16のゲル状粒子	21
アルキル変性カルボキシビニルポリマー(PEMULEN TR-1、ルーブリゾール社製)	0.3
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(ユビナール MC80、BASFジャパン社製)	10
2-(4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル (ユビナール Aplus、BASFジャパン社製)	1
2, 4-ビス-[[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン (チノソープ S、BASFジャパン社製)	2
2, 4, 6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1, 3, 5-トリアジン (ユビナール T-150、BASFジャパン社製)	0.5
パルミチン酸デキストリン (レオパール KL2、千葉製粉社製)	0.5
エタノール	5
安息香酸アルキル(C12-C15) (FINSOLV TN、Innospec Active Chemicals LLC製)	3
グリセリン	1
ポリエチレングリコール20000 (PEG#20000、日油社製)	0.3
ポリオキシエチレンメチルグルコシド(マクビオブライト MG-10E、日油社製)	0.1
1, 3-ブチレングリコール	3
キシリット (キシリット、三菱商事フードテック社製)	0.5
1, 3-プロパンジオール	0.5
フェノキシエタノール (ハイソルブ EPH、東邦化学工業社製)	0.3
エデト酸二ナトリウム (クレワット N、ナガセケムテックス社製)	0.05
デヒドロ酢酸ナトリウム (ニューサイド S-01、日本合成化学工業社製)	0.01
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP-ULTRA PC1000、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー社製)	0.3
ヒマワリ油 (ヒマワリ油、横関油脂工業社製)	0.1
ユズエキス (ユズ抽出液、丸善製薬社製)	0.1
水溶性ショウキョウエキス(K) (ショウキョウエキス(K)、香栄興業社製)	0.1
ハマメリスエキス (ハマメリスリキッド、一丸ファルコス社製)	0.1
グレープフルーツエキス・BG混合液 (グレープフルーツ抽出液、Esperis S. p. A. 社製)	0.1
アスナロ抽出液 (アスナロリキッド K、一丸ファルコス社製)	0.1
オレンジエキス・水混合液 (ファルコレックス オレンジ、一丸ファルコス社製)	0.1
カミツレ花エキス (カミツレKSQ、丸善製薬社製)	0.1
ユーカリエキス (ユーカリエキス K、香栄興業社製)	0.1
キキョウ根エキス (キキョウ根エキス、香栄興業社製)	0.1
ヒアルロン酸ナトリウム・エタノール水溶液 (ヒアルロンサン液HA-LQ1E、永廣堂本店社製)	0.1
レモンエキス (レモンエキストラリキッド-K、一丸ファルコス社製)	0.1
ローズマリーエキス (ファルコレックス ローズマリー E、一丸ファルコス社製)	0.1
香料	適量
精製水	残量
合計	100

[0129]

[表10]

実施例53(水中油型サンスクリーン剤)		(質量%)
成分		
実施例16のゲル状粒子		21
(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー		
(SIMULGEL EG(有効量 37.5%)、SEPPIC社製)		0.7
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(ユビナール MC80、BASFジャパン社製)		5
2-(4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル		1
(ユビナール Aplus、BASFジャパン社製)		
2,4-ビス-[[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン (チノゾーブ S、BASFジャパン社製)		1
2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン		0.5
(ユビナール T-150、BASFジャパン社製)		
パルミチン酸デキストリン (レオパール KL2、千葉製粉社製)		0.2
微粒子酸化亜鉛 (MICRO ZINC OXIDE MZ-504R3M、ティカ社製)		8
安息香酸アルキル(C12-C15) (FINSOLV TN、Innospec Active Chemicals LLC製)		1.5
ポリエチレングリコール20000 (PEG#20000、日油社製)		0.1
メチルポリシロキサン (シリコーン KF-96A-10CS、信越化学工業社製、粘度10mPa・s)		1
N-(ヘキサデシロキシヒドロキシプロピル)-N-ヒドロキシエチルヘキサデカナミド		0.3
(スフィンゴリピッド E、花王社製)		
グリセリン脂肪酸エステル (モンテックスA、ミヨシ油脂社製)		0.8
セタノール (カルコール 6098、花王社製)		1.2
ジステアリン酸ソルビタン (サンソフトNO. 63C-G、太陽化学社製)		0.3
N-ステアロイル-L-グルタミン酸 (アミノフト HA-P、味の素社製)		0.5
1,3-プロパンジオール		3
グリセリン		10
L-アルギニン		0.3
パラオキシ安息香酸メチル		0.2
キシリット (キシリット、三菱商事フードテック社製)		0.5
香料		適量
精製水		残量
合計		100

[0130]

[表11]

実施例54(水中油型サンスクリーン剤)

成分	(質量%)
実施例15のゲル状粒子	21
(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー	
(SIMULGEL EG(有効量 37.5%)、SEPPIC社製)	0.7
パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(ユビナール MC80、BASFジャパン社製)	5
2-(4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル	1
(ユビナール Aplus, BASFジャパン社製)	
2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン (チノゾーブ S, BASFジャパン社製)	1
2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニノ]-1,3,5-トリアジン	0.5
(ユビナール T-150, BASFジャパン社製)	
パルミチン酸デキストリン (レオパール KL2、千葉製粉社製)	0.2
安息香酸アルキル(C12-C15) (FINSOLV TN, Innospec Active Chemicals LLC製)	1.5
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、日清オイログループ社製)	0.5
メチルシクロポリシロキサン	
(シリコーン TSF405A、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)	2
メチルポリシロキサン (シリコーン KF-96A-2CS、信越化学工業社製、粘度2mPa・s)	1
ステアリルアルコール (カルコール 8098、花王社製)	0.3
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (レオドール TW-S120V、花王社製)	1
モノステアリン酸ソルビタン (レオドール SP-S10V、花王社製)	0.7
フェノキシエタノール (ハイソルブ EPH、東邦化学工業社製)	0.3
エタノール	8
グレープフルーツエキス・BG混合液 (グレープフルーツ抽出液, Esperis S. p. A. 社製)	0.1
オレジンエキス・水混合液 (ファルコレックス オレジン、一丸ファルコス社製)	0.1
ヒアルロン酸ナトリウム・エタノール水溶液 (ヒアルロンサン液HA-LQ1E、永廣堂本店社製)	0.1
レモンエキス (レモンエキストラリキッド-K、一丸ファルコス社製)	0.1
ローヤルゼリーエキス (ローヤルゼリーエキス、一丸ファルコス社製)	0.1
香料	適量
精製水	残量
合計	100

請求の範囲

- [請求項1] 次の成分（A）、（B）及び（C）：
- （A）ゲル状粒子 3～50質量%、
- （B）増粘剤 0.05～3質量%、
- （C）水 30～95質量%
- を含有する皮膚化粧料であって、
- 成分（A）が、次の（a）～（f）：
- （a）寒天、カラギーナン及びゼラチンから選ばれる少なくとも1種のゲル化剤 0.1～10質量%、
- （b）無機紫外線散乱剤 1～30質量%、
- （c）有機紫外線吸収剤 1～40質量%、
- （d）両親媒性固体脂 0.1～24質量%、
- （e）デキストリン脂肪酸エステル 0.05～5質量%
- （f）水 30～80質量%
- を含有するゲル状粒子である、皮膚化粧料。
- [請求項2] 成分（d）が、炭素数14～22のアルコール、炭素数14～22のモノ脂肪酸グリセリンエステル、炭素数14～22のモノアルキルグリセリルエーテル及び炭素数14～22のモノ脂肪酸ソルビタンエステルから選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載の皮膚化粧料。
- [請求項3] （B）に対する成分（a）の質量割合（（a）／（B））が、0.1～4である請求項1又は2記載の皮膚化粧料。
- [請求項4] 皮膚化粧料中であって、ゲル状粒子中以外に、さらに有機紫外線吸収剤（c'）を含有する、請求項1～3のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項5] 成分（b）、（c）及び（c'）の合計質量に対する、成分（b）及び（c）の合計質量の割合（〔（b）＋（c）〕／〔（b）＋（c）＋（c'）〕）が、0.15～1.1である請求項4記載の皮膚化粧料。

粧料。

- [請求項6] 成分（A）において、成分（b）の無機紫外線散乱剤が、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化セリウムから選ばれる金属酸化物である請求項1～5のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項7] （B）増粘剤が、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、ポリアクリルアミド、（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、（アクリルアミド／アクリル酸アンモニウム）コポリマー及びポリアクリレートー13から選ばれる1種又は2種以上のアクリル酸系ポリマーである請求項1～6のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項8] 成分（A）のゲル状粒子において、成分（b）、（c）、（d）及び（e）の合計に対する成分（b）及び（c）の合計の質量割合 $\left[\frac{(b) + (c)}{(b) + (c) + (d) + (e)} \right]$ が、0.5以上2以下である請求項1～7のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項9] 成分（A）のゲル状粒子において、成分（d）及び（e）の合計に対する成分（c）の質量割合 $\left[\frac{(c)}{(d) + (e)} \right]$ が、1以上7以下である請求項1～8のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項10] （c'）有機紫外線吸収剤が、UVA領域（320～400nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルと、UVB領域（280～320nm）に紫外線吸収領域を有する有機紫外線吸収剤として、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル及び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ら選ばれる1種又は2種以上との組み合わせである請求項4～9のいずれか1項記載の皮膚化粧料。
- [請求項11] 成分（A）のゲル状粒子において、成分（b）が酸化チタンを含有する場合、成分（c）の有機紫外線吸収剤に含まれるジエチルアミノ

ヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルエステルの含有量が0.5質量%以下である請求項1～10のいずれか1項記載の皮膚化粧料。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布する皮膚化粧料の使用方法。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布して、肌のさっぱり感又はなめらかさを向上させる方法。