

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/204281 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 20/06 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019474

(22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-106166 2016年5月27日(27.05.2016) JP

(71) 出願人: 日光ケミカルズ株式会社 (NIKKO CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番8号 Tokyo (JP). 株式会社コスモステクニカルセンター (COSMOS TECHNICAL CENTER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1740046 東京都板橋区蓮根3丁目24番3号 Tokyo (JP). 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森里香子 (MORI Rikako); 〒1740046 東京都板橋区蓮根3丁目24番3号 株式会社コスモステクニカルセンター内 Tokyo (JP).

山口 俊介 (YAMAGUCHI Shunsuke); 〒1740046 東京都板橋区蓮根3丁目24番3号 株式会社コスモステクニカルセンター内 Tokyo (JP). 里中 孝匡 (SATONAKA Takamasa); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: COSMETIC FOR CORRECTING BUMPS AND DIPS

(54) 発明の名称: 凹凸補正化粧品

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a cosmetic for correcting bumps and dips, which has a superior effect of hiding wrinkles and pores, and correcting bumps and dips on the skin, and is highly compatible with cosmetics. The present invention is based on the finding that a cosmetic for correcting bumps and dips, which hides wrinkles and pores when applied, and is highly compatible with cosmetics, can be easily provided by using a specific polyacrylic acid water-absorbent polymer having water-absorbent capability instead of water-soluble polymers having the thickening effect which are commonly used in cosmetics. Specifically, the cosmetic for correcting bumps and dips according to the present invention contains a polyacrylic acid water-absorbent polymer and has a superior effect of hiding wrinkles and bumps, wherein the polyacrylic acid water-absorbent polymer has an average particle size of 10-150 μm when swollen, an average particle size of 10-50 μm when dried, and a water absorbency of 5-50 g/g.

(57) 要約: シワや毛穴を隠し、肌の凹凸を補正する効果に優れ、メイクアップ化粧品とのなじみも良い凹凸補正化粧料を提供することを課題とする。一般的に化粧料に用いられる増粘効果を有する水溶性高分子ではなく、特定の吸水能力を有するポリアクリル酸系吸水性ポリマーを用いることで、塗布時にシワや毛穴を隠し、メイクアップ化粧品とのなじみも良い凹凸補正化粧料を容易に提供できることを見出し、発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、ポリアクリル酸系吸水性ポリマーを含有したシワや毛穴隠し効果に優れた凹凸補正化粧料であり、当該ポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、膨潤平均粒子径10~150 μm 、乾燥平均粒子径10~50 μm で吸水倍率5~50 g/gである。

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 凹凸補正化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性ポリマーを配合したシワや毛穴隠し効果に優れた、凹凸補正化粧料に関する。

背景技術

[0002] シワや毛穴に対して悩みを持つ女性は多く、メイクアップ化粧料を用いることでそれらを隠している。メイクアップ化粧料による効果は、粉体の隠ぺい効果、散乱効果といった光学的特性に依存する。従来用いられてきた、酸化チタンなどの屈折率の高い粉体を配合する技術は、隠ぺい力は高いものの、不自然な仕上がりになるという問題点があった。近年では、高重合度メチルポリシロキサンと揮発性油剤と半透明粉体をシワ隠し用の乳化化粧料に含有させることで、不自然なくシワを隠す技術（特許文献１）などがあるが、シワや毛穴を十分に補正することは困難であった。また、皮膜形成剤を用いて、層内に粉体を含有する連続皮膜を形成させ、その皮膜によって特定の表面粗さを有することで、シワや毛穴を目立たなくさせる技術もある（特許文献２）。特にシリコーン系皮膜形成剤は、シワを伸ばすことでシワを目立たなくさせることができ、化粧下地に配合することで、そのあとに塗布するメイクアップ化粧料ののりを良くさせることができる。しかしながら、べたつき、つっぱり感などの使用性の悪さ、筋肉運動を制限させてしまうという課題があった。また、含水量が飽和吸水量未満である吸水性ポリマー、及びバインダーを含有する凹凸部隠し用化粧料を、皮膚上に塗布後、吸水性ポリマーを膨潤させることの出来る水溶性成分を含有する化粧料を、前記塗布部位に接触させて皮膚の凹凸部を隠す方法（特許文献３）もある。しかしながら、２段階使用で手間がかかること、配合量が１０質量％以上であり、多量の吸水性ポリマーを配合する必要があるという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-007551号公報

特許文献2：特開2002-179530号公報

特許文献3：特開2004-210654号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、シワや毛穴を隠し、肌の凹凸を補正する効果に優れ、メイクアップ化粧料とのなじみも良い凹凸補正化粧料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 特定の吸水能力を有するポリアクリル酸系吸水性ポリマーを用いることで、シワや毛穴を隠し、メイクアップ化粧料とのなじみも良い凹凸補正化粧料を容易に提供できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であるポリアクリル酸系吸水性ポリマーを含有することを特徴とする、シワや毛穴隠し効果に優れた凹凸補正化粧料に関する。

発明の効果

[0007] 本発明により、シワや毛穴隠し効果に優れ、メイクアップ化粧料とのなじみも良い凹凸補正化粧料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳述する。

本発明に用いるポリアクリル酸系吸水性ポリマー（以下、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーともいう）は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であるという特徴を有する。

本件発明における膨潤平均粒子径及び乾燥平均粒子径は、それぞれ、ポリアクリル酸系吸水性ポリマーがイオン交換水で飽和膨潤した状態、及び乳化剤

を2wt%溶解させたn-ヘプタン溶媒中で乾燥した状態において、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラックMT-3000、日機装社製）にて測定される体積基準メジアン径を意味するものである。また、本件発明におけるポリアクリル酸吸水性ポリマーの吸水倍率は、下記式より計算される。

吸水倍率＝〔吸水時の重量（g）－乾燥重量（g）〕÷乾燥重量（g）

吸水時の重量は、イオン交換水で30分以上膨潤させた後の重量である。乾燥重量は、無風乾燥機150℃で60分間乾燥させた後の重量である。

[0009] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの膨潤平均粒子径は10～150 μ m、好ましくは10～100 μ m、より好ましくは15～60である。乾燥平均粒子径については、10 μ m未満又は50 μ mを超える場合、シワ及び毛穴の凹凸を補正する効果が不十分となる傾向があるとともに、使用感やメイクアップ化粧料とのなじみについても劣ることがある。上記の観点から、乾燥平均粒子径の好ましい範囲は10～40 μ mであり、より好ましい範囲は10～30 μ mであり、さらに好ましい範囲は10～25 μ mである。

[0010] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの吸水倍率が5g/g未満又は50g/gを超える場合、シワ及び毛穴の凹凸を補正する効果が不十分となる傾向がある。また、メイクアップ化粧料とのなじみについても劣ることがある。上記の観点から、吸水倍率の好ましい範囲は10～30g/gであり、より好ましい範囲は15～30g/gである。

[0011] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、中和されているものであり、中和剤は限定するものではない。中和度は10～100モル%とすることができ、好ましくは30～90モル%であり、さらに好ましくは40～80モル%である。

本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーとしては、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸カリウム、及びポリアクリル酸ナトリウムから選ばれるポリアクリル酸系吸水性ポリマーが挙げられる。

また、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの形態は、特別制限されるものではなく、楕円体状又は球状であってもよく、不定形状であってもよい。水への膨潤性の良さという点から、楕円体状又は球状ポリマーであることが好ましい。

[0012] 一般的に、ポリアクリル酸系ポリマーは、増粘性ポリマーと吸水性ポリマーとに分けられる。増粘性ポリマーは、溶剤に対して可溶性を示し無限大に吸水することにより濃度依存的に増粘効果を示すものであるが、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、吸水性ポリマーである。吸水性ポリマーとしては使い捨ておむつや生理用ナプキン等衛生材料に使用されるものがよく知られているが、これらの用途に用いられる吸水性ポリマーの吸水倍率は一般的に $50 \sim 1000 \text{ g/g}$ と高い値を示す。これに対し、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの吸水倍率は $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であり、比較的低い値を有するものである。

[0013] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸又はその塩等の親水性ビニル系単量体を含む単量体（混合物）を原料とする架橋型（共）重合体を挙げることができる。親水性ビニル系単量体としては、（メタ）アクリル酸の他、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、シクロヘキサジカルボン酸などのカルボキシル基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアミノ基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）酸中和物、もしくは（部分）4級化物；N－ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン；アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3－クロロ－2－アシッドホスホオキシプロピルメタクリレートなどのリン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；2－（メタ）アクリルアミド

ー２－メチルプロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸などのスルホン酸基またはホスホン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N－メチロール（メタ）アクリルアミド、N－アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのノニオン性親水性単量体を挙げることができ、これらの１種または２種以上を用いることができる。（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸の意味である。上記で（メタ）を付した他の化合物もこれに準じて理解される。

これらの中でもカルボキシル基を有するビニル系単量体及びスルホン酸基を有するビニル系単量体並びにそれらの（部分）アルカリ中和物が、重合性に優れ、親水性が高く、吸水性能や保水性能などに優れたアクリル酸系吸水性ポリマーが得られる点から好ましい。特に好ましい単量体は、（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸である。すなわち、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、２－アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸、２－メタクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸、及びこれらの塩から選ばれる単量体を含む単量体を構成単量体とするポリマー、更に架橋型ポリマーがより好ましい。本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩から選ばれる単量体を構成単量体として含むことが好ましい。

吸水性能の観点から、親水性ビニル系単量体の使用量は、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーを構成する単量体全量（但し、後述する架橋剤を除く）の５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、９０

質量%以上がさらに好ましい。親水性ビニル系単量体の使用量の上限は100質量%である。

[0014] 上記共重合体を架橋させる方法としては公知の方法を採用することができるが、架橋剤を用いる方法が一般的である。架橋剤としては、例えば上記親水性ビニル系単量体とラジカル重合可能な基を2個以上有する多官能ビニル系単量体を共重合しても良いし、親水性ビニル系単量体が有する官能基と反応可能な基を2個以上有する多官能化合物を用いても良い。

多官能ビニル系単量体としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性物のトリ(メタ)アクリレートなどのポリオール類のジまたはトリ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミドなどのビスアミド類、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

多官能化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物、ヘキサメチレンジアミン及びN, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン等の多官能アミン化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート及びジメチルジフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の多官能イソシアネート化合物などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

架橋剤の使用量は、使用する架橋剤の種類等により異なり得るが、架橋剤を除く本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーを構成する単量体全量に対して0.1~30モル%含まれることが好ましく、0.5~10モル%であることがより好ましい。架橋剤の使用量が0.1~30モル%の範囲であれば、吸水倍率を好適な範囲に調製することができる。

[0015] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの製造方法には特段の制限はな

く、溶液重合、懸濁重合、逆相懸濁重合、分散重合、バルク重合等の公知の重合方法を採用することができる。懸濁重合、逆相懸濁重合及び分散重合は、球状の形態のポリマーを得易い点で好ましく、中でも、ポリアクリル酸系吸水性ポリマーを安定的に製造し易い点で逆相懸濁重合が好ましい。尚、当業者であれば、使用する単量体の種類及び量、重合時に使用する分散安定剤の種類及び量、並びに重合温度及び攪拌条件等の重合条件などを調節することにより、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの平均粒子径や吸水倍率を適宜調整することができる。例えば、逆相懸濁重合の場合、一般に、高攪拌条件下では得られるポリマーの粒子径は小さくなり、低攪拌条件下では得られるポリマーの粒子径は増大する。また、ポリアクリル酸系吸水性ポリマーの架橋度を高めると吸水倍率は減少し、架橋度が低いポリマーでは吸水倍率は増加する。本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーとして、具体的には、吸収性樹脂微粒子アロンN Tシリーズ（東亜合成株式会社製）などがある。

[0016] 本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーは、当該ポリマーを単独で含む製剤、あるいは、化粧料に配合される成分との併用で、または当該化粧料成分を添加することにより凹凸補正化粧料として使用することができる。本発明の凹凸補正化粧料では、本発明のポリアクリル酸系吸水性ポリマーの配合量は、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは0.1～9.0質量%である。この配合量が0.1質量%未満であれば、シワや毛穴隠し効果が十分に発揮できない場合があり、10質量%より多く配合する場合は、水を過剰に吸収することで流動性を失い不安定な製剤となる場合がある。

[0017] さらに、本発明のシワや毛穴隠し効果に優れたポリアクリル酸系吸水性ポリマーを含有する凹凸補正化粧料は、目的とする化粧料の種類に応じて、通常の化粧料に配合される成分から適宜選択して含有することができる。これらの成分としては、例えば、流動パラフィン、ワセリン等の炭化水素油、植物油脂、ロウ類、合成エステル油、シリコン系の油相成分、高級アルコール類、低級アルコール、脂肪酸類、増粘剤、紫外線吸収剤、粉体、無機・有

機顔料、色材、各種界面活性剤、多価アルコール、糖類、高分子化合物、生理活性成分、経皮吸収促進剤、溶媒、酸化防止剤、香料、各種添加剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。具体的には、酸化チタン、マイカ、ヘクトライト、ベンガラ、モンモリロナイト、カオリン、スメクタイト、タルク、パーライト、または、黄酸化鉄、赤酸化鉄、黒酸化鉄などの酸化鉄などの無機粉体を含有する凹凸補正化粧料とすることができる。あるいは、当該ポリマーを単独で含む製剤は、当該製剤を塗布後に無機粉体を含有する化粧料組成物を塗布するなど、化粧料成分を含有する組成物と組み合わせて使用することができる。

[0018] 本発明の凹凸補正化粧料としては、凹凸補正化粧水、凹凸補正美容液、凹凸補正乳液などの基礎化粧料、凹凸補正化粧下地、凹凸補正ファンデーションなどのメイクアップ化粧料が挙げられ、特に限定されない。

[0019] 本発明は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であるポリアクリル酸系吸水性ポリマーが、シワや毛穴のような皮膚に生じる凹凸を隠す効果に優れることを見出したものである。従って、本発明は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ である、凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマーを提供する。また、本発明は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であるポリアクリル酸系吸水性ポリマーからなる、皮膚用凹凸補正剤又は化粧用凹凸補正剤を提供する。更に、本発明は、この凹凸補正剤を含有する凹凸補正化粧料を提供する。

また、本発明は、前記所定のポリアクリル酸系吸水性ポリマーが、シワや毛穴のような皮膚に生じる凹凸を隠す効果に優れることに加え、メイクアップ化粧料とのなじみも良いことを見出したものである。従って、本発明は、膨潤平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、乾燥平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ吸水倍率が $5 \sim 50 \text{ g/g}$ であるポリアクリル酸系吸水性ポリマー

を含有する化粧用下地剤を提供する。更に、本発明は、この化粧用下地剤を肌の凹凸部分に塗布した後、その上に他の化粧料を塗布する、凹凸補正化粧方法を提供する。

これらで用いるポリアクリル酸系吸水性ポリマーなどの具体例及び好ましい態様は前記の通りである。

実施例

[0020] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。配合量は、質量%を表す。

[0021] (製造例 1 : ポリマー A の製造)

重合には、ピッチドパドル型攪拌翼および 2 本垂直バッフルからなる攪拌機構を有し、

さらに温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器を用いた。なお窒素導入管は反応

器の外でふたつに分岐しており、一方からは窒素を、もう一方からはポンプを用いて重合

触媒を供給できるようになっている。また、窒素導入管は攪拌翼上端とほぼ同じ高さの反

応器壁面に接続されている。

反応器内にソルビタンモノオレエート（花王社製、商品名「レオドール A O-10V」）2.94 質量部、更に重合溶媒として n-ヘプタン 375.0 質量部を仕込み、溶液の温度を 40℃に維持しながら攪拌混合して油相調整した。油相は、40℃で 30 分間攪拌した後 15℃まで冷却した。

一方、別の容器にてアクリル酸 100.0 質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（東亜合成社製、商品名「アロニックス M-243」、平均分子量 425）9.7 質量部、p-メトキシフェノール 0.02 質量部およびイオン交換水 82.4 質量部を仕込み、攪拌、均一溶解させた。さらに混合液の温度を 40℃以下に保つように冷却しながら、48%水酸化カリウ

ム水溶液 7.3. 1 質量部をゆっくり加えて中和し（中和度：4.5 モル％）単量体混合液を得た。

[0022] 攪拌機の回転数を 900 rpm に設定した後、調製した単量体混合液を反応器内に仕込み、単量体混合液が油相に分散した分散液を調整した。この時、反応器内温は 15℃ に保持した。また分散液に窒素を吹き込むことで反応器内の酸素を除去した。単量体混合物の仕込みから 1 時間 30 分経過した時点で、ハイドロサルファイト NaO. 09 質量部とイオン交換水 3.0 質量部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加した。その 3 分後、クメンハイドロパーオキシドの 80% 溶液（日油社製、商品名「パークミル H80」）0.04 質量部を n-ヘプタン 3.0 質量部で希釈した溶液を、窒素導入管を通じてポンプで供給した。なお供給は 30 秒間で行った。供給開始時点から直ちに反応器内温が上昇し、重合が開始したことが確認された。内温の上昇は約 40 秒でピークに達し、その温度は 61.9℃ であった。その後、反応液を 15℃ まで冷却し、ポリマー A の分散液を得た。

なお、単量体、重合溶剤、および重合開始剤等の各原料については、市販の工業用製品を精製等の処理を行うことなく、そのまま使用した。

[0023] 更に、ポリマー A の分散液を加熱し、粒子内に含まれる水とヘプタンとを共沸させることによって脱水率 95% まで脱水した後にヘプタン相を濾過によって除いた。濾液と同重量のヘプタンを加えて攪拌した後濾過する操作を 2 回繰り返した後、通風乾燥機で溶剤を揮発させ、ポリマー A の乾燥粉末を得た。また、走査型電子顕微鏡（SEM）観察より、ポリマー A は球状粒子であることが確認された。

[0024] （製造例 2 ～ 10：ポリマー B ～ J の製造）

攪拌回転数を調節することにより膨潤粒径を調整し、また架橋剤であるアロニックス M-243 の部数を変更して吸水倍率を調整した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、ポリマー B ～ J の乾燥粉末を得た。ただし、中和剤として水酸化ナトリウム水溶液又はアンモニア水を使用することにより、塩の種類を適宜変更した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）観察より、ポリマ

ーB～Jは球状粒子であることが確認された。

実施例 1

[0025] ポリアクリル酸系吸水性ポリマーの平均粒子径及び吸水倍率の測定を行った。

(1) 平均粒子径の測定方法

膨潤平均粒子径のサンプル調整：ポリアクリル酸系吸水性ポリマーをイオン交換水で30分以上膨潤させたものを測定サンプルとした。

乾燥平均粒子径のサンプル調整：乳化剤としてテトラグリセリンポリリシノレート（製品名CRS-75、阪本薬品工業株式会社製）を2wt%溶解したn-ヘプタン中にポリアクリル酸系吸水性ポリマーを分散、脱水させたものを測定サンプルとした。

平均粒子径の測定：前記膨潤状態および乾燥状態に調製した測定サンプルを、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT-3000、日機装社製）を用いて、体積基準メジアン径を測定した。膨潤平均粒子径の測定では、イオン交換水（屈折率1.333）を媒体とし、乾燥平均粒子径の測定では、CRS-75を2wt%溶解したn-ヘキサン（屈折率1.39）を媒体とした。また、ポリアクリル酸系吸水性ポリマーの屈折率としては1.53を用いた。

(2) 吸水倍率の測定方法

下記式にて、吸水倍率を測定した。

吸水倍率＝〔吸水開始30分後の測定サンプルの重量（g）－測定サンプルの乾燥重量（g）〕÷測定サンプルの乾燥重量（g）

吸水倍率の測定は、測定サンプルである吸水性ポリマーにイオン交換水を加え、十分に膨潤させた後、吸水性ポリマーを水飽和膨潤状態とするために30分以上分散させたものの重量を測定した。乾燥重量の測定は、測定サンプルを秤量し、無風乾燥機150℃で60分間乾燥させた後に、残分を測定した。操作については、JIS K 0067-1992（化学製品の減量及び残分試験方法）に準じた。

[0026] (3) 測定結果

測定結果を表 1 に示す。

[0027] [表1]

	ポリアクリル酸系吸水性ポリマー	膨潤平均粒子径 (μm)	乾燥平均粒子径 (μm)	吸収倍率 (g/g)
ポリマー A	ポリアクリル酸カリウム	41.0	15.0	20
ポリマー B	ポリアクリル酸カリウム	88.0	30.0	25
ポリマー C	ポリアクリル酸アンモニウム	32.0	15.0	10
ポリマー D	ポリアクリル酸アンモニウム	81.0	30.0	20
ポリマー E	ポリアクリル酸ナトリウム	54.0	20.0	20
ポリマー F	ポリアクリル酸カリウム	128.0	75.0	5
ポリマー G	ポリアクリル酸アンモニウム	59.0	15.0	60
ポリマー H	ポリアクリル酸カリウム	31.0	25.0	2
ポリマー I	ポリアクリル酸カリウム	14.0	5.0	20
ポリマー J	ポリアクリル酸ナトリウム	175.0	25.0	280

実施例 2

[0028] 実施例 1 のポリマー A～J を配合した製剤を調製し、シワや毛穴の凹凸補正効果及びメイクアップ化粧料とのなじみ評価を行った。

(1) 製剤の調製方法

ポリアクリル酸系吸水性ポリマーと精製水を表 2 の割合ではかりとり、室温で攪拌混合し調製した。

(2) シワや毛穴の凹凸補正効果の官能試験

女性被験者 5 名を用い、表 2 の製剤を顔面に塗布した時のシワや毛穴の凹凸補正効果を以下のスコアで評価し、その平均点を求めた。

3 : シワや毛穴の凹凸が補正されている

2 : シワや毛穴の凹凸がやや補正されている

1 : シワや毛穴の凹凸が補正されていない

(3) シワの凹凸補正効果の画像解析

女性被験者 5 名の顔面に表 2 の製剤を塗布し、画像撮影装置 V I S I A E v o l u t i o n を用いて、塗布前後におけるシワ本数の変化を測定した。シワ本数は、画像解析により算出した。被験者は測定前に指定洗顔料にて洗顔した後に、タオルにて水分を払拭している。

(4) 毛穴の凹凸補正効果

女性被験者 5 名の顔面に表 2 の製剤を塗布し、画像撮影装置 V I S I A E v o l u t i o n を用いて、塗布前後における毛穴個数の変化を測定した。毛穴個数は、画像解析により算出した。被験者は測定前に指定洗顔料にて洗顔した後に、タオルにて水分を払拭している。

(5) 使用感の評価

女性被験者 5 名を用い、塗布時の使用感を以下のスコアで評価し、その平均点を求めた。

3 : 良い

2 : やや良い

1 : 悪い

(6) メイクアップ化粧料とのなじみの評価方法

女性被験者 5 名を用い、顔面に、表 2 の製剤を塗布した後にリキッドファンデーションを塗布した際の、リキッドファンデーションとのなじみの効果を以下のスコアで評価し、その平均点を求めた。

3 : なじむ

2 : ややなじむ

1 : なじまない

(7) 評価結果

評価結果を表 2 に示す。

[0029]

[表2]

	配合比	官能 試験	シワ 本数 ^①	毛穴 個数 ^②	使用感	メイクアップ 化粧料 とのなじみ
発明品 1	ポリマーA：水＝5：95	3.0	70.0	62.7	3.0	3.0
発明品 2	ポリマーA：水＝7：93	3.0	67.8	61.0	2.8	2.8
発明品 3	ポリマーB：水＝5：95	3.5	73.2	64.3	2.5	2.5
発明品 4	ポリマーB：水＝3：97	2.3	75.5	62.5	2.5	2.5
発明品 5	ポリマーC：水＝5：95	2.5	74.1	63.1	2.5	2.5
発明品 6	ポリマーC：水＝7：93	2.7	71.6	61.8	2.3	2.3
発明品 7	ポリマーD：水＝5：95	2.5	76.0	62.6	3.3	2.3
発明品 8	ポリマーE：水＝5：95	3.0	69.5	62.4	3.0	3.0
発明品 9	ポリマーE：水＝7：93	3.0	67.5	60.9	2.8	2.8
比較品 1	ポリマーF：水＝5：95	1.0	96.3	87.2	1.0	1.2
比較品 2	ポリマーC：水＝5：95	2.3	97.0	88.4	2.6	1.0
比較品 3	ポリマーH：水＝5：95	2.6	98.8	85.6	2.4	1.9
比較品 4	ポリマーI：水＝5：95	2.3	95.9	89.7	1.0	1.0
比較品 5	ポリマーJ：水＝5：95	1.2	98.4	90.7	3.2	1.2

1) 各製剤塗布前を100%としたシワ本数の相対値

2) 各製剤塗布前を100%とした毛穴個数の相対値

[0030] 以下に、本発明に係るポリアクリル酸塩からなる吸水性ポリマーを配合した応用例を挙げるが、本発明はこれらにより限定されるものではない。また、実施例3～6の化粧料はいずれも実施例2と同様の評価を行い、優れた効果を確認している。

実施例 3

[0031] 凹凸補正美容液

- | | |
|-------------------|-----------|
| 1. キサンタンガム | 0.4 (質量%) |
| 2. ヒドロキシエチルセルロース | 0.1 |
| 3. ポリマーE | 5.0 |
| 4. 1, 3-ブチレングリコール | 5.0 |
| 5. 精製水で100.0とする。 | |
| 6. ヒドロキシプロリン | 適量 |
| 7. 精製水 | 5.0 |
| 8. 防腐剤 | 適量 |
| 9. エタノール | 3.0 |

(調製方法) 成分 1～5、6～7、8～9 をそれぞれ室温で溶解する。1～5 を攪拌しながら、ついで 6～7、8～9 を加え均一になれば、調製を終了とする。

実施例 4

[0032] 凹凸補正乳液

1. モノステアリン酸 P O E (2 0) ソルビタン	1. 0 (質量%)
2. テトラオレイン酸 P O E (4 0) ソルビトール	1. 5
3. 親油型モノステアリン酸グリセリル	1. 0
4. ステアリン酸	0. 5
5. ベヘニルアルコール	1. 5
6. パルミチン酸セチル	0. 5
7. スクワラン	5. 0
8. 2-エチルヘキサン酸セチル	5. 0
9. メチルポリシロキサン	0. 5
10. 防腐剤	適量
11. ポリマー A	6. 0
12. 1, 3-ブチレングリコール	7. 0
13. ジプロピレングリコール	4. 0
14. 精製水で 100. 0 とする。	

(調製方法) 成分 1～10、成分 11～14 とともに加温溶解し、成分 1～10 をホモミキサーで攪拌しながら、成分 11～14 を徐々に加え乳化する。パドル攪拌しながら冷却し、調製を終了とする。

実施例 5

[0033] 凹凸補正化粧下地

1. NIKKOL ニコムルス LC ※1)	4. 0 (質量%)
2. セテアリルアルコール	1. 0
3. スクワラン	3. 0
4. フェニルトリメチコン	5. 0

5. ポリプロピルシルセスキオキサン	2. 0
6. KP-545 ※2)	1. 0
7. カルボマー	0. 1 5
8. (アクリル酸ヒドロキシエチル/アクリロイル ジメチルタウリンナトリウム)コポリマー	0. 3
9. ポリマーD	0. 1
10. キレート剤	適量
11. 防腐剤	適量
12. 精製水で100. 0とする。	
13. アルギニン	0. 0 5
14. 精製水	3. 0
15. 1, 3-ブチレングリコール	4. 0
16. グリセリン	1. 0
17. 顔料級酸化チタン	適量
18. 赤酸化鉄	適量
19. PLASTIC POWDER D-400 ※3)	3. 0
20. HV45 PM20 ※4)	3. 0
21. エタノール	5. 0
22. 精製水	5. 0

※2) KP - 545 (信越シリコーン社製) : (アクリル酸アルキル/ジメチコン) コポリマー、シクロペンタシロキサン

※3) PLASTIC POWDER D-400 (日光ケミカルズ社製) : (HDI/トリメチロールヘキシルラクトン) クロスポリマー、シリカ

※4) HV45 PM20 (KOB0社製) : マイカ、ポリメチルメタクリレート、酸化チタン

(調製方法) 成分7~12、13~14、15~20、21~22をそれぞれ室温で均一にする。1~6、7~12をそれぞれ加温し、混合攪拌し均一にする。7~12を攪拌しながら、13~14を加え均一に混合する。7~

14を攪拌しながら、15～20を加えて均一に混合する。7～20をホモミキサーで攪拌しながら、1～6を徐々に加え乳化する。攪拌しながら冷却し、30℃で21～22を加えて均一にし、調製を終了する。

実施例 6

[0034] 凹凸補正乳化型ファンデーション

1. NIKKOL ニコムルスW0 ※ ¹⁾	5.0 (質量%)
2. NIKKOL SILBLEND-91 ※ ²⁾	2.5
3. KSG-15 ※ ³⁾	2.0
4. シクロペンタシロキサン	20.0
5. ジメチコン (6 mPa・s)	2.5
6. ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン	2.5
7. KP-545 ※ ⁴⁾	1.0
8. テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル	2.0
9. リンゴ酸ジイソステアリル	1.0
10. シリコーン処理顔料級酸化チタン	6.7
11. シリコーン処理ベンガラ	適量
12. シリコーン処理黄酸化鉄	適量
13. シリコーン処理黒酸化鉄	適量
14. ポリマーB	0.2
15. グリセリン	8.0
16. 1, 3-ブチレングリコール	3.0
17. 塩化ナトリウム	0.5
18. エタノール	3.0
19. キレート剤	適量
20. 防腐剤	適量
21. 精製水で100.0とする。	

※⁴⁾ KP-545 (信越シリコーン社製) : (アクリル酸アルキル/ジメチコン) コポリマー、シクロペンタシロキサン

（調製方法）成分 1 ～ 1 3 をホモミキサーで攪拌して分散後、1 4 ～ 2 1 を徐々に加え乳化し、調製を終了する。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明は、塗布時にシワや毛穴を隠し、メイクアップ化粧料とのなじみも良い凹凸補正化粧料を提供する。

請求の範囲

- [請求項1] イオン交換水で30分以上膨潤させた後、レーザー回折法で測定した膨潤平均粒子径が10～150 μ m、乾燥平均粒子径が10～50 μ mであり、かつ吸水倍率が5～50g/gである、凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー、ただしポリアクリル酸吸水性ポリマーの吸水倍率は、下記式より計算される。
- 吸水倍率＝〔吸水時の重量（g）－乾燥重量（g）〕÷乾燥重量（g）
- 吸水時の重量は、イオン交換水で30分以上膨潤させた後の重量である。乾燥重量は、無風乾燥機150℃で60分間乾燥させた後の重量である。
- [請求項2] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、当該乾燥平均粒子径が10～40 μ mである凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項3] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、当該乾燥平均粒子径が10～30 μ mである凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項4] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、当該乾燥平均粒子径が10～25 μ mである凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項5] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、当該膨潤平均粒子径が10～100 μ mである凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。

- [請求項6] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、当該膨潤平均粒子径が $15 \sim 50 \mu\text{m}$ である凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項7] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、吸水倍率が $10 \sim 30 \text{ g/g}$ である凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項8] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーであって、吸水倍率が $15 \sim 30 \text{ g/g}$ である凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項9] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーが、球状又は楕円体状であることを特徴とする凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。
- [請求項10] 請求項1に記載のポリアクリル酸系吸水性ポリマーを含有することを特徴とする凹凸補正化粧料。
- [請求項11] ポリアクリル酸系吸水性ポリマーを、 $0.1 \sim 10.0$ 質量%含有することを特徴とする請求項10に記載の凹凸補正化粧料。
- [請求項12] ポリアクリル酸系吸水性ポリマーが、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸カリウム、及びポリアクリル酸ナトリウムからなる群より選ばれるポリアクリル酸系吸水性ポリマーであることを特徴とする請求項10又は11に記載の凹凸補正化粧料。
- [請求項13] さらに無機粉体を含有することを特徴とする、請求項10に記載の凹

凸補正化粧料。

[請求項14] 無機粉体が、酸化チタン、マイカ、ヘクトライト、ベンガラ、モンモリロナイト、カオリン、スメクタイト、タルク、パーライト、および酸化鉄からなる群から選択される、請求項13に記載の凹凸補正化粧料。

[請求項15] 化粧料成分を含有する組成物と組み合わせて用いられる、請求項1に記載の凹凸補正化粧料用ポリアクリル酸系吸水性ポリマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/06(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/015870 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0015] to [0107]; fig. 1 to 17 (Family: none)	1-9, 15 10-14
Y A	JP 2004-210654 A (Kao Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0001] to [0061] (Family: none)	10-14 1-9, 15
A	WO 2012/033078 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text & US 2013/0207055 A1 entire text & EP 2615074 A1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August 2017 (15.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/023376 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2004-331760 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F20/06(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2008/015870 A1（東亜合成株式会社）2008.02.07, 請求の範囲, [0015] - [0107], 図1-17（ファミリーなし）	1-9, 15 10-14
Y A	JP 2004-210654 A（花王株式会社）2004.07.29, 特許請求の範囲, 【0001】 - 【0061】（ファミリーなし）	10-14 1-9, 15
A	WO 2012/033078 A1（東亜合成株式会社）2012.03.15, 全文 & US 2013/0207055 A1, 全文 & EP 2615074 A1	1-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4871

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/023376 A1 (東亜合成株式会社) 2012. 02. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2004-331760 A (日本化学工業株式会社) 2004. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-15