

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6826534号
(P6826534)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月19日(2021.1.19)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 K 8/893 (2006.01)	A 6 1 K 8/893
A 6 1 K 8/46 (2006.01)	A 6 1 K 8/46
A 6 1 K 8/55 (2006.01)	A 6 1 K 8/55
A 6 1 K 8/86 (2006.01)	A 6 1 K 8/86
A 6 1 K 8/06 (2006.01)	A 6 1 K 8/06

請求項の数 15 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-544177 (P2017-544177)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月29日 (2016.9.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/004404
 (87) 国際公開番号 W02017/061090
 (87) 国際公開日 平成29年4月13日 (2017.4.13)
 審査請求日 令和1年9月27日 (2019.9.27)
 (31) 優先権主張番号 PCT/JP2015/005404
 (32) 優先日 平成27年10月27日 (2015.10.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-201572 (P2015-201572)
 (32) 優先日 平成27年10月9日 (2015.10.9)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 719000328
 ダウ・東レ株式会社
 東京都品川区東品川二丁目2番24号
 (72) 発明者 杉浦 常仁
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 神崎 康枝
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 堀 誠司
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 審査官 池田 周士郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膚形成剤及びそれを用いた化粧品組成物および化粧品

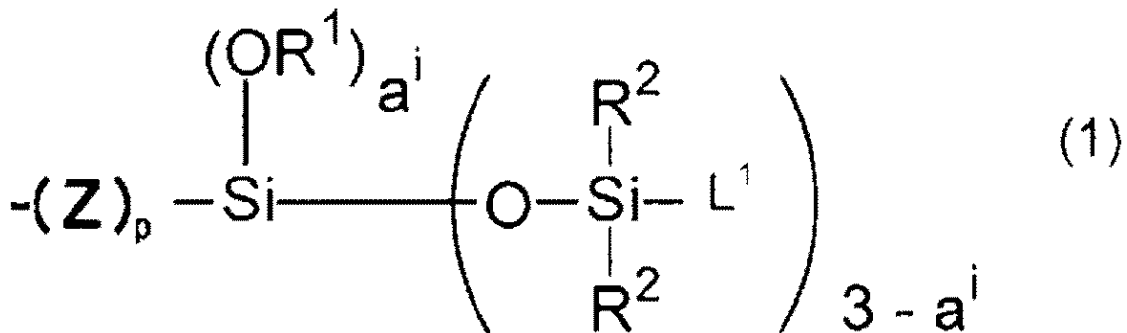
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分

(A) (a1) 下記式(1) :

【化1】



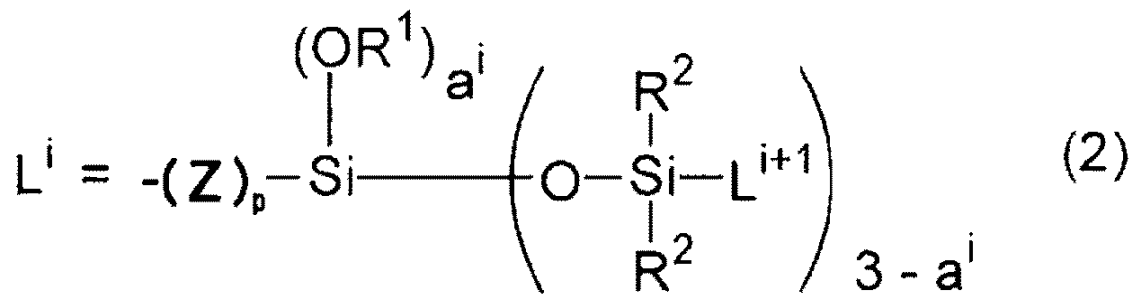
{ 式中、

Z は、2 価の有機基であり、

p は、0 又は 1 であり、

R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基又は
 アラルキル基であり、

L^i は、 $i = 1$ とした場合の下記式 (2) で示されるシリルアルキル基
【化 2】



10

(式中、

Z 及び p は、前記と同じであり、

R^1 及び R^2 は、前記と同じであり、

i は、前記シリルアルキル基の総階層数を示す 1 ~ 10 の整数であり、

L^{i+1} は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリアル基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、 $i = c$ (c は前記シリルアルキル基の階層を示す 1 ~ 10 の整数である) の場合は、 L^{i+1} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であり、 $i < c$ の場合は前記シリルアルキル基であり、 a^i は 0 ~ 3 の整数である) である } で示されるカルボシロキサンドリマー構造を有する不飽和単量体と、

20

(a2) アクリル酸エステル系単量体またはメタクリル酸エステル系単量体

を共重合してなる、少なくとも 1 つのカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に有する少なくとも 1 つのビニルポリマー 100 重量部

(B) イオン性界面活性剤及び/又はノニオン性界面活性剤(但し、ノニオン性界面活性剤は、HLB 値(NIKKOL)が 16 以上であり、分子量が 1000 以上または疎水基部の炭素数が 16 以上であって、曇点が 90 以上であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、またはグリセリンの繰り返し単位が 6 以上かつ HLB 値(NIKKOL)が 12 以上のポリグリセリン脂肪酸エステルである) 0.1 ~ 30 重量部

(X) 水

30

から少なくともなる組成物において、少なくとも成分(A)と成分(B)からなる乳化粒子が水相にあり、成分(A)の重量平均分子量が少なくとも 80,000 である化粧品組成物。

【請求項 2】

成分(A)が前記乳化粒子内の油相の 50 重量%以上を構成する請求項 1 に記載の化粧品組成物。

【請求項 3】

前記化粧品組成物が皮膚用又は毛髪用である請求項 2 に記載の化粧品組成物。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の化粧品組成物と成分(C)化粧品的に可能な媒体を含む皮膚化粧品。

40

【請求項 5】

成分(C)が少なくとも成分(c1)紫外線吸収剤からなる請求項 4 に記載の皮膚化粧品。

【請求項 6】

成分(c1)が少なくとも油溶性紫外線吸収剤又は/及び水溶性紫外線吸収剤からなる請求項 5 に記載の皮膚化粧品。

【請求項 7】

成分(c1)が、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、エチルアミノヒドロキシベンゾイ

50

ル安息香酸ヘキシルエステル、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸から選ばれる1種又は2種以上である請求項5に記載の皮膚化粧品。

【請求項8】

成分(c1)の含有量が、化粧品中の0.1~25重量部である請求項5乃至7の何れか1項に記載の皮膚化粧品。

【請求項9】

成分(C)が、成分(c2)無機粉体を有する請求項4乃至8の何れか1項に記載の皮膚化粧品。

【請求項10】

成分(c2)が少なくとも着色顔料からなる請求項9記載の皮膚化粧品。

10

【請求項11】

成分(c2)が粒子径0.3µm未満の紫外線防御剤を含む請求項9又は10記載の皮膚化粧品。

【請求項12】

成分(c2)の含有量が、化粧品100重量部中の0.1~5重量部である請求項9乃至11の何れか1項に記載の皮膚化粧品。

【請求項13】

親水性微粒子を含有する請求項4乃至12の何れか1項に記載の皮膚化粧品。

【請求項14】

水中油型である請求項4乃至13の何れか1項に記載の皮膚化粧品。

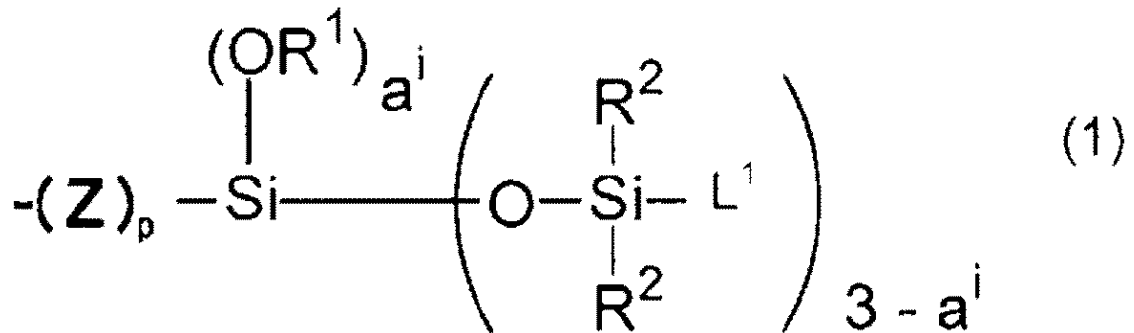
20

【請求項15】

次の成分

(A) (a1) 下記式(1) :

【化3】



30

{ 式中、

Zは、2価の有機基であり、

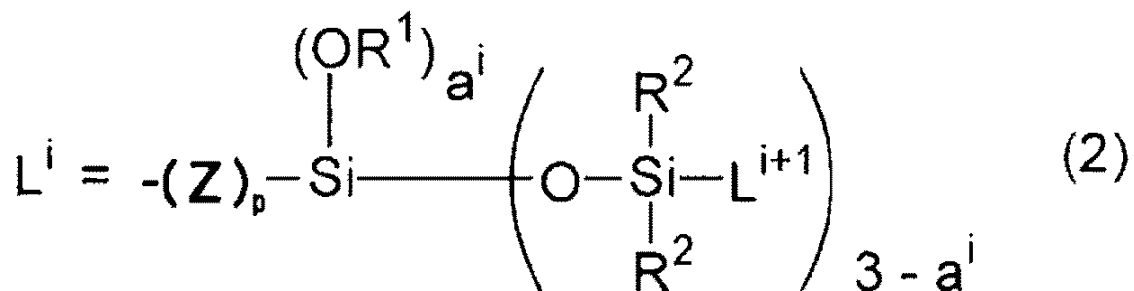
pは、0又は1であり、

R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であり、

L¹は、i=1とした場合の下記式(2)で示されるシリルアルキル基

40

【化4】



50

(式中、

Z及びpは、前記と同じであり、

R^1 及び R^2 は、前記と同じであり、

iは、前記シリルアルキル基の総階層数を示す1～10の整数であり、

L^{i+1} は、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、 $i = c$ (cは前記シリルアルキル基の階層を示す1～10の整数である)の場合は、 L^{i+1} は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、 $i < c$ の場合は前記シリルアルキル基であり、 a^i は0～3の整数である)である}で示されるカルボシロキサシロキサンデンドリマー構造を有する不飽和単量体と、

10

(a2) アクリル酸エステル系単量体またはメタクリル酸エステル系単量体

を共重合してなる、少なくとも1つのカルボシロキサシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有する少なくとも1つのビニルポリマー 100重量部

(B) イオン性界面活性剤及び/又はノニオン性界面活性剤(但し、ノニオン性界面活性剤は、HLB値(NIKKOL)が16以上であり、分子量が1000以上または疎水基部の炭素数が16以上であって、曇点が90以上であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、またはグリセリンの繰返し単位が6以上かつHLB値(NIKKOL)が12以上のポリグリセリン脂肪酸エステルである) 0.1～30重量部

(X) 水

から少なくともなる組成物において、少なくとも成分(A)と成分(B)からなる乳化粒子が水相にあり、成分(A)の重量平均分子量が少なくとも80,000である皮膜形成剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、皮膜形成剤及びそれを用いた化粧品組成物及びそれを有する化粧品に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧品において一般的に、油中水型エマルションは、一般的に、耐水性や持続性を強化できるという物性を付与することができ、そのため、日焼け止め対策製品から幅広いスキンケア製品に用いられてきた。カルボシロキサシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体を使用して、塗膜を形成する技術が開発され、これを化粧品に応用することで化粧塗膜を形成させ、耐水性、耐皮脂性や耐摩擦性などの化粧持続性を向上させた。そして、油溶性の皮膜形成剤を高配合できるという特性を生かし、カルボシロキサシロキサンデンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体を油相に有する油中水型皮膚化粧品が開発されてきた。(特許文献1、特許文献2、特許文献3)

30

【0003】

しかしながら、油中水型皮膚化粧品には、他の化粧品成分との配合性の問題により油溶性の皮膜形成剤を高配合できないという課題があり、油中水型エマルション特有の油っぽくべたつくといった使用感の面での課題もあった。一方、水中油型エマルションは、みずみずしい使用感が得られるが、皮膜形成剤を十分に用いることができず、耐水性や持続性に乏しいという問題があった。また、塗料用途においては、水相で共重合させる技術も開発されてきた。(特許文献4)

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平7-309714号公報

【特許文献2】特開2007-320960号公報

【特許文献3】特開2014-40512号公報

【特許文献4】特開2001-19242号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、水相中においてカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に有するビニル系重合体エマルションを用いることで、エマルション粒子内の油相に高分子量のビニル系重合体を形成できる。これにより、化粧品用途での水相共重合による技術的課題を克服するだけでなく、使用感や仕上がりの滑らかさ、耐水性や摩擦耐性、耐皮脂性、化粧持続性、柔軟性、均一性 (integrity) に優れた、皮膜形成剤を提供することを課題とする。また、化粧品用途以外に、皮膜形成剤として、撥水効果 (耐水性)、撥油効果 (耐油性)、耐摩擦性、柔軟性、均一性 (integrity) が求められる皮膜の用途全般に用いることができる

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

次の成分

(A) 少なくとも1つのカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に有する少なくとも1つのビニルポリマー 100重量部

(B) 界面活性剤 0.1 ~ 30重量部

(X) 水

から少なくともなる化粧品組成物において、少なくとも成分(A)と成分(B)からなる乳化粒子が水相にあり、成分(A)の重量平均分子量が少なくとも80,000である化粧品組成物。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明の皮膜形成剤及びそれを用いる化粧品組成物は、ポリマー設計が容易であり、使用感や仕上がりの滑らかさ、耐水性、耐皮脂性、化粧持続性や摩擦耐性、柔軟性、均一性 (integrity)、毛髪付着性に優れる。また、特に、カルボシロキサンドリマーの配合量を容易に調整でき、また、乳化粒子径も細かく調整できエマルションの安定性が高い。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、[化粧品評価例2]にかかる(マスカラ処方における持続性(耐こすれ性)評価)皮膚模擬PMMAプレート上に皮膜形成剤(A)を配合したマスカラと比較のためにControl(皮膜形成剤(A)無配合のサンプル)を塗布し、上からフェルト素材をこすった後の写真である。

30

【図2】図2は、[化粧品評価例3]にかかる皮膚模擬PMMAプレート上に皮膜形成剤(A)を配合した口紅と比較のためにControl(皮膜形成剤(A)無配合のサンプル)を塗布し、上からフェルト素材をこすって色調Eの変化を観察することで持続性を評価した記録曲線である。(図2中の横軸はプローブで擦った回数、縦軸はEを示している)。

【発明を実施するための形態】

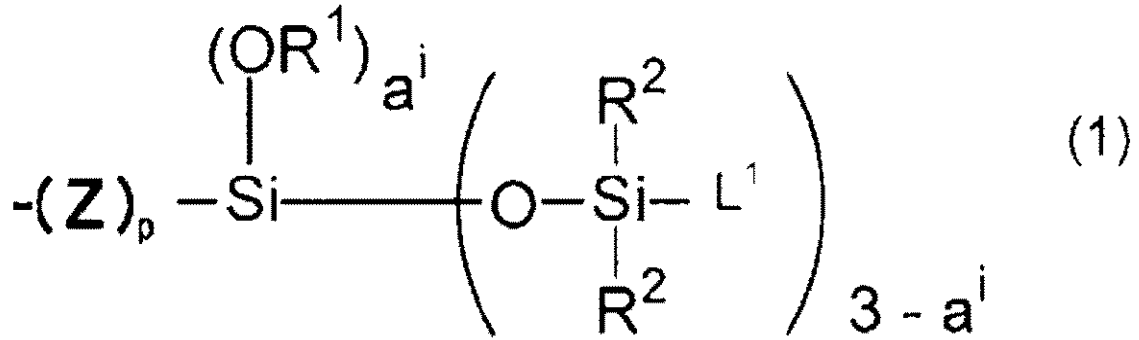
【0009】

本発明の成分(A)少なくとも1つのカルボシロキサンドリマー構造を側鎖に有する少なくとも1つのビニルポリマーは、カルボシロキサンドリマー構造として、成分(a1)不飽和単量体及び成分(a1)とは異なる成分(a2)不飽和単量体を共重合してなる。成分(a1)においては、次式(1)で表される不飽和単量体が好ましい。

40

(a1)下記式(1)：

【化1】



10

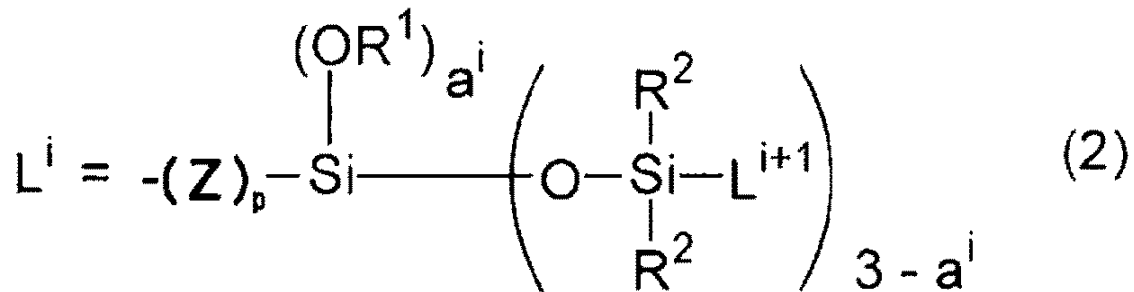
{ 式中、

Z は、2 価の有機基であり、

p は、0 又は 1 であり、

R¹ 及び R² は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であり、L¹ は、i = 1 とした場合の下記式 (2) で示されるシリルアルキル基

【化2】



20

(式中、

Z 及び p は、前記と同じであり、

R¹ 及び R² は、前記と同じであり、

i は、前記シリルアルキル基の総階層数を示す 1 ~ 10 の整数であり、

Lⁱ⁺¹ は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリアル基、アラルキル基及び前記シリルアルキル基からなる群から選択される基であり、但し、i = c (c は前記シリルアルキル基の階層を示す 1 ~ 10 の整数である) の場合は、Lⁱ⁺¹ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基であり、i < c の場合は前記シリルアルキル基であり、aⁱ は 0 ~ 3 の整数である) である } で示されるカルボシロキサンドリマー構造を有する不飽和単量体。

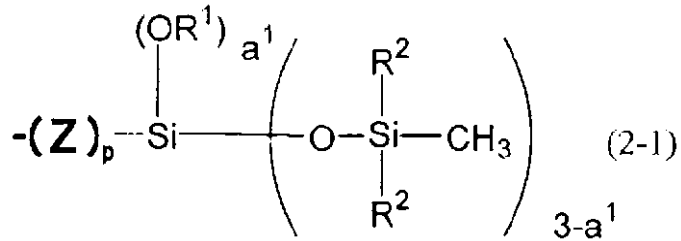
【0010】

なお、カルボシロキサンドリマー構造は、1つのケイ素原子から放射状に高度に枝分かれした化学構造であり、前記シリルアルキル基の総階層数を示す i は枝分かれの程度を示す。例えば、総階層数 i が 1 で、且つ、Lⁱ⁺¹ が例えばメチル基の場合、前記カルボシロキサンドリマー構造は以下の構造を意味する。

30

40

【化3】

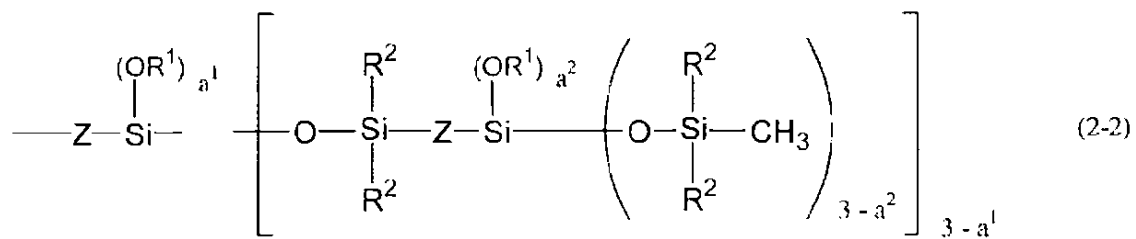
(式中、Z、p、R¹及びR²は前記と同じであり、a¹は0～3の整数である)

10

【0011】

同様に、階層iが2で、且つ、Lⁱ⁺¹が例えばメチル基の場合、前記カルボシロキサンデンドリマー構造は以下の構造(但し、p=1とする)を意味する。

【化4】



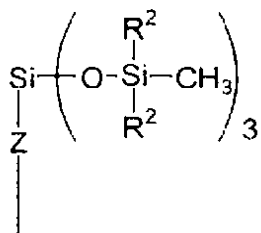
20

(式中、Z、R¹及びR²は前記と同じであり、a¹及びa²は0～3の整数である)

【0012】

前記カルボシロキサンデンドリマー構造としては、特に、以下のものが好ましい。

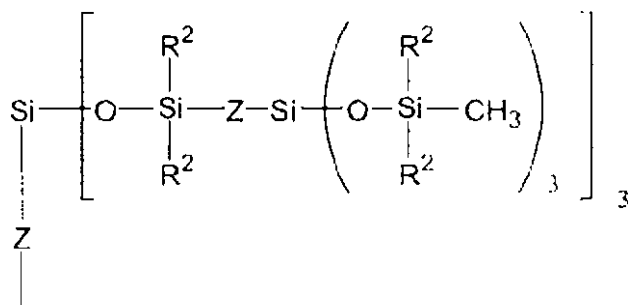
【化5】



30

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【化6】



40

(式中、Z及びR²は前記と同じである)

【0013】

前記(A)カルボシロキサンデンドリマー構造を構成する成分(a2)不飽和単量体は成分(a1)とは異なるラジカル重合性のビニル基を有するものであればよく、その種類等については特に限定されない。このようなビニル系単量体としては、一般にビニル系樹脂

50

と呼称されている有機樹脂の出発原料である単量体があり、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピルなどの低級アルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸グリシジル；(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸、シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の高級(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの低級脂肪酸ビニルエステル；酪酸ビニル、カプロン酸ビニル2-エチルヘキサノ酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の高級脂肪酸エステル；スチレン、ビニルトルエン、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン等の芳香族ビニル型単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメトキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有ビニル型単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル型単量体；トリフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル型単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル型単量体；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸含有ビニル型単量体、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のエーテル結合含有ビニル型単量体；(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、片末端に(メタ)アクリル基を含有した(分岐状あるいは、直鎖状)ポリジメチルシロキサン、片末端にスチリル基を含有するポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物；ブタジエン；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ)アクリロニトリル；フマル酸ジブチル；無水マレイン酸；ドデシル無水コハク酸；(メタ)アクリルグリシジリエーテル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸等のラジカル重合性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；スチレンスルホン酸のようなスルホン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体、およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのような(メタ)アクリル酸から誘導される4級アンモニウム塩、メタクリル酸ジエチルアミンエステルのような3級アミン基を有するアルコールのメタクリル酸エステル、およびそれらの4級アンモニウム塩が例示される。

【0014】

また、多官能ビニル系単量体も使用可能であり、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドの付加体のジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドの付加体のジオールのシ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジビニルエーテル等の(メタ)アクリロイル基含有単量体、両末端スチリル基封鎖ポリジメチルシロキサン

10

20

30

40

50

や両末端メタクリロキシプロピル封鎖ポリジメチルシロキサンなどの不飽和基含有シリコン化合物等が例示される。

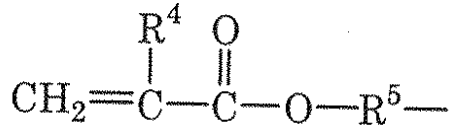
【0015】

さらにビニル系のラジカル重合性不飽和基と加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を使用することもできる。この場合は、皮膜強度が硬くなり、また、撥水持続性が向上するので好ましい。ここで、ラジカル重合性基としては、(メタ)クリロキシ基含有有機基、(メタ)アクリルアミド基含有有機基、スチリル基含有有機基または炭素原子数2~10のアルケニル基、ビニロキシ基やアリロキシ基などが挙げられる。

【0016】

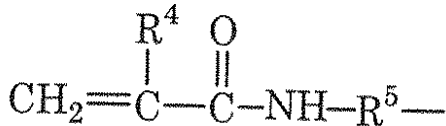
成分(a2)の不飽和単量体は、この中でも、特に、アクリル酸エステル系単量体またはメタクリル酸エステル系単量体が好ましく、その中でも特に好ましい不飽和単量体は、次の一般式で表される。

【化7】



(式中、R⁴は水素原子若しくはメチル基であり、R⁵は炭素原子数1~10のアルキレン基である。)、若しくは、

【化8】



(式中、R⁴及びR⁵は前記と同じである。)で示されるアクリル基若しくはメタクリル基含有有機基。

【0017】

本発明で用いられる dendrimer 構造を含有するビニル系重合体は、上記成分(a1)と成分(a2)を共重合してなり、その共重合時における重量割合は、(a1):(a2)=10:90~90:10が好ましく、20:80~85:15がより好ましく、更に30:70~60:40となる範囲であるのが好ましい。また、成分(a1)が全モノマー単位中の45重量%~60重量%となるのが好ましい。

【0018】

本発明で用いられる化粧料組成物の製造方法としては、次の(A)及び(B)成分：
(A) (a1)ラジカル重合可能な有機基を有するカルボシロキサン dendrimer 構造を有する不飽和単量体と、

(a2) (a1)成分とは異なる、ラジカル重合性のビニル基を有する単量体

(B) 界面活性剤

(ただし、成分(B)は、成分(A)100重量部に対して、0.1~30重量部となる関係をみたす範囲)を、水相にて共重合して得られる。この成分(A)と成分(B)の重量比は、好ましくは、成分(B)の重量が、成分(A)100重量部に対して、0.1~10重量部がである。

【0019】

カルボシロキサン dendrimer の重合については、例えば、特開平11-1530号公報、特開2000-63225号公報、特開2001-192424号公報、特開2014-40512号公報等に記載された製造方法に従い製造することができる。

【0020】

本発明の構成成分(A)は、前記成分(a1)と成分(a2)の混合物100重量部に対して、ラジカル重合開始剤を0.01~20重量部添加して、成分(B)を含む水性媒体中で乳化分散液(化粧料組成物)を調製し、これを乳化重合(共重合)することにより得

10

20

30

40

50

られ、水分散型のビニル系共重合体となる。これにより、水中油型化粧品及び油中水型化粧品においても、親水基をエマルション粒子における外周に有する。

【0021】

また、このとき、成分(a1)、成分(a2)、ラジカル重合開始剤を一緒に乳化分散してもよく、また、ラジカル重合開始剤を予め乳化分散してから添加してもよい。尚、ラジカル重合開始剤は、ビニルポリマーの乳化重合に通常用いられるラジカル重合開始剤であればよく、特に限定されない。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機系過酸化物；t-ブチルパーオキシマレイン酸，コハク酸パーオキシド，t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物のような水溶性過酸化物が例示される。油溶性のラジカル開始剤を使用する場合には、予め乳化してから他の成分と混合してもよい。ラジカル重合開始剤の配合量は、上記成分(a1)と成分(a2)の合計100重量部に対して0.01~20重量部の範囲であり、また、0.1~10重量部の範囲であることが好ましい。

10

【0022】

また、乳化分散液は、通常の乳化装置、例えばコロイドミルやホモジナイザーを用いて調製される。重合は、反応系を予め50~90に加熱して2~8時間程度行う。このとき、乳化分散液を滴下しながら重合してもよく、また、乳化分散液を一括して仕込んでから重合させてもよい。

【0023】

本発明で用いられる成分(A)のカルボシロキサン dendrimer 構造を有するビニル系重合体の数平均分子量は、化粧品組成物としての配合のしやすさから、好ましくは、3,000~50,000,000であり、さらに好ましくは、5,000~10,000,000である。また、皮膜形成剤の強さ及び性能と配合のしやすさの観点から、重量平均分子量は少なくとも80,000以上であり、より好ましくは、160,000以上、240,000以上、更に好ましくは500,000以上である。また、重量平均分子量の上限は、80,000,000以下でよく、好ましくは、40,000,000以下であり、更に好ましくは10,000,000、又は、8,000,000以下である。その性状は、常温で液状、ガム状、ペースト状、固体状などのいずれでも良いが、得られる化粧皮膜の持続性の観点から、固体状のものが好ましい。配合性の観点からは、溶媒によって希釈された溶液や分散液で用いることが好ましい。

20

30

【0024】

成分(A)は、1種以上を用いることができ、全組成中に0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%含有される。0.1重量%未満では、化粧直しがしにくく、30重量%を超えると塗布ムラができ、滑らかさに劣る傾向がある。

【0025】

<界面活性剤>

本願の発明を実施する上においては、その用途に応じて成分(B)界面活性剤が用いられる。特に、化粧品において乳化させるために用いる界面活性剤としては、主に、成分(B)イオン性界面活性剤(アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、半極性界面活性剤)及びノニオン性界面活性剤が用いられる。界面活性剤の1種類又は2種類以上組み合わせ用いることもできる。また、この成分(B)に、ラジカル重合基を有す反応性界面活性剤を用いることもできる。また、皮膚化粧品においては、アニオン性界面活性剤及び/又はノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。また、毛髪化粧品においては、カチオン性界面活性剤及び/又はノニオン性界面活性剤を用いることができる。

40

【0026】

アニオン性界面活性剤として、飽和または不飽和脂肪酸塩(例えば、ラウリン酸ナトリウム，ステアリン酸ナトリウム，オレイン酸ナトリウム，リノレン酸ナトリウム等)，アルキル硫酸塩，アルキルベンゼンスルホン酸(例えば、ヘキシルベンゼンスルホン酸，トクチルベンゼンスルホン酸，ドデシルベンゼンスルホン酸等)およびその塩，ポリオキシア

50

ルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルカンスルホン酸塩、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、アルキルスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、アシルグルタミン酸塩、
 - アシルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアシルスルホン酸塩、
 - オレフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルまたはアルケニルリン酸塩、アルキルアミドリリン酸塩、アルキロイルアルキルタウリン塩、N - アシルアミノ酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アミドエーテルカルボン酸塩、
 - スルホ脂肪酸エステル塩、アラニン誘導体、グリシン誘導体、アルギニン誘導体、アルキルスルホ酢酸塩が例示される。

10

【0027】

皮膚刺激性の低さより、燐酸又はカルボン酸又はアミノ酸からなるアニオン性界面活性剤が好ましく、アルキルエーテルカルボン酸塩、不飽和脂肪酸塩（例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、リノレン酸ナトリウム等）、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、アシルグルタミン酸塩、アルキルまたはアルケニルリン酸塩、アルキルアミドリリン酸塩、アルキロイルアルキルタウリン塩、N - アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アミドエーテルカルボン酸塩、アラニン誘導体、グリシン誘導体、アルギニン誘導体、アルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アルキル燐酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル燐酸塩、N - アシルアミノ酸塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩、さらにはアンモニウム塩が挙げられる。更に、好ましくは、燐酸からなるアニオン性界面活性剤が好ましい。

20

【0028】

アニオン性界面活性剤の親水基の対イオンが Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ であることが好ましい。

30

【0029】

また、アニオン性界面活性剤は炭素数が 6 ~ 22 であるものが好ましく、更に好ましくは、8 ~ 18 である。この炭素数がこの上限又は下限を超えると、化粧品組成物とした際に、皮膜形成能が不十分であったり、また、他の化粧品組成物としての配合性に課題が生じたりする場合がある。この好適なアニオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルリン酸ナトリウムやラウレス - 1 リン酸があげられる。

【0030】

ノニオン性界面活性剤の例として、ポリオキシアルキレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸ジエステル類、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステル類、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンフェニルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルピタンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンソルピタン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンソルピット脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル類、ポリグリセリンアルキルエーテル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸エステル類、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド類、ポリオキシアルキレン脂肪酸ビスフェニルエーテル類、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレン変性シ

40

50

リコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、糖変性シリコーン、フッ素系界面活性剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテルが例示される。特に、ポリオキシアルキレン変性シリコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、糖アルコール変性シリコーンは、アルキル分岐、直鎖シリコーン分岐、シロキサンデンドリマー分岐等が親水基と同時に必要に応じ施されているものを好適に用いることができる。

【0031】

本発明において、ノニオン性界面活性剤のHLB値の測定方法は、「ハンドブック - 化粧品・製剤原料 - 改定版」、日光ケミカルズ株式会社、昭和52年2月1日改訂版発行、854 - 855頁に記載の乳化法によるHLB値の実測に準拠したものを意味する。そもそもHLB値とは、界面活性剤を構成している親水基と、疎水基との強さのバランスを示す値であり、一般に、1～8が疎水性であり、8超10未満が親水性と疎水性との中間の性質であり、10以上が親水性を示すが、界面活性剤の構造により異なる場合もある。前記(B)ノニオン性界面活性剤成分のHLB値を求める具体的な方法としては、乳化剤の標準物質としてモノステアリン酸ソルビタン(NIKKOL SS-10、HLB4.7)とを組み合わせ、これらの2種の乳化剤の全量は一定にし、割合のみを変えて被乳化物である流動パラフィン(HLB10.1)を乳化し、一昼夜放置後、クリーミング量、白濁度、下層の水分離などから安定性のあるところの最適な乳化剤の割合を求め、前記(B)成分のHLB値を下記式(1)により算出する。

$$y = (x \times \text{使用量(質量\%)} + z \times \text{使用量(質量\%)}) / 100 \cdots \text{式(1)}$$

ここで、式(1)において、「x」は、前記(B)成分のHLB値を示し、「y」は、流動パラフィンのHLB値を示し、「z」は、モノステアリン酸ソルビタン(NIKKOL SS-10)のHLB値を示す。

なお、前記流動パラフィンのHLB値は、モノステアリン酸ソルビタン(NIKKOL SS-10、HLB4.7)と、モノステアリン酸POEソルビタン(NIKKOL TS-10、HLB14.9)との組合せにより、同様の方法で求めることができる。

この測定法はポリグリセリン脂肪酸エステルにも応用できる。

この他のHLB値の算出方法との差を明確にするために、上記方法で算出されたHLB値をHLB(NIKKOL)と記載する。

【0032】

ポリオキシエチレンアルキルエーテルにおいては、曇点が90以上かつ(疎水基部の炭素数は16以上または分子量1000以上)かつHLB(NIKKOL)が16以上を満たさない場合、成分(a1)および成分(a2)を乳化することは可能であっても、重合に必要な温度に達する前にエマルジョン破壊が生じ重合に至らない、もしくは重合中にエマルジョン破壊を生じる。この好適なノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンセチルエーテルEO20(エチレンオキサイド20モル付加物)、ポリオキシエチレンステアリルエーテルEO20(エチレンオキサイド20モル付加物)、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルEO30(エチレンオキサイド30モル付加物)などがあげられる。

【0033】

ポリグリセリン脂肪酸エステルにおいて、グリセリンの繰り返し単位は6以上かつHLB(NIKKOL)が12以上を満たさない場合、成分(a1)および成分(a2)の乳化が困難であり、安定なエマルジョンを得る事ができない。この好適なノニオン性界面活性剤の具体例としては、モノラウリン酸ポリグリセリル(ポリグリセリル-6ラウレート、ポリグリセリル-10ラウレート)、モノステアリン酸ポリグリセリル(ポリグリセリル-10ステアレート)などがあげられる。

【0034】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ス

10

20

30

40

50

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、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化牛脂アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジ(POE)オレイルメチルアンモニウム(2EO)、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルベンザルコニウム、塩化アルキルジメチルベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ラノリン誘導四級アンモニウム塩、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、塩化ベヘニン酸アミドプロピルジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、塩化ステアロイルコラミノホルミルメチルピリジニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化トール油アルキルベンジルヒドロキシエチルイミダゾリニウム、ベンジルアンモニウム塩が例示される。

10

【0035】

両性界面活性剤の具体例としては、例えば、N-アシルアミドプロピル-N,N-ジメチルアンモニオベタイン類、N-アシルアミドプロピル-N,N-ジメチル-N'-ヒドロキシプロピルアンモニオベタイン類等が例示される両性界面活性剤としてイミダゾリン型、アミドベタイン型、アルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、アルキルスルホベタイン型、カルボベタイン型、ホスホベタイン型、アミノカルボン酸型、アミドアミノ酸型両性界面活性剤が例示される。具体的には、2-ウンデシル-N,N,N-(ヒドロキシエチルカルボキシメチル)-2-イミダゾリナトリウム、2-ココイル-2-イミタゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等のイミダゾリン型両性界面活性剤；ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチルベタイン等のアルキルベタイン型両性界面活性剤；ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パーム核油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、牛脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、硬化牛脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パルミチン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、オレイン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアミドベタイン型両性界面活性剤；ヒドロキシホスホベタイン等のホスホベタイン型両性界面活性剤；N-ラウロイル-N'-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-オレオイル-N'-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-ココイル-N'-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-ラウロイル-N'-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンカリウム、N-オレオイル-N'-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-オレオイル-N-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-ココイル-N-ヒドロキシエチル-N'-カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N-ラウロイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N-オレオイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N-ココイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N-ラウロイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウム、N-オレオイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウム、N-ココイル-N-ヒドロキシエチル-N'、N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウム等のアミドアミノ酸型両性界面活性剤が例示される。また、重量平均分子量が100以上が好ましい。

20

30

40

【0036】

半極性界面活性剤としては、アルキルアミノオキサイド型界面活性剤、アルキルアミノ

50

キサイド、アルキルアミドアミノキサイド、アルキルヒドロキシアミノキサイド等が例示され、炭素数10～18のアルキルジメチルアミノキサイド、炭素数8～18のアルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノキサイド等が好ましく用いられる。

【0037】

反応性アニオン性界面活性剤としては、ラジカル重合基を有し、その親水基はカルボン酸塩であり、皮膚刺激性の面から、硫酸基を有さず、対イオンが Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ である反応性界面活性剤が好ましい。またそのラジカル重合基の種類としては、直鎖型でも分岐構造でも良く、アルケニル基や(メタ)アクリル基などであり、それらを有する反応性アニオン性界面活性剤が好ましい。また上記親水基以外にエチレンオキサイドなどのノニオン性親水基が結合されていても良い。

10

【0038】

反応性ノニオン性界面活性剤を用いる場合、直鎖または分岐構造を持つアルケニル基や(メタ)アクリル基などのラジカル重合基を有し、親水基部はエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドまたはブチレンオキサイドからなり、エチレンオキサイドだけでもよく、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドまたはブチレンオキサイドを併用しても良いが、その曇点は70以上が好ましく、80以上であればより好ましく、100以上であればさらに好ましい。曇点が70未満ではノニオン性界面活性剤の乳化能力が損なわれ、ラジカル重合時のモノマーを乳化したエマルションの安定性に問題が生じ、均一なエマルションを得られなくなる。

【0039】

成分(B)界面活性の使用量の使用量は、成分(A)100重量部に対し、0.1～30重量部が好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。30重量部を超えると成分(A)の性能が不十分となる場合がある。また、0.1重量部未満では成分(A)を安定的に乳化することができなくなる。

20

【0040】

両性界面活性剤、半極性界面活性剤、反応性界面活性剤、高分子乳化剤も含む場合、成分(A)100重量部に対し、それらの配合量は、0.1～30重量部が好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。30重量部を超えると成分(A)の性能が不十分となる場合がある。また、0.1重量部未満では成分(A)を安定的に乳化することができなくなる。

30

【0041】

用いられる高分子乳化剤の重量平均分子量は、4万～300万であることが好ましく、30万～275万、更に200万～250万がより好ましい。具体的には、アニオン性ポリマーとしては、例えば、糖骨格を有するものとして、ステアロキシPGヒドロキシエチルセルローススルホン酸 Na (INCI:SODIUM STEAROXY PG-HYDROXYETHYLCELLULOSE SULFONATE)(ボイズ310(花王社))、この他、キサンタンガム、カラギーナン、ローカストビーンガム等の市販品が挙げられる。また、アクリル酸及び/又はメタクリル酸の重合体として、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル共重合体(INCI:ACRYLATES/STEARETH-20 METHACRYLATE COPOLYMER)、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(25)ラウリルエーテル共重合体(INCI:ACRYLATES/LAURETH-25 METHACRYLATE COPOLYMER)、アクリル酸アルキル・メタクリル酸アルキル・ポリオキシエチレン(25)ベヘニルエーテル共重合体(INCI:ACRYLATES/BEHENETH-25 METHACRYLATE COPOLYMER)、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体(INCI:ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER)、アクリル酸・ネオデカン酸ビニル共重合体(INCI:ACRYLATES/VINYLN EODECANOATE CROSSPOLYMER)、(アクリル酸アルキル・オクチルアクリルアミド)コポリマー(INCI:ACRYLATES/OCTYLACRYLA

40

50

MIDE COPOLYMER)、(アクリレート/イタコン酸ステアレス-20)コポリマー(INCI:ACRYLATES/STEARETH-20 ITACONATE COPOLYMER)、(アクリレート/イタコン酸セテス-20)コポリマー(INCI:ACRYLATES/CETETH-20 ITACONATE COPOLYMER)、(アクリレート/アミノアクリレート/C10-30アクリルPEG-20イタコン酸)コポリマー(INCI:ACRYLATES/AMINOACRYLATES/C10-30ALKYL PEG-20 ITACONATE COPOLYMER)等が挙げられる。

【0042】

これらの重合体としては、アキュリン88、アキュリン22、アキュリン28、アキュリン38(以上、ローム・アンド・ハース・ジャパン社)、カーボポールETD2020、カーボポールUltrez 21、カーボポールUltrez 20、PEMULENTR-1、PEMULENTR-2(以上、Lubrizol Advanced Materials社)、STRUCTURE 2001、STRUCTURE 3001、STRUCTURE PLUS、DERMACRYL 79(以上、日本エヌエスシー社)等の市販品を使用することができる。

10

【0043】

非イオン性ポリマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルグアーガム、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらの重量平均分子量は、4万~300万であることが好ましく、30万~275万、更に200万~250万がより好ましい。

20

【0044】

これらの非イオン性ポリマーとしては、アルコックスシリーズ(明成化学工業社、ポリエチレングリコール):アルコックスE30(重量平均分子量30万~50万)、アルコックスE-45(重量平均分子量60万~80万)、アルコックスE-60(重量平均分子量100万~120万)、アルコックスE-75(重量平均分子量200万~250万)、アルコックスE-100(重量平均分子量250万~300万);メトローズシリーズ(信越化学工業社、ヒドロキシプロピルメチルセルロース):メトローズ60SH-10000(重量平均分子量38万);ジャガーHPシリーズ(ローディア社、ヒドロキシプロピルグアーガム)、ジャガーHP8、HP105、HP-120(何れも重量平均分子量220万)等の市販品を使用することができる。

30

【0045】

両性ポリマーとしては、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸とアクリルアミドのコポリマー(商品名:マーコートプラス3330、同3331;オンデオナルコ製)、マーコートS(重量平均分子量:26万、カチオン電荷密度:4.22meq/g、DMDAAC:AM=50:50)等が挙げられる。

【0046】

成分(B)の重量平均分子量としては、皮膜の耐水性やエマルジョン粒子の安定性に優れる観点から、好ましくは250~6000、より好ましくは500~3000である。

【0047】

本発明の化粧料組成物を作成する過程において、まず、成分(A)について、成分(B)を用いて乳化させることで、少なくとも成分(A)及び(B)を含有するエマルジョン形態の化粧料組成物を得る。この化粧料組成物における乳化後の成分(A)の体積平均粒子径(レーザー回折散乱法等で測定される)は500nm以下が好ましく、更に、300nm以下が好ましい。また、成分(A)は成分(B)により乳化された後、乳化粒子内の油相の50重量%以上となるが、好ましくは70重量%以上となることが好ましい。この得られた化粧料組成物は、化粧料原料組成物及び水中油型化粧料用組成物及び油中水型化粧料用組成物として用いることができる。さらに、他の成分と共に化粧料の原料組成物として、用いることが可能であるが、水中油型化粧料において特に本発明の化粧料組成物としての特性を発揮する。

40

50

【0048】

成分(X)水は、一般に化粧品、医薬部外品、医薬品に用いられているものであれば、特には限定されない。例えば、蒸留水やイオン交換水などの精製水、生理食塩水、リン酸緩衝水溶液等を用いることができる。また、組成物中の成分(X)の化粧料組成物中の含有量は成分(A)100重量部に対して、エマルション形成の観点から少なくとも50部、70部、又は100部、より好ましくは、200部あるのが好ましい。また、その上限としては、同様の理由で、2000部、1500部、又は1200部、好ましくは、1000部、更に好ましくは、900部である。

【0049】

皮膜形成剤を含有する本発明の組成物は化粧料組成物として用いられることが好ましく、それらを用いた化粧料に用いられることが好ましい。また、化粧料においては、皮膚化粧料及び/又は毛髪化粧料に用いられることができる。

10

【0050】

本発明で用いる成分(C)化粧料的に許容可能な媒体には、成分(c1)~(c4)又はこれらに限らず、揮発性又は非揮発性で、炭素ベース、炭化水素ベース、フルオロ及び/又はシリコン油、及び/又は鉱物性、動物性、植物性又は合成由来の溶媒；室温で固体状の脂肪物質、特にロウ、ペースト状脂肪物質及びガム類；水；親水性の有機溶媒；染料；ポリマー；ビタミン類、増粘剤、ゲル化剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン封鎖剤、香料、酸性化又は塩基性化剤、防腐剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、酸化防止剤、抜毛防止剤、抗フケ剤、噴霧剤、セラミド類、皮膜形成補助剤、又はそれらの混合物から選択される、少なくとも一の成分を含有しているものがある。

20

【0051】

本発明の化粧料組成物は、界面活性剤にアニオン性系面活性剤を用いた場合、エマルション時の安定性の観点より、イオン価の低い塩と相性がよい。また、イオン価が2価又はそれ以上の塩を用いる場合には、その塩を含む相を混合して油相と水相をエマルション化した後に、本発明の化粧料組成物を混合することが望ましい。

【0052】

<(c1)：紫外線吸収剤>

本発明で用いる成分(c1)には、油溶性紫外線吸収剤と水溶性紫外線吸収剤がある。油溶性紫外線吸収剤には、例えば、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(ユビナルMC80；BASF製)、2,4,6-トリリス[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(ユビナルT150；BASF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；DSMニュートリション ジャパン製)、オクトクリレン(パラソール340；DSMニュートリションジャパン製)、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(ユビナルAp1us；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(チノソープS；BASF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(チノソープM；BASF製)がある。

30

40

【0053】

また、水溶性紫外線吸収剤には、例えばフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、3,4,5-トリメトキシ桂皮酸 N-2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアミ、4-メトキシ桂皮酸 N-2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアミド、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルフォキソニウムベンゾフェノンナトリウムがある。

このような紫外線吸収剤の1種又は2種以上組み合わせることが紫外線吸収効果の点から好ましい。また、紫外線吸収剤の含有量は、化粧料における全組成中の0.1~30重量%の範囲にあり、0.5~25重量%の範囲にあるのが良く、更に1~20重量%の範囲が良い。

【0054】

50

< (c2) : 無機粉体 >

本発明で用いる成分(c2)無機粉体には、顔料や紫外線防御剤がある。顔料には、着色顔料や体質顔料があり、着色顔料としては、顔料級酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化鉄、カーボンブラックがある。体質顔料には、タルク、マイカ、セリサイトなどがある。それらの粒子径は、特に限られないが、化粧品中のエマルション粒子より小さい粒子径であることが好ましい。

また、紫外線防御剤は、粒子径は0.3 μm未満であり、疎水化処理した酸化亜鉛及び/又は疎水化処理した酸化チタンがある。この粒子径とは、エタノール等の有機溶剤を溶媒とし、レーザー回折式粒度分布測定器を用いて測定された体積基準平均粒径をいう。

これらは、化粧品自体に色合いを追加するために用いられたり、また、紫外線を反射させるために用いられりする。

成分(c2)はこのから1種以上を用いることができ、化粧品における全組成中0.1~25重量%、好ましくは2.0~10重量%含有される。0.1重量%未満では、仕上がりが滑らかではなく、30重量%を超えると、使用感が悪くなる。

【0055】

本発明の化粧品は、前記以外に、通常の化粧品に用いられる粉体を含有することができ、球状、板状、針状等の形状；煙霧状、微粒子、顔料級等の粒子径；多孔質、無孔質等の粒子構造など、特に限定されずに使用することができる。

【0056】

粉体自体が疎水性である粉体としては、例えば、ナイロンパウダー、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体パウダー、塩化ビニリデン-メタクリル酸共重合体パウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、オルガノポリシロキサンエラストマーパウダー、ポリメチルシルセスキオキサンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、ウレタンパウダー、ウールパウダー、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、N-アシルリジン、有機変性粘土鉱物、チッ化ホウ素、有機タール系顔料等が挙げられる。

【0057】

粉体自体が疎水性でないものとしては、例えば、酸化チタン、コンジョウ、群青、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、カオリン、硫酸バリウム、ベントナイト、スメクタイト、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、酸化鉄コーティング雲母、酸化鉄コーティング雲母チタン、微粒子酸化チタン被覆雲母チタン、微粒子酸化亜鉛被覆雲母チタン、ベンガラ被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母チタン、酸化チタン含有ガラスフレーク、酸化亜鉛含有二酸化珪素等の複合粉体等が挙げられる。

【0058】

粉体自体が疎水性でないものを疎水化処理するには、公知の疎水化処理剤及び公知の疎水化処理方法を用いれば良く、例えば、フッ素化合物、シリコーン系化合物、金属石鹼、油剤等の表面処理剤を用いる、乾式処理、湿式処理等を行えばよい。この他にも、シラン系処理剤により表面疎水化処理方法もある。表面処理剤の具体例としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルアルコキシシランなどのフッ素系化合物、メチルヒドロジェンポリシロキサン、環状シリコーン、片末端又は両末端トリアルコキシ基変性オルガノポリシロキサンなどのシリコーン系化合物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛などの金属石鹼、ラウロイルリジンなどのアミノ酸系化合物が挙げられる。また、これら以外にも、使用されるシラン系処理剤は上記無機微粉体と反応してその表面を疎水化するものであればよく、上記無機微粉体表面にトリメチルシリル基、ジメチルシリル基、モノメチルシリル基を付与し得るものが好ましい。トリメチルシリル基を付与し得るシラン系処理剤としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシランが例示され、ジメチルシリル基を付与し得るシラン系処理剤としては、ジメチルジクロロ

10

20

30

40

50

シラン、ジメチルジメトキシシラン、ポリジメチルシラザンが例示され、モノメチルシリル基を付与し得るシラン系処理剤としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルシラン、パーフルオロアルキルシランが例示される。この他にも、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 ビニルトリアセトキシシラン、
 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランのような有機官能性基を有するシランカップリング剤が使用できる。また、シラン系処理以外にも、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理、シリコーンレジン処理、シリコーンガム処理、アクリルシリコーン処理、フッ素化シリコーン処理等のオルガノシロキサン処理、ステアリン酸亜鉛処理等の金属石鹸処理、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩、パーフルオロポリエーテル処理等のフッ素化合物処理、N-ラウロイル-L-リジン処理等のアミノ酸処理、スクワラン処理等の油剤処理、アクリル酸アルキル処理等のアクリル処理等が挙げられ、これらの1種以上を組み合わせる使用することが可能である。尚、表面処理量に制限は無いが、もとの粉体に対して0.5~20重量%が好ましく、2~8重量%がより好ましい。

10

【0059】

<(c3):親水性増粘剤>

本発明の化粧品にあつては、前記組成上の必須成分(A)及び(B)に加えて、成分(c3)親水性増粘剤を更に配合することにより安定性が一層向上する。本発明で使用される親水性増粘剤は、化粧品に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、天然の水溶性高分子、半合成の水溶性高分子、合成の水溶性高分子、無機の水溶性高分子等が挙げられる。

20

【0060】

具体的には、天然の水溶性高分子としては、例えばアラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインシード(マルメロ)、アルゲコロイド(カツウエキス)、デンプン(コメ、トウモロコシ、パレイショ、コムギ)、グリチルリチン酸等の植物系高分子；キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等の微生物系高分子；コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子等が挙げられる。

【0061】

半合成の水溶性高分子としては、例えばカルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子；メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、結晶セルロース、セルロース末等のセルロース系高分子；アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子等が挙げられる。

30

【0062】

合成の水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー(カルボマー)等のビニル系高分子；ポリエチレングリコール(分子量1500、4000、6000)等のポリオキシエチレン系高分子；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体共重合系高分子；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体(商品名「ベミュレンTR-1」)等のアクリル系高分子；ポリエチレンイミン、カチオンポリマー等が挙げられる。無機の水溶性高分子としては、例えばベントナイト、ケイ酸AlMg(商品名「ビーガム」)、ラボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等が挙げられる。

40

【0063】

特に、4-メトキシサリチル酸塩といった経時的に不安定化しやすい塩型の美白薬剤を配合する場合には、キサンタンガム、架橋型N,N-ジメチルアクリルアミド-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共重合体、カルボキシビニルポリマ

50

ーから選択される1種又は2種以上の親水性増粘剤を配合することにより安定性が格段に向上する。

【0064】

アクリル酸系ポリマーとしては、メタアクリル酸、アクリル酸、メタアクリレート、アクリレート、メタアクリルアミド、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（PEMULEN TR-1、TR-2；ルーブリゾール社）、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）
10、（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。これらから選ばれるアクリル酸系ポリマーの1種又は2種以上を使用することができる。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。

【0065】

本発明の化粧品における親水性増粘剤の配合量は、化粧品における全組成中0.1～5重量%とするのが好ましく、より好ましくは0.3～1.5重量%、さらに好ましくは0.5～1重量%である。配合量が0.1重量%未満であると添加による安定化効果が得られない場合があり、5重量%を越えて配合すると、べたついたり塗布時に重い感触となる場合がある。

【0066】

<(c4)：ポリエーテル変性シリコーン>

本発明で用いることができる任意成分(c4)のポリエーテル変性シリコーンは、その化粧品または化粧品組成物中における機能に応じて、前記のノニオン系界面活性剤と一部重複してもよい成分であり、ジメチルポリシロキサンにポリオキシアルキレン基、好ましくはポリオキシエチレン基またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)が結合したもので、種々の結合位置、HLB、粘度を有するものが知られている。結合位置としては、シリコーン鎖の側鎖、片末端、両末端のものが知られている。また、主鎖にシリコーン鎖とポリオキシアルキレン鎖がブロック状に結合したのも知られている。本発明においてはいずれの結合位置のものも用いられるが、側鎖タイプまたはブロックタイプのものが好ましい。

【0067】

ポリエーテル変性シリコーンのHLB値は、Griffin法により規定されるものであり、1～6、特に2～5のものが好ましい。粘度としては25において、20～100、000mm²/sのものが好ましく、50～50、000mm²/sのものがより好ましい。ここで、粘度はB型粘度計にて、No.3ローター、12rpm(1,000mm²/s以上10,000mm²/s未満)の条件にて、1分間測定したときの粘度値(mPa·s)をそのまま動粘度(mm²/s)と読みかえる。

【0068】

かかる成分(c4)ポリエーテル変性シリコーンの具体例としては、シリコーンKF-6015(HLB4.5、粘度150mm²/s)、KF-6017(HLB4.5、粘度600mm²/s、信越化学工業社)、KF-6019(HLB4.5、粘度850mm²/s、信越化学工業社)、KF-6028(HLB4、粘度900mm²/s、信越化学工業社)、SH-3772M(HLB6、粘度1050mm²/s、東レダウコーニング)、SH-3775M(HLB5、粘度1600mm²/s、東レ・ダウコーニング社
50

)、FZ-2233 (HLB2、粘度5000mm²/s)等が挙げられる。

【0069】

これらのポリエーテル変性シリコーンは1種以上用いることができ、全組成中に0.1~6重量%、好ましくは0.3~2.4重量%含有される。0.1重量%未満では、十分な化粧直し易さが得られず、6重量%を超えると、持続性が低下する傾向がある。

【0070】

成分(A)と成分(c4)の重量割合は、(A)/(c4)=1.2~30、1.4~25がより好ましく、更に2.3~12.5であるのが好ましい。この重量割合が1.2未満では、化粧直しがしにくく、30を超えると、塗布ムラができ、滑らかな仕上がりが得られない。

10

【0071】

<油剤>

また、本化粧料に含まれる油剤としては、極性油、非極性油、揮発性油などがある。たとえば、極性油は、25で液状のものである。ここで、液状とは流動性を有するもので、クリーム状やペースト状のものも含まれる。

極性油としては、通常の化粧料に用いられるものであれば特に制限されないが、溶解度パラメーター(SP値)が19以上、特に19~23のものが好ましい。非極性油としては、溶解度パラメーター(SP値)が19未満、特に12~16のものが好ましい。

【0072】

ここで、極性油のSP値とは、溶解度パラメーターであって、液体の分子凝集エネルギーEと分子容Vから $= (E/V)^{1/2} (J/cm^3)$ で与えられる物質定数である。SP値は、各種方法で求められるが、本発明においては、Fedorsの方法に従い(J. BRANDRUP著「POLYMER HANDBOOK 4th」JHON WILEY & SONS, INC 1999年発行)、VII685~686項に示されるパラメーターを用いて求めたものである。

20

【0073】

具体的には、例えば、イソノナン酸イソトリデシル(16.5)、リンゴ酸ジイソステアリル(17.9)、ミリスチン酸イソステアリル(16.9)、トリイソステアリン(17.1)、リン酸トリスエトキシジグリコール(18.1)、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール(18.2)、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル(18.6)、ジイソステアリン酸ジグリセリル(18.7)、モノイソステアリン酸モノミリスチン酸グリセリル(19.1)、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(19.2)、dl-トコフェロール(19.4)、メチルフェニルポリシロキサン(20.0)、クエン酸アセチルトリブチル(20.1)、イソステアリン酸ポリグリセリル-2(21.7)等が挙げられる。

30

【0074】

これらの油剤は1種以上用いることができ、化粧料における全組成中に0.1~30重量%、好ましくは0.5~10重量%含有される。0.1重量%未満では、十分な効果が得られず、30重量%を超えると、化粧直しがしにくい。

【0075】

<親水性微粒子>

本発明の化粧料において任意に使用される親水性の微粒子は1つまたは複数の材料で処理され、親水性物質で表面被覆されていてもよい。親水処理材料の例には、親水性ポリマー、セルロース、寒天、デオキシリボ核酸、レシチン、界面活性剤、ポリアクリル酸、シリカ、アルミナ、またはジルコニアなどの無機物質があり、好ましくは、複数のプロセス又は処理を経て微粒子に親水性を付与させるために使用されています。親水性の微粒子は、任意の形状(球状、棒状、針状、板状、不定形状、薄片状、紡錘状等の形状)と、任意の状態(スモッグ、微粒子、色素など)を取ることができ、どのような粒子構造(多孔性または非多孔性)も取る事ができます。親水性の微粒子が、無機粉末または有機粉末、界面活性剤金属塩微粒子、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料であってもよい。親水性微粒

40

50

子としては、シリカ水和物、酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化セリウム、二酸化ジルコニウム、アルミニウム水酸化物、メタリン酸ナトリウム、またはセルロースがあります。好ましくは、酸化亜鉛または二酸化チタンまたは酸化セリウムが使用されます。このような親水性微粒子は日光遮断効果又は反射効果を有し、UVから肌を守ることができます。エマルジョン中における親水性微粒子の含有量は0.10～70重量%、好ましくは、0.20～50重量%、更に好ましくは0.30～30重量%である。

【0076】

親水性微粒子の例としては、コスメサーブWP-40W（大日本化成株式会社）、FINEX-50W（堺化学工業株式会社）、FINEX-30W（堺化学工業株式会社）、ST-455WS（チタン工業株式会社）、ST-495M（チタン工業株式会社）、TTO-S-1（石原産業株式会社）、TTO-S-3（石原産業株式会社）、TTO-V-3（石原産業株式会社）、MT-150W（テイカ株式会社）、MT-100AQ（テイカ株式会社）、MT-100WP（テイカ株式会社）がある。

10

【0077】

本発明の化粧品は、前記成分以外に、通常化粧品に用いられる成分、例えば、前記以外の油性物質、界面活性剤、顔料、水溶性高分子、酸化防止剤、香料、色素、防腐剤、紫外線吸収剤、増粘剤、pH調整剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤、保湿剤、清涼剤等を、本発明の目的、効果を損なわない質的、量的範囲内で含有することができる。また、化粧料の種類およびその製剤の形態も特に限定されるものではなく、スキンケア製品、制汗剤製品、脱臭剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品などの皮膚用化粧品、睫毛化粧品製品、毛髪用洗浄剤製品、整髪料製品、毛髪用着色料製品、養毛料製品、ヘアリンス製品、ヘアコンディショナー製品、ヘアトリートメント製品等の頭髪用化粧品；浴用化粧品等の毛髪化粧品製品であってよい。

20

【0078】

外用剤は人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであり、例えば、医薬有効成分を配合して各種疾患の治療に使用することができる。化粧品も人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであるが、美容目的で使用されるものである。「外用剤」という用途であっても、実態的には化粧品と同じ用法や用量で使われることもある。そのため、本願における化粧品においては、そのような外用剤も化粧品として含むものとして記載している。その一例としては、制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤、毛髪洗浄剤、毛髪外用剤などがある。その外用剤の薬剤としての用途を例示すると、発毛剤、育毛剤、鎮痛剤、殺菌剤、抗炎症剤、清涼剤、皮膚老化防止剤が例示されるが、これらに限定されない。

30

【0079】

本発明に係る制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤又は皮膚化粧品は、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン含有しており、その形態は特に限定されないが、溶液状、乳液状、クリーム状、固形状、半固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、油中水型或いは水中油型の乳化組成物（エマルジョン組成物）のいずれであってもよい。具体的には、本発明に係る皮膚外用剤又は皮膚化粧品等として、化粧水、乳液、クリーム、日焼け止め乳液、日焼け止めクリーム、ハンドクリーム、クレンジング、マッサージ料、洗浄剤、制汗剤、脱臭剤等の基礎化粧品；ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、口紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、ネイルエナメル等のメーキャップ化粧品等が例示される。

40

【0080】

（皺ぼかし効果）

本発明にかかる化粧品組成物を皺伸ばし効果を得るために、皮膚化粧品・皮膚外用剤に用いることが可能である。皮膚の上に形成させた皮膚のストレッチ効果により肌の凹凸を目立たなくさせることができるため、アイクリームや口元用など、しわ化粧品には有用である。

【0081】

また、本発明は皮膜形成剤として、化粧品組成物や化粧品以外にも用いることができる。

50

すなわち、皮膜に撥水効果や撥油効果や均一性 (integrity) や強度やこすれ体制が求められるような用途であれば分野に限らず用いることができる。特に、塗料組成物や繊維への撥水効果付与剤や無機材料・有機材料の処理剤などにも用いることが可能である。また、本発明の皮膜形成剤は水性環境下において用いることができるため、非常に取り扱いも容易である。

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例と比較例によって詳しく説明するが、これらの実施例は特許請求の範囲に記載の本発明を限定するものではない。実施例中、粘度は25における測定値であり、配合量を表す部は重量部を意味し、含有量を表す%は重量%を意味する。

10

【0083】

<実施例1>

(モノマー乳化)

ビーカー1にラウリル硫酸ナトリウム：0.53重量部を測り取り、イオン交換水：51.72重量部を加えて攪拌し水溶液とした。ビーカー2にメタクリル酸メチル：10.09重量部、アクリル酸ブチル：3.18重量部および一般式(1)で示されるカルボシロキサンドリマー：13.23重量部を添加し均一にした。ビーカー2の混合物をビーカー1に添加し数分攪拌した後、ホモジナイザーを用いて圧力400~500Kg/cm²で複数回通して乳白色の平均粒径153nmのモノマーエマルションを得た。

20

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコにイオン交換水8.00重量部、得られた上記モノマーエマルションの一部を仕込み、攪拌しながら70に昇温した。70に達した後、得られた残りのモノマーエマルションとイオン交換水で調製した1%過硫酸カリウム水溶液：13.25重量部を徐々に同時滴下し反応させた。反応後メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いはしなかった。完成したエマルション(Run41)は平均粒径143nmで不揮発分はおよそ30%であり、反応が完結していることを確認した。

【0084】

<実施例2>

次の配合を用いて、重合温度を80に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりラウレス-1リン酸に変更し、その乳化剤を50%水酸化ナトリウムで中和に用いた以外、実施例1と同様にした

30

(モノマー乳化)

ビーカー1：

ラウレス-1リン酸(90%)：0.67重量部

50%水酸化ナトリウム：0.17重量部

イオン交換水：46.87重量部

ビーカー2：

メタクリル酸メチル：11.49重量部、

アクリル酸ブチル：3.61重量部

一般式(1)で示されるカルボシロキサンドリマー：15.06重量部

40

2-フェノキシエタノール：0.30重量部

モノマーエマルション平均粒径：

乳白色の平均粒径117nm。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ：

イオン交換水：6.75重量部、

モノマーエマルション

イオン交換水で調製した1%過硫酸カリウム水溶液：15.08重量部

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

50

完成したエマルション (Run 52) は平均粒径 114 nm、不揮発分はおよそ 30% であった。成分 (A) ポリマーはテトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてポリスチレン換算重量平均分子量が 125 万であった。

【0085】

<実施例 3>

次の配合を用いて、重合温度を 80 に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりラウレス - 1 リン酸に変更し、その乳化剤を 50% 水酸化ナトリウムで中和に用いた以外、実施例 1 と同様にした。

(モノマー乳化)

ビーカー 1 :

ラウリルリン酸ナトリウム : 0.60 重量部

イオン交換水 : 49.72 重量部

ビーカー 2 :

メタクリル酸メチル : 11.45 重量部、

アクリル酸ブチル : 3.62 重量部

一般式 (1) で示されるカルボシロキサンドリマー : 15.07 重量部

2 - フェノキシエタノール : 0.30 重量部

モノマーエマルション平均粒径 :

乳白色の平均粒径 125 nm。

10

20

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ :

イオン交換水 : 4.17 重量部、

モノマーエマルション

イオン交換水で調製した 1% 過硫酸カリウム水溶液 : 15.07 重量部

結果 :

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

完成したエマルション (Run 53) は平均粒径 109 nm、不揮発分はおよそ 30% であった。

【0086】

<実施例 4>

次の配合を用いて、実施例 2 と同様にした。

(モノマー乳化)

ビーカー 1 :

ラウレス - 1 リン酸 (90%) : 0.68 重量部

50% 水酸化ナトリウム : 0.17 重量部

イオン交換水 : 47.48 重量部

ビーカー 2 :

メタクリル酸メチル : 18.63 重量部、

アクリル酸ブチル : 5.86 重量部

一般式 (a1) で示されるカルボシロキサンドリマー : 6.10 重量部

2 - フェノキシエタノール : 0.31 重量部

モノマーエマルション平均粒径 :

乳白色の平均粒径 82 nm。

40

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ :

イオン交換水 : 5.47 重量部、

モノマーエマルション

イオン交換水で調製した 1% 過硫酸カリウム水溶液 : 15.29 重量部

50

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

完成したエマルジョン (Run 55) は平均粒径 105 nm、不揮発分はおよそ 30% であった。

【0087】

<実施例 5>

(モノマー乳化)

ビーカー 1 に 65% 水溶液の { -[2-(アリルオキシ)-1-([アルキル(C=10~14)]オキシ)メチル]エチル)- -ヒドロキシポリ(n=1~100)(オキシエチレン)} を主成分とする、{アルカノール(C=10~14、分岐型)と 1-(アリルオキシ)-2,3-エポキシプロパンの反応生成物} のオキシラン重付加物：1.91 重量部と 30% 水溶液のアルケニルコハク酸カリウム：0.46 重量部を測り取り、イオン交換水：37.34 重量部を加えて攪拌し水溶液とした。ビーカー 2 にメタクリル酸メチル：10.99 重量部、アクリル酸ブチル：3.45 重量部および一般式 (1) で示されるカルボシロキサンドリマー：14.36 重量部を添加した。ビーカー 2 の混合物をビーカー 1 に添加し数分攪拌した後、ホモジナイザーを用いて圧力 400 Kg/cm² で複数回通して乳白色の平均粒径 170 nm のモノマーエマルジョンを得た。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコにイオン交換水：17.11 重量部、得られたモノマーエマルジョンの一部を仕込み、攪拌し 60-80 に昇温した。70 に達した後、残りのモノマーエマルジョンとイオン交換水で調製した 1% 過硫酸カリウム水溶液：14.25 重量部を徐々に同時滴下し反応させた。反応後メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いはしなかった。完成したエマルジョン (Run 36) は平均粒径 174 nm で不揮発分はおよそ 30% であり、反応が完結していることを確認した。成分 (A) ポリマーはテトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてポリスチレン換算重量平均分子量が 150 万であった。

【0088】

<実施例 6>

次の配合を用いて、重合温度を 65 に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりポリオキシエチレン (C16) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物に変更した以外、実施例 1 と同様にした。実施例 6 におけるポリオキシエチレン (C16) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物の HLB (NIKKOL) は 17.0、分子量は 1122、曇点は 100 以上である。

(モノマー乳化)

ビーカー 1：

ポリオキシエチレン (C16) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物：2.90 重量部

イオン交換水：52.55 重量部

ビーカー 2：

メタクリル酸メチル：9.57 重量部、

アクリル酸ブチル：4.50 重量部

一般式 (a1) で示されるカルボシロキサンドリマー：14.50 重量部

2-フェノキシエタノール：0.58 重量部

モノマーエマルジョン平均粒径：

乳白色の平均粒径 121 nm。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ：

イオン交換水：0.47 重量部、

モノマーエマルジョン

イオン交換水で調製した 1.5% 過硫酸カリウム水溶液：14.50 重量部

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

完成したエマルジョン (Run 91) は平均粒径 162 nm、不揮発分はおよそ 30% であった。

【0089】

<実施例 7>

次の配合を用いて、重合温度を 65 に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりポリオキシエチレン (C18) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物に変更した以外、実施例 1 と同様にした。実施例 7 におけるポリオキシエチレン (C18) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物の HLB (NIKKOL) は 18.0、分子量は 1150、曇点は 95 である。

(モノマー乳化)

ビーカー 1：

ポリオキシエチレン (C22) エーテルのエチレンオキサイド 20 モル付加物：2.91 重量部

イオン交換水：52.80 重量部

ビーカー 2：

メタクリル酸メチル：9.61 重量部、

アクリル酸ブチル：4.95 重量部

一般式 (a1) で示されるカルボシロキサンドリマー：14.57 重量部

2-フェノキシエタノール：0.58 重量部

モノマーエマルジョン平均粒径：

乳白色の平均粒径 194 nm。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ：

イオン交換水：0 重量部、

モノマーエマルジョン

イオン交換水で調製した 3% 2,2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物：110.8 重量部

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

完成したエマルジョン (Run 106) は平均粒径 211 nm、不揮発分はおよそ 31% であった。

【0090】

<実施例 8>

次の配合を用いて、重合温度を 65 に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりモノステアリン酸ポリグリセリル (ポリグリセリル-10 ステアレート、グリセリン繰り返し単位 10 のポリグリセリンとステアリン酸の反応物) に変更した以外、実施例 1 と同様にした。実施例 8 におけるポリグリセリル-10 ステアレートの HLB (NIKKOL) は 12.0、グリセリンの重合度は 10 である。

(モノマー乳化)

ビーカー 1：

ポリグリセリル-10 ステアレート：2.68 重量部

イオン交換水：56.60 重量部

ビーカー 2：

メタクリル酸メチル：8.84 重量部、

アクリル酸ブチル：4.55 重量部

一般式 (a1) で示されるカルボシロキサンドリマー：13.39 重量部

2 - フェノキシエタノール：0.54 重量部
 モノマーエマルジョン平均粒径：
 乳白色の平均粒径 174 nm。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ：

イオン交換水：0 重量部、

モノマーエマルジョン

イオン交換水で調製した 3% 2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物：100.5 重量部

10

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

完成したエマルジョン (Run 107) は平均粒径 172 nm、不揮発分はおよそ 29% であった。

【0091】

<実施例 9>

次の配合を用いて、重合温度と重合時間を 70 2 時間 + 80 4 時間に変更し、乳化剤をラウリル硫酸ナトリウムよりモモノラウリン酸ポリグリセリル (ポリグリセリル - 10 ラウレート、グリセリン繰り返し単位 10 のポリグリセリンとラウリン酸の反応物) に変更した以外、実施例 1 と同様にした。実施例 9 におけるポリグリセリル - 10 ラウレートの HLB (NIKKOL) は 15.5、グリセリンの重合度は 10 である。

20

(モノマー乳化)

ビーカー 1：

ポリグリセリル - 10 ラウレート：2.80 重量部

イオン交換水：59.24 重量部

ビーカー 2：

メタクリル酸メチル：9.25 重量部、

アクリル酸ブチル：4.77 重量部

一般式 (a1) で示されるカルボシロキサンドリマー：14.02 重量部

2 - フェノキシエタノール：0.56 重量部

30

モノマーエマルジョン平均粒径：

乳白色の平均粒径 150 nm。

(ラジカル重合)

セパラブルフラスコ：

イオン交換水：6.8 重量部、

モノマーエマルジョン

イオン交換水で調製した 2.5% 過硫酸ナトリウム水溶液：60.3 重量部

結果：

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの臭いなし。

40

完成したエマルジョン (Run 103) は平均粒径 193 nm、不揮発分はおよそ 30% であった。

【0092】

<比較例 1>

比較例 1 においては、次の成分を用いて実施例 1 と同様に、ビーカー 1 に界面活性剤水溶液を用意し、ビーカー 2 に 40 重量部成分 (a1) のカルボシロキサンドリマーと合計 60 重量部の成分 (a2) (メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルを重量比 11:1) とがラジカル重合からなる成分 (A) ポリマーを 30 重量部含む水素化処理されたデカメチルペンタシクロシロキサン溶液、ビーカー 2 のポリマー溶液をビーカー 1 に添加し数分攪拌した後、ホモジナイザーを用いて圧力 400 ~ 500 Kg/cm² で複数回通して

50

固形分40%、平均粒径469nmのエマルション(Run A)を得た。乳化時に微量のポリマー析出を伴った。比較例1におけるポリオキシエチレン(C12-14)エーテルのエチレンオキサイド9モル付加物のHLB(NIKKOL)は13.5、分子量は596、曇点は59である。

ビーカー1:

ポリオキシエチレン(C12-14)エーテルのエチレンオキサイド9モル付加物: 0.80重量部

イオン交換水: 59.20重量部

ビーカー2:

成分(A)を30重量部含むデカメチルペンタシクロシロキサン溶液: 40.00重量部
【0093】

10

<比較例2>

次の配合を用いて、比較例1と同様にした。比較例2におけるポリオキシエチレン(C13)エーテルのエチレンオキサイド15モル付加物のHLB(NIKKOL)は15.5、分子量は860、曇点は100である。

ビーカー1:

ポリオキシエチレン(C12-14)エーテルのエチレンオキサイド9モル付加物: 0.80重量部

イオン交換水: 69.20重量部

20

ビーカー2:

50重量部の成分(a1)のカルボシロキサン dendrimer と合計50重量部の成分(a2)(メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの重量比3:1)とがラジカル重合からなる成分(A)ポリマーを30重量部含む水素化処理されたドデカメチルペンタシクロシロキサン溶液: 30重量部

結果:

固形分30%、平均粒径533nmのエマルション(Run B)を得た。乳化時に微量のポリマー析出を伴った。成分(A)ポリマーはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてポリスチレン換算重量平均分子量が4万であった。

【0094】

30

<比較例3>

(モノマー乳化)

ビーカー1にポリオキシエチレン(C13)エーテルEO15モル: 3.00重量部を測り取り、イオン交換水: 48.35重量部を加えて攪拌し水溶液とした。ビーカー2にメタクリル酸メチル: 9.90重量部、アクリル酸ブチル: 5.10重量部および一般式(1)で示されるカルボシロキサン dendrimer : 15.00重量部、2-フェノキシエタノール: 0.60重量部を添加し均一にした。ビーカー2の混合物をビーカー1に添加し数分攪拌した後、ホモジナイザーを用いて圧力400~500Kg/cm²で複数回通して乳白色の平均粒径112nmのモノマーエマルションを得た。

(ラジカル重合)

40

セパラブルフラスコにイオン交換水2.98重量部、得られた上記モノマーエマルションの一部を仕込み、攪拌しながら70に昇温した。しかし液温が59に達した時、フラスコ内のエマルション外観が白色から半透明に変わった。エマルション破壊を確認した。確認のため、再度同様の作業を行ったが59付近でエマルション破壊を確認した。よってラジカル重合不可と判断した。

【0095】

以下に、化粧品組成物における評価方法を記載する。

(平均粒子径測定)

レーザー回折式粒度分布測定装置(Coulter製、商品名:N4MD)を使用して、平均粒子径(粒度累積分布の50%に相当する粒子径の値)を測定した。

50

(固形分測定)

105 オープンでサンプルを2g程度アルミ皿にいれ、2時間乾燥させた時の残留量を乾燥前重量で割った値とする。

(耐水性評価)

得られたエマルジョンをガラス板(アルカリ処理した幅26mm*長さ76mmのフロストガラス)にマイヤーバーを用いて薄く塗布し、室温風乾3日後、その表面に水滴を10点乗せ、水に対する接触角を測定し、10点の平均を結果とした。測定装置はKRUS製接触角計(DSA Mk2)を用いた。

(耐皮脂性評価)

耐水性評価と同様に行い、ただし、水滴の代わりに人工皮脂を用いて接触角を測定した。

10

(透過率測定)

イオン交換水を用いて0.2%に希釈し、幅10mmの透過セルを用いて、波長580nmにおける透過率をスペクトロフォトメーターCM-5(KONICAMINOLTA製)で測定した。(イオン交換水の透過率を100とした)

【0096】

【表1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	RUN 41	RUN 52	RUN 53	RUN 55	RUN 36	RUN 91	RUN 106	RUN 107	RUN 103
ラウリル硫酸ナトリウム	0.53								
ラウレスーリン酸(90%)		0.67		0.68					
ラウリルリン酸ナトリウム			0.60						
ポリオキシエチレン(G16)エーテルEO20モル						2.90			
ポリオキシエチレン(G18)エーテルEO20モル							2.91		
ポリグリセリル-10ステアレート								2.68	
ポリグリセリル-10ラウレート									2.80
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性乳化剤A*					1.91				
反応性乳化剤B*					0.46				
水	51.72	46.87	49.72	47.48	37.34	52.55	52.80	56.60	59.24
50%水酸化ナトリウム		0.17		0.17					
2-フェノキシエタノール		0.30	0.30	0.31		0.58	0.58	0.54	0.56
(a2)メタクリル酸メチル	10.09	11.49	11.45	18.63	10.99	9.57	9.61	8.84	9.25
(a2)アクリル酸ブチル	3.18	3.61	3.62	5.86	3.45	4.93	4.95	4.55	4.77
(a1)カルボシロキサンデンドリマー	13.23	15.06	15.07	6.10	14.36	14.50	14.57	13.39	14.02
水(プラスチック用)	8.00	6.75	4.17	5.47	17.11	0.47	0	0	0
水(開始剤用)	13.12	14.93	14.92	15.14	14.25	14.28	14.10	12.99	8.2
過硫酸カリウム	0.13	0.15	0.15	0.15	0.14	0.22			
過硫酸ナトリウム									0.21
2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物							0.44	0.40	
モノマー乳化時の平均粒子径(nm)	153	117	125	82	170	121	194	174	150
重合後の平均粒子径(nm)	143	114	109	105	174	162	211	172	193
成分(A)ポリマー中に占めるカルボシロキサンデンドリマー重量%	50	50	50	20	50	50	50	50	50
乳化粒子中の成分(A)ポリマー重量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固形分(重量%)	30	30	30	30	30	30	31	29	30
透過率(%)	82.4	84.5	86.5	81.6	70.1	71.9	64.7	63.4	52.8
水接触角(°)	107.0	115.6	113.5	131.4	102.3	108.8	121.4	117.4	116.2
人工皮脂による接触角(°)	65.4	77.2	67.7	56.4	70.1	79.7	91.3	82.4	80.7

20

30

40

【0097】

50

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
		RUN A	RUN B	-
乳 化 剤	ポリオキシエチレン(C12-14)エーテルEO9モル	0.80	0.80	
	ポリオキシエチレン(C13)エーテルEO15モル			3.00
	水	59.20	69.20	48.35
	2-フェノキシエタノール			0.60
	(a2)メタクリル酸メチル	6.60	3.42	9.90
	(a2)アクリル酸ブチル	0.60	1.08	5.10
	(a1)カルボシロキサンデンドリマー	4.80	4.50	15.00
	デカメチルペンタシクロシロキサン	28.00		
	ドデカメチルペンタシロキサン		21.00	
	添 下 薬	水(プラスチック用)		
水(開始剤用)				14.77
過硫酸カリウム				0.23
モノマー乳化時の平均粒子径(nm)		469	533	112
重合後の平均粒子径(nm)		469	533	測定不可
成分(A)ポリマー中に占めるカルボシロキサンデンドリマー重量%		40	50	
乳化粒子中の成分(A)ポリマー重量%		30	30	
固形分(重量%)		40	40	
透過率(%)		16.1	13.8	
水接触角(°)		89.6	88.3	
人工皮膚による接触角(°)		49.2	49.8	

10

20

*反応性乳化剤 A : { - [2 - (アリルオキシ) - 1 - ({[アルキル(C = 10 ~ 14)]オキシ }メチル)エチル] - - ヒドロキシポリ (n = 1 ~ 100) (オキシエチレン) } を主成分とする { アルカノール (C = 10 ~ 14 、 分岐型) と 1 - (アリルオキシ) - 2 , 3 - エポキシプロパンの反応性生物 } のオキシラン重付加物 (65%) 、 曇点 100

30

*反応性乳化剤 B : アルケニルコハク酸カリウム (30%)

【 0098】

皮膜物性を測定するためにその指標として、接触角値を測定した。接触角が小さい場合、皮膜と水もしくは皮脂の接触面積は大きくなり、膨潤など皮膜を脆弱化させる要因となる。接触角が高い場合は接触面積が小さくなり、皮膜への影響は小さくなる。高接触角値を示す事はその耐水・耐皮脂特性の持続性が高いものとなる。また、必然的に、摩擦に対する耐性や毛髪における付着(持続)性も高いものとなる。実施例 1 ~ 9 は水接触角において 100° 以上の接触角を示し、人工皮膚においても 50° 以上を示している。また、比較例 1 ~ 2 は実施例と同様にカルボシロキサンデンドリマー成分を含有しているがポリマー溶液を乳化したエマルジョンのため、油剤中の溶媒を含み乳化粒子の体積平均粒子径も大きくなり、乳化粒子中のポリマーの含有量も低くなり、これ以上ポリマーの含有量を増やす事が困難である。

40

【 0099】

以下、上記により形成された皮膜性能の評価試験結果を示す。

皮膜形成剤 (A) は実施例 2 で作成されたエマルジョン (RUN52) 、

皮膜形成剤 (B) は比較例 2 と同じ方法で作成しポリマー重量%を 40% にしたエマルジョン (RUN-B) 、

皮膜形成剤 (C) は 100% のシリコーンレジン (トリメチルシロキシケイ酸) を用いた結

50

果を示す。

尚、希釈時に用いる溶剤は、(A)には精製水、(B)にはジメチコン 2 c s、(C)には、イソドデカンを用いる。

【0100】

<皮膜の柔軟性評価>

シリコン製のゴムシート上にサンプルの皮膜を作成した。皮膜サンプルは固形分20wt%の(A)、(B)、(C)を希釈液にて希釈し、その希釈液を用いて50µmの厚さで塗布され、室温条件下にて一晚乾燥させた。その後、この皮膜サンプルを、150%まで延伸し戻したときの外観を調査した。結果、(A)及び(B)の皮膜サンプルは延伸後も表面にひびが入ることなく均一な膜を維持していたが、(C)の皮膜サンプルはひびが多く発生した。これにより、(A)及び(B)は、(C)と比較して、皮膜の柔軟性が高いことが示された。

10

【0101】

<皮膜の均一性(integrity)評価>

コーゲンフィルム上にサンプル皮膜を作成し、青色染料の透過量を評価した(下記グラフは1時間後と6時間後の染料の濃度を示している)。皮膜サンプルは固形分20wt%の希釈液を50µmの厚さで塗布し、室温条件下で一晚乾燥させた。(A)は(B)および(C)と比べて染料の透過量が非常に少ないことから、皮膜の均一性(integrity)が高いことを示した。

20

【表3】

	0 (hr)	1 (hr)	6 (hr)
(A) (wt%)	0	0.04	0.17
(B) (wt%)	0	0.70	8.8
(C) (wt%)	0	34.8	71.8

【0102】

<耐皮脂性評価>

スライドガラス上にサンプルの皮膜(VITRO-SKIN(R))を作成し、皮膜形成剤(A)~(C)の撥水性を評価した(下記数値は5秒後と115秒後の水との接触角を示している)。皮膜サンプルは固形分20wt%の希釈液)を50µmの厚さで塗布し、室温条件下で一晚乾燥させて、その接触角の平均値および標準偏差を得た。

30

【表4】

	at 0 (sec)		at 115 (sec)	
	Mean	St.Dev.	Mean	St.Dev.
Baycusan C1000(*)	28.5	1.1	10.9	0.2
(C)	51.7	0.5	30.3	1.3
(B)	54.7	3.1	53.9	2.9
(A)	77.8	2.9	70.2	1.2

40

* Baycusan C1000 : Covestro Deutschland AG製水性ポリウレタン分散液。

皮膜形成剤(A)は、界面活性剤を組成物中に含有しているにも関わらず、界面活性剤を含有しない(B)より高い耐皮脂性を示すことができた。

【0103】

[化粧品における実施例]

皮膜形成剤(A)を表5の成分通り、混合し、15分後に沈降度を測定した。

【表 5】

成分	control	pH 3	pH 12	Glycerin 10%	Prop Gly 50%	NaCl 0 .5%	NaCl 3%	Mg ₂ SO ₄ 0 .5%
皮膚形成剤 (A)	3	3	3	3	3	3	3	3
クエン酸(25%)	-	0.12	-	-	-	-	-	-
NaOH (25%)	-	-	0.11	-	-	-	-	-
グリセリン	-	-	-	1.5	-	-	-	-
プロピレングリコール	-	-	-	-	6	-	-	-
NaCl	-	-	-	-	-	0.075	0.45	-
Mg ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	0.075
水	12	11	10	10.5	6	11.925	11.55	11.925
沈降度	0.03	0.03	0.05	0.07	0.09	0.01	14.46	19.29

10

【 0 1 0 4 】

[処方例 1]

O / W サンスクリーン

(組成) (w t %)

- | | | |
|-------------------------------------|-----------|--|
| 1 . 酸化チタン分散体 (平均粒子径 0 . 1 μ m) | 1 5 | |
| 2 . メトキシケイヒ酸エチルヘキシル | 5 | |
| 3 . P E G - 6 0 水添ヒマシ油 | 2 | |
| 4 . グリセリン | 6 | |
| 5 . エタノール | 5 | |
| 6 . カーボマー 2 % 水溶液 | 1 5 | |
| 7 . 水酸化ナトリウム 1 % 水溶液 | 1 5 . 7 5 | |
| 8 . 精製水 | 残量 | |
| 9 . 実施例 1 (R u n 4 1) のアクリルエマルジョン | 1 0 | |

20

(製造方法)

- 成分 1 ~ 2 を混合した。(混合物 1)
- 成分 3 ~ 8 を均一になるまで混合した。(混合物 2)
- 混合物 2 を攪拌しながら、混合物 1 をゆっくり添加して乳化した。(乳化物 3)
- 乳化物 3 に成分 9 を加えて混合した。

30

【 0 1 0 5 】

[処方例 2] O / W サンスクリーンスプレー

(組成) (w t %)

- | | | |
|---|---------|--|
| 1 . P E G - 1 2 ジメチコン * 1 | 3 . 5 | |
| 2 . ラウリル P E G / P P G - 1 8 / 1 8 メチコン * 2 | 0 . 5 | |
| 3 . カプリルメチコン * 3 | 1 | |
| 4 . フェニルトリメチコン * 4 | 1 | |
| 5 . メトキシケイヒ酸エチルヘキシルと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の混合物 * 5 | 6 | |
| 6 . リン酸トリラウレス - 4 * 6 | 0 . 1 | |
| 7 . ビス P E G - 1 8 メチルエーテルジメチルシラン * 7 | 2 | |
| 8 . エタノール | 1 0 | |
| 9 . リン酸 2 水素ナトリウム | 0 . 0 1 | |
| 1 0 . リン酸 水素ナトリウム | 0 . 0 1 | |
| 1 1 . 防腐剤 | 適量 | |
| 1 2 . 精製水 | 残量 | |
| 1 3 . 1 , 3 - ブチレングリコール | 5 | |

40

50

14 . 精製水	5	
15 . フェニルベンズイミダゾールスルホン酸 * 8	3	
16 . トリエタノールアミン	2	
17 . 実施例 3 (Run 53) のアクリルエマルジョン	10	
* 1 東レ・ダウコーニング製 XIAMETER (R) OFX - 5329 Fluid		
* 2 東レ・ダウコーニング製 Dow Corning (R) 5200 Formul a t i o n A i d		
* 3 東レ・ダウコーニング製 Dow Corning (R) FZ - 3196		
* 4 東レ・ダウコーニング製 Dow Corning Toray SH556		
* 5 BASF 製 ユビナール A プラス B		10
* 6 クラリアント製 Hostaphat KL340D		
* 7 東レ・ダウコーニング製 Dow Corning (R) 2501 Cosmet i c W a x		
* 8 DSM ニュートリション ジャパン製 パルソール HS		
(製造方法)		
1 . 成分 1 ~ 8 を混合した。(混合物 1)		
2 . 成分 9 ~ 13 を混合した。(混合物 2)		
3 . 混合物 2 を攪拌しながらゆっくり混合物 1 を添加し、乳化した。(乳化物 3)		
4 . 成分 14 ~ 16 を混合して乳化物 3 に添加した。(混合物 4)		
5 . 混合物 4 に成分 17 を加えて攪拌した。		20
【 0106 】		
[処方例 3] マスカラ		
(組成)	(w t %)	
1 . ビーズワックス	10	
2 . オゾケライト	7	
3 . カルナバロウワックス	3	
4 . ステアリン酸	5	
5 . ステアリン酸グリセリル	5	
6 . 防腐剤	適量	
7 . 精製水	残量	30
8 . プロピレングリコール	5	
9 . トリエタノールアミン	1 . 5	
10 . 酸化鉄黒	10	
11 . 実施例 4 (Run 55) のアクリルエマルジョン	15	
(製造方法)		
1 . 成分 1 ~ 6 を混合して 85 に加熱して混合物 1 を作成した。		
2 . 成分 7 ~ 9 を混合して 80 に加熱して混合物 2 を作成した。		
3 . 混合物 2 を攪拌しながら混合物 1 を添加して乳化した。(乳化物 3)		
4 . 乳化物 3 に成分 10 を添加して攪拌しながら 50 まで冷却し、成分 11 を添加して 攪拌した。		40
【 0107 】		
[処方例 4] O / W サンスクリーン		
(組成)	(w t %)	
1 . シリコーン乳化剤プレミックス * 1	10	
2 . トリラウレス - 4 リン酸 * 2	0 . 05	
3 . メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	8 . 5	
4 . 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	1 . 5	
5 . ジメチコン	2	
6 . カルピノール変性シリコーン * 3	1	
7 . フェニル変性シリコーン * 4	2	50

8 . カルボマー	2 % 水溶液 * 5	22 . 5	
9 . 精製水	残余		
10 . 水酸化Na	1 % 水溶液	適量	
11 . PPG - 10	メチルグルコース * 6	0 . 4	
12 . エタノール	2		
13 . 1 , 3 - ブチレングリコール		5	
14 . グリセリン	5		
15 . 防腐剤	適量		
16 . 実施例 1 (Run 41) のアクリルエマルジョン	7		
* 1 東レ・ダウコーニング製	FB - 2540 Emulsifier Blend		10
* 2 クラリアント製	ホスタファットKL340D		
* 3 東レ・ダウコーニング製	Dow Corning (R) 5562 Carbinol Fluid		
* 4 東レ・ダウコーニング製	Dow Corning Toray SH556		
* 5 ルーブリゾール製	Carbopol (R) Ultrez 10 Polymer		
* 6 日油製	マクビオブライドMG - 10P		

(製造方法)

- 成分 1 ~ 7 を混合した。(混合物 1)
- 成分 8 ~ 10 を混合した。(混合物 2)
- 混合物 2 を攪拌しながら、混合物 1 をゆっくり添加して乳化した。(乳化物 3) 20
- 成分 11 ~ 16 を混合した。(混合物 4)
- 乳化物 3 に混合物 4 を加えて混合した。

【 0108 】

[処方例 5] O / W サンスクリーン (親水性微粒子)

【表 6】

A相 (wt %)		
PEG-12 ジメチコン*1	3.5	
ラウリルPEG / PPG-18/18メチコン*2	0.5	
カプリルメチコン*	1	
フェニルトリメチコン*4	1	
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル (Ethylhexyl Methoxycinnamate)	6.4	
ジエチルアミノヒドロキシベンゾイルヘキシルベンゾエート (Diethylamino Hydroxy Benzoyl Hexyl Benzoate)	3.6	10
オクトクリレン (Octocrylene)	2	
サリチル酸エチルヘキシル (Ethylhexyl Salicylate)	3	
トリラウレスー4リン酸	0.1	
ビス-PEG-18メチルエーテルジメチルシラン*5	2	
アルコール	10	
B相 (wt %)		
2価リン酸ナトリウム (Disodium Phosphate)	0.01	
リン酸ナトリウム	0.01	
フェノキシエタノール (と) エチルヘキシルグリセリン	0.5	
精製水	36.43	20
ブチレングリコール	5	
カルボマー*6	0.45	
1% NaOH	10.5	
C相 (wt %)		
皮膜形成剤 (A)	4	
親水性微粒子	10	

*1 Dow Corning Toray (R) SS-2804 (東レ・ダウコーニング)

*2 Dow Corning (R) 5200 Formulation Aid (東レ・ダウコーニング)

*3 Dow Corning (R) FZ-3196 (東レ・ダウコーニング)

*4 Dow Corning (R) 556 Cosmetic Fluid (東レ・ダウコーニング)

*5 Dow Corning (R) 2501 Cosmetic Wax (東レ・ダウコーニング)

*6: カルボマー : Carbopol (R) 980, Carbopol (R) 2984, Carbopol (R) 1382, Carbopol (R) 981, Carbopol (R) Ultrez 10, Carbopol (R) ETD 2050 又は他の何れかでもよい。

調整方法 :

A相の成分が均質になるまで混合した。

B相の成分が均質になるまで混合した。

B相にゆっくりと混合しながらA相の成分を混合した。

C相をA B相に追加し、混合した。

【 0 1 0 9 】

[化粧品評価例 1]

< O / W型日焼け止めクリーム >

実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 2 に基づいて作成されたエマルションについて、下記表 2 に示す組成の O / W (水中油) 型日焼け止めクリームを調製し、(1) 配合安定性、(2)

水との接触角について下記の方法によりに評価し、結果を併せて表 2 に示した。なお、O / Wとは、水中油 (Water in Oil) 型を示す。組成に用いられている配合量は別途記載が無い限り、最終産物のエマルションを 1 0 0 重量部とした場合の重量

10

20

30

40

50

部を示す。また、配合量に残量と記載されているものについては、最終産物から他の成分の重量部を引いた量を示す。

【0110】

(評価に用いたO/W型日焼け止めクリーム組成)

A相： ポソルベート80*1		1	
ミネラルオイル*2	10		
トリエチルヘキサノイン	5		
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		2.5	
メトキシケイヒ酸エチルヘキシル		7.5	
カプリリルメチコン	10		10
B相： 酸化チタン分散体*3		10	
カーボマー2%水溶液*4	15		
精製水	残量		
水酸化ナトリウム1%水溶液	15.75		
1,3-ブチレングリコール	5		
グリセリン	2		

*1 花王製レオドールTW-0120V

*2 カネダ製ハイコールK-230

*3 テイカ製微粒子酸化チタン分散体(分散体の粒子径0.1 μ m)40wt%、シクロペンタシロキササン50wt%、ES-5600 Silicone Glycerol Emulsifier 10wt%

*4 カーボポール940

20

(調製方法)

A相、B相それぞれ均一になるまで攪拌した。

B相の溶液を攪拌しながらA相の溶液にゆっくり加えて乳化した。(乳化物2)

乳化物2を、実施例1-9、比較例1-2で得られたそれぞれのエマルジョン溶液10部又はそのエマルジョン溶液の代わりに水10部の溶液に加えて、全体を100重量部とし、それぞれ均一になるまで攪拌した。

30

【0111】

(評価項目(1)配合安定性の評価方法)

得られた乳化物について、翌日および50のオープンで1ヶ月静置した後に透過型顕微鏡で観察し、乳化滴の経時変化を確認した。

(評価)

○：乳化滴の変化がほとんどない

×：乳化滴が合一している

(評価項目(2)水との接触角の評価方法)

バーコーターNo.5を用いて得られた乳化物をスライドガラス上に均一に塗布し、室温にて一昼夜乾燥させた後、その表面に水滴を10点乗せ、水に対する接触角を測定し、10点の平均を結果とした。測定装置はKRUS製接触角計(DSA Mk2)を用いた。

40

【0112】

【表 7】

成分名	実施例									比較例		
	1 (Run41)	2 (Run52)	3 (Run53)	4 (Run56)	5 (Run36)	6 (Run91)	7 (Run106)	8 (Run107)	9 (Run103)	Run A	Run B	水
配合安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
水との接触角	63	57	52	41	63	-	-	-	-	23	25	23

【0113】

10

[化粧品評価例 2]

(マスカラ処方における持続性(耐こすれ性)評価)

皮膚模擬PMMAプレート上に皮膜形成剤(A)を配合したマスカラと比較のためにControl(皮膜形成剤(A)無配合のサンプル)を塗布し、上からフェルト素材をこすった前後の色調変化を観察することで持続性を評価した。

下記処方により調製したマスカラを25um厚となるように皮膚模擬PMMAプレート上に塗布し、カラーメーター(BYK Gardner Spectro-Guide: 6801 Color Spectrophotometer)で初期の明度(L値)を測定した。その後、塗布面に100μlの水を1分間接触させてから、マスカラの上をフェルト基材でできたプローブで1回こすり、カラーメーターでL値を測定した。グラフ上のL値の差はフェルトで擦った前後の値を表している。

20

【表 8】

	明度 (L値)	標準偏差
Control	10.89	0.63
(A)	4.36	1.68

【0114】

(評価に用いたマスカラ処方)

A相

30

1. ビーズワックス * 1	9.5	
2. ステアリルジメチコン * 2		6.5
3. カルナウバロウ * 3	2.8	
4. ステアリン酸 * 4	4.8	
5. ステアリン酸グリセリル * 5		4.8

B相

1. 水	残余	
2. PG	4.8	
3. トリエタノールアミン 85%		1.4

40

C相

1. 酸化鉄黒 * 6	4.8	
-------------	-----	--

D相

1. 皮膜形成剤 (A)		13.3
2. イソドデカン	18.0	

* 1 : Kahwax 製 Kahlwax 8105

* 2 : ダウコーニング製 2503 Cosmetic Wax

50

- * 3 : Kahwax 製 Kahlwax 2442
 * 4 : Lipo Chemicals 製 ステアリン酸
 * 5 : BASF 製 Cutina (R) GMS
 * 6 : Sensient Cosmetic Technologies 製 UNIPURE LC 989 ASEM

(調製方法)

1. A相を混合して85 に加温した。
2. B相を混合して80 に加温した。
3. A相を混合しながらB相を加えた。
4. AB相を混合しながらC相を加えた。
5. 35 まで冷却した。
6. D相をABC相に加えた。
7. 攪拌しながら室温まで冷却した。

10

【0115】

[化粧品評価例3]

(口紅処方における持続性(耐こすれ性)評価)

皮膚模擬PMMAプレート上に皮膜形成剤(A)を配合した口紅と比較のためにControl(皮膜形成剤(A)無配合のサンプル)を塗布し、上からフェルト素材をこすって色調Eの変化を観察することで持続性を評価した。下記処方により調製した口紅を25um厚となるように皮膚模擬PMMAプレート上に塗布し、口紅の上をフェルト基材でできたプローブで擦り、前記カラーメーターでE値を測定し、これを10回繰り返した(グラフの黒線)。また、塗布面に100µlのオリーブオイルを1分間接触させたサンプルも同様にプローブで擦った後にEを測定した。このオイル接触を行なったサンプルを(oil)、オイル接触がないものを(no oil)と記載。

20

【0116】

(評価に用いた口紅処方)

A相

- | | | |
|-----------------|------|------|
| 1. シリコーン架橋体 * 1 | | 25.0 |
| 2. イソドデカン | 15.0 | |
| 3. シリル化シリカ * 2 | | 0.1 |
| 4. シリコーン乳化剤 * 3 | | 2.5 |
| 5. 顔料分散体 * 4 | 10.0 | |

30

B相

- | | | |
|----------------|------|------|
| 6. 水 | 残余 | |
| 7. プロパンジオール | | 10.0 |
| 8. 皮膜形成剤(A) | 10.0 | |
| 9. 抗菌・防腐剤 * 5 | 0.5 | |
| 10. 抗菌・保湿剤 * 6 | | 0.5 |

40

* 1 : ダウコーニング製 EL-7040 Hydro Elastomer Blend

* 2 : ダウコーニング製 VM-2270 Aerogel Fine Particles

* 3 : ダウコーニング製 BY 25-337

* 4 : Sensient Cosmetics Technologies 製 Covanol OS3703

* 5 : Symrise 製 Symsave (R) H

* 6 : Symrise 製 Symsave (R) 68

50

(調製方法)

1. A相を均一になるまで混合する。
2. A相を攪拌しながら、B相をゆっくり加える。

【0117】

<しわ隠し効果の評価>

皮膜形成剤(A)を用いて次の処方例に基づき皺隠ししわ化粧品を作成し、皮膚画像装置(Canfield Scientific製Visia(R)-CR)を用いてしわ隠し効果の評価を行った(室温20度、湿度50%条件下)。顔面の目尻付近に1cm²あたり2mgとなるように皮膜形成剤(A)を有するしわ化粧品を塗布して、15分後と1時間後の皮膚表面を未塗布の皮膚の写真撮影した。12人のパネラーにより観察を行ったところ、すべてのパネラーが皮膜形成剤(A)を塗布した皮膚の方がしわが少ないと答えたことから、皮膜形成剤(A)にしわ隠し効果があることが示された。

10

【0118】

(評価に用いたしわ化粧品ハイドロジェル基材の処方)

A相

- | | | |
|--|------|---------------------|
| 1. Carbopol(R) Ultrez 21 Polymer (Lubrizol製) | 0.5 | |
| 2. Dissolvine(R) | 0.05 | Na2-P (Akzo Nobel製) |
| 3. トリエタノールアミン | | 0.4 |
| 4. 水 | | 残余 |

20

B相

- | | | |
|--|-----|------------|
| 1. Creasil(R) ID CG(The Innovation Company製) | 5.0 | |
| 2. 皮膜形成剤(A) | | 0.5 - 10.0 |
| 3. Euxyl(R) PE9010 (Schulke & Mayr製) | | 0.5 |
| 4. Propylene Glycol (Dow Chemical製) | 3.0 | |

30

調整方法:

A相を混合したのち、B相を混合して、A相とB相を混合した。

【0119】

[化粧品評価例4]

<O/W型ファンデーションクリーム>

実施例1~9、比較例1~2に基づいて作成されたエマルションについて、下記表2に示す組成のO/W(水中油)型日焼け止めクリームを調製し、配合安定性について下記の方法により評価し、結果を併せて表9に示した。

組成に用いられている配合量は別途記載が無い限り、最終産物のエマルションを100重量部とした場合の重量部を示す。また、配合量に残量と記載されているものについては、最終産物から他の成分の重量部を引いた量を示す。

40

【0120】

(評価に用いたO/W型ファンデーション処方)

Phase A

- | | | |
|------------------|---|-----|
| 1. ステアリン酸 | 1 | |
| 2. ポリソルベート80*1 | | 1.2 |
| 3. セスキオキ酸ソルピタン*2 | | 0.2 |
| 4. ステアリン酸グリセリル*3 | | 1.5 |
| 5. ベヘニルアルコール*4 | | 2.5 |

50

6 . ジメチコン 2 c s	8	
7 . ジメチコン 5 c s	3	
8 . スクワラン		3
9 . イソノナン酸イソトリデシル * 5		3
Phase B		
1 0 . トリ (カプリル酸 / カブリン酸) グリセリド		3
1 1 . セスキイソステアリン酸ソルビタン * 6		0 . 5
1 2 . 顔料級酸化チタン * 7		8 . 5
1 3 . 酸化鉄黄 * 8	0 . 4	
1 4 . 酸化鉄赤 * 9	1	10
1 5 . 酸化鉄黒 * 1 0	0 . 1	
Phase C		
1 6 . 精製水	残量	
1 7 . 2 % カーボマー水溶液 * 1 1		1 0
1 8 . 1 , 3 - ブチレングリコール		8
1 9 . 1 % 水酸化ナトリウム水溶液		1 5
Phase D		
2 0 . 実施例および比較例のアクリルエマルジョン		1 0
* 1 : 花王製レオドールTWD-130V		20
* 2 : 日本エマルジョン製エマレックス SPO-150		
* 3 : 花王製レオドール MS-50		
* 4 : 日光ケミカル製ベヘニルアルコール		
* 5 : 日本エマルジョン製エマレックス INTD-139		
* 6 : 日光ケミカル製ニッコール SI-15RV		
* 7 : 三好化成製SIチタン CR-50		
* 8 : 三好化成製SAイエロー		
* 9 : 三好化成製SAベンガラ		
* 1 0 : 三好化成製SAブラック		
* 1 1 : カーボポール 9 4 0		30

(製造方法)

- 1 . Phase Aを混合し、7 0 に加温した。
- 2 . Phase Bを3本ロールを用いて均一になるまで混合した。
- 3 . Phase BをPhase Aに加えて混合した。
- 3 . Phase Cを混合し、7 0 に加温した。
- 4 . Phase C 3 を攪拌しながらPhase ABを少しずつ加え乳化し、攪拌しながら5 0 以下になるまで冷却した。
- 5 . 上記乳化物に成分 2 0 を添加し、攪拌した。

【 0 1 2 1 】

40

(配合安定性の評価方法)

得られた乳化物について、翌日および5 0 のオープンで2週間静置した後に透過型顕微鏡で観察し、乳化滴の経時変化を確認した。

(評価)

- : 乳化滴の変化がほとんどない
- × : 乳化滴が合一している

【表 9】

成分名	実施例									比較例		
	1 (Run41)	2 (Run52)	3 (Run53)	4 (Run55)	5 (Run36)	6 (Run91)	7 (Run106)	8 (Run107)	9 (Run103)	Run A	Run B	水
配合安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○

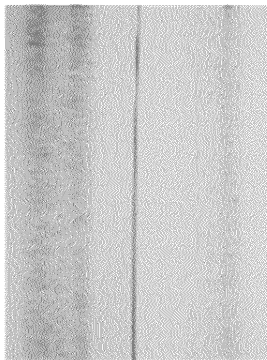
【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明は皮膜形成剤として、化粧品組成物や化粧品に用いられるが、それらに限られることなく、他の用途・用品にも用いることができる。すなわち、皮膜に撥水効果や撥油効果や均一性（integrity）や強度やこすれ耐性や柔軟性が求められるような用途にて、分野に限らず用いることができる。特に、塗料組成物や繊維への撥水効果付与剤又は無機材料・有機材料の処理剤又は保護剤などにも用いられる。また、本発明の皮膜形成剤は水性環境下において用いることができるため、水性組成物において、主剤又は添加剤として用いられる。

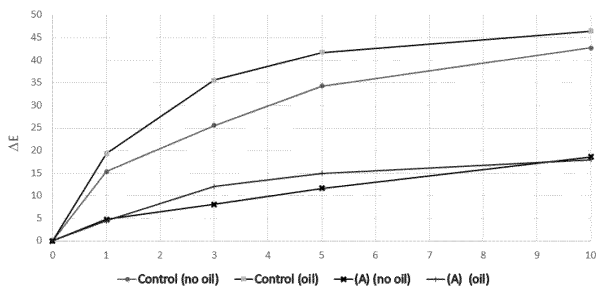
10

【図 1】



Control (A)

【図 2】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K	8/37	
A 6 1 K	8/49	(2006.01)	A 6 1 K	8/49	
A 6 1 K	8/35	(2006.01)	A 6 1 K	8/35	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00	
A 6 1 Q	5/00	(2006.01)	A 6 1 Q	5/00	
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q	17/04	
A 6 1 Q	1/10	(2006.01)	A 6 1 Q	1/10	
A 6 1 Q	1/04	(2006.01)	A 6 1 Q	1/04	

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 9 2 4 2 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 1 4 9 0 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 4 0 5 1 1 (J P , A)
 仏国特許出願公開第 0 2 9 8 3 7 1 9 (F R , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
 A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0