

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7063889号

(P7063889)

(45)発行日 令和4年5月17日(2022.5.17)

(24)登録日 令和4年4月25日(2022.4.25)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K	8/11 (2006.01)	A 6 1 K	8/11
A 6 1 K	8/25 (2006.01)	A 6 1 K	8/25
A 6 1 K	8/29 (2006.01)	A 6 1 K	8/29
A 6 1 K	8/362(2006.01)	A 6 1 K	8/362
A 6 1 K	8/81 (2006.01)	A 6 1 K	8/81

請求項の数 8 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-516999(P2019-516999)

(86)(22)出願日 平成29年9月26日(2017.9.26)

(65)公表番号 特表2019-534253(P2019-534253 A)

(43)公表日 令和1年11月28日(2019.11.28)

(86)国際出願番号 PCT/KR2017/010589

(87)国際公開番号 WO2018/062803

(87)国際公開日 平成30年4月5日(2018.4.5)

審査請求日 令和2年6月22日(2020.6.22)

(31)優先権主張番号 10-2016-0126873

(32)優先日 平成28年9月30日(2016.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2017-0123425

(32)優先日 平成29年9月25日(2017.9.25)

最終頁に続く

(73)特許権者 506213681

アモーレパシフィック コーポレーション

AMOREPACIFIC CORPO

RATION

大韓民国 ソウル特別市 龍山区 漢江大路

100

100, Hangang-daero,

Yongsan-gu, Seoul,

Republic of Korea

(74)代理人 100132230

弁理士 佐々木 一也

(74)代理人 100082739

成瀬 勝夫

(74)代理人 100198269

弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色素を含むカプセル、およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

油溶性色素を含む色素カプセルであって、

前記カプセルは、シリカ、油溶性色素および二酸化チタニウム顔料が分散している内部と、ガラス転移温度が130℃以上の高分子バインダーで覆われている外部とを有し、

前記高分子バインダーは、アクリレートコポリマーであり、前記カプセルの内部にC₃-C₉の三価カルボン酸が含まれていることを特徴とする、色素カプセル（但し、前記油溶性色素は、シリカ及び二酸化チタニウム顔料を含まない）。

【請求項2】

前記高分子バインダーの含量は、カプセル総重量に対して5～20重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の色素カプセル。

【請求項3】

前記色素の含量は、カプセル総重量に対して0.00001～50重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の色素カプセル。

【請求項4】

前記カプセルの平均直径は、15～25μmであることを特徴とする、請求項1に記載の色素カプセル。

【請求項5】

1) 高分子バインダーとC₃-C₉の三価カルボン酸を第1溶媒に溶解させ、色素を第2溶媒に各々溶解させた後、これらを混合して分散液を得る段階、

2) 前記1)の段階で得られた前記分散液に、シリカと二酸化チタニウムを入れて分散させる段階、

3) 前記2)段階で得られた溶液を噴霧乾燥する段階、および

4) 噴霧乾燥された色素／高分子バインダー複合粉体粒子を取得する段階を含み、
前記高分子バインダーは、ガラス転移温度が130℃以上のアクリレートコポリマーである、色素カプセルを製造する方法（但し、前記色素は、シリカ及び二酸化チタニウム顔料を含まない）。

【請求項6】

前記第1溶媒は、C₁－C₄低級アルコール、アセトン、およびこれらの混合物からなる群より選択される1種以上の有機溶媒、または前記有機溶媒と水の混合物であることを特徴とする、請求項5に記載の色素カプセルを製造する方法。

【請求項7】

前記第2溶媒は、塩素含有炭化水素系溶媒であることを特徴とする、請求項5に記載の色素カプセルを製造する方法。

【請求項8】

前記高分子バインダーを溶解させるのに使用される第1溶媒と、前記色素を溶解させるのに使用される第2溶媒との使用比率は、3：7であることを特徴とする、請求項5に記載の色素カプセルを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素を含むカプセル、およびその製造方法に関し、より詳細には、外部環境によって変色可能性のある色素を内部に含み、色素を外部環境と遮断させながら、皮膚へ塗布するときに簡単に割れて発色が起こり得るカプセル、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色素は、美的目的のために皮膚および毛髪色相を変更することが好ましい化粧品分野において極めて重要である。

【0003】

しかし、化粧品に使用される一部の色素は、様々な環境が要求される化粧品に適用するとき、染料自体が有する不安定な性質によって剤形化過程ですでに変色したり、光に対する安定性が弱まったりする問題を有し、このような問題を解決するためにエマルジョン化、カプセル化など、様々な方法が開発されてきた。

【0004】

一方、化粧品に適用されるカプセルは、その使用用途上、ユーザーが皮膚へ塗布すると、圧力によって簡単に破壊され、カプセル内部に含まれている色素が容易に発現されなければならない。

【0005】

すなわち、色素を外部環境から効果的に遮断させることができ、貯蔵耐久性、色相隠蔽力などが優れながら、手や道具（綿布、スポンジ、紙、ブラシなど）で押し、擦り、拭きまたは摩りによって容易に破壊され、内部に含まれている色素が十分に発色できるようにするカプセルに対する必要性が存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、上記の問題点を解決するため、カプセルが高温で安定的であり、剤形化過程で容易に割れずに使用前の剤形中では色素が安定的に維持されるが、剤形を皮膚へ塗布するときにカプセルが割れて発色が起こり得るようにするために、高分子をバインダーとして使用し、シリカと色素が混合された球形のカプセル構造体を開発した。

【0007】

10

20

30

40

50

したがって、本発明は、色素を外部環境から保護し、色素の安定性を確保しながら、色素の発色が皮膚塗布時にのみ起こり得るようにする、色素を含むカプセル構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するため、本発明は、色素を含む色素カプセルであって、上記のカプセルは、シリカ、色素および二酸化チタニウム顔料が分散されている内部と、ガラス転移温度が130℃以上の高分子バインダーで覆われている外部を有し、上記のカプセルの内部にC₃-C₉の三価カルボン酸が含まれていることを特徴とする色素カプセル、およびその製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のカプセルは、色素を外部環境から完全に遮断し、環境に対する色素の不安定性の問題を解決することができ、剤形化過程ではカプセルが安定的であるが、皮膚へ塗布するときには、手や道具で擦ったり、または摩ったりする力によって容易に割れて発色が簡単に起こり得る。

【0010】

さらに、色素の発色を遮断し、製品内では色素による色相が表れないが、皮膚へ塗布された後に発色が起こるようになって、製品を使用するときに興味を誘発することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明にしたがって製造された色素を含むカプセル(a)および上記のカプセルを指で摩ってカプセルを割った状態(b)を、走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである。

【図2】図2は、EDXマッピングを通して高分子カプセルに含まれているSi、Ti、O、Br元素が均等に分布されていることを示すものである。

【図3】図3は、使用した高分子の種類や溶媒との比率によって色素の発色が起こっているかの可否、高分子の沈殿の可否を確認したものである〔(1)エチルセルロース4cps、(2)エチルセルロース100cps、(3)エチルセルロース300cps、(4)PVP Mw=55000、(5)PVP Mw=360000、(6)PCL、(7)PLA、(8)架橋されたPMMA〕。

【図4】図4は、高分子含量と色素を異にして製造したカプセル(実施例1~3)をオーブン100℃で1時間熱処理した後のカプセル状態を示すものである(SEM)。

【図5】図5は、高分子含量と色素を異にして製造したカプセル(実施例1~3)をオーブン100℃で24時間熱処理した後のカプセル状態を示すものである(SEM)。

【図6】図6は、高分子含量と色素を異にして製造したカプセル(実施例1~3)を手で1回、3回または7回摩った後、カプセルが割れているかの可否を確認したものである(SEM)。

【図7】図7は、リップスティック剤形を作ったとき、剤形テストした後の、カプセルが割れずにそのまま維持されることを確認したものである(SEM)。

【図8】図8は、高分子の種類を変えたり、カプセルの外郭を変えたりしたときの、カプセルの割れ性を確認したものである(SEM)。ここで、B.の(a)は、酸化鉄を担持した多孔性シリカを摩る前のイメージであり、(b)は、7回摩った後のイメージである。

【図9】図9は、様々な組成の色素カプセルを含む剤形の外観を示すものである。

【図10】図10は、クエン酸含量による色素カプセルを含む剤形の外観を示すものである。

【図11】図11は、クエン酸含量による色素の色相変化の程度を示すものである〔(1)エタノール単独；(2)エタノール+クエン酸0.01g；(3)エタノール+クエン酸0.05g；(4)エタノール+クエン酸0.1g；(5)エタノール+1g〕。

【図12】図12は、色素カプセルまたはカプセル化しない色素の含みによる剤形の外観

10

20

30

40

50

を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、色素を含む色素カプセルであって、カプセルの内部は、シリカ、色素および二酸化チタニウム顔料が分散されており、カプセルの外郭は、高分子バインダーで覆われている色素カプセル、およびその製造方法を提供する。

【0013】

特に、本発明の色素カプセルは、剤形化時または剤形化された製品の保管時には安定性を維持するが、皮膚へ塗布する瞬間の圧力によって割れる物性を有することを特徴とする。

【0014】

本発明の色素カプセルは、平均直径が10～15 μm、好ましくは10～12 μmであり、特に小さい圧力、すなわち一般に手や道具（綿布、スポンジ、ブラシなど）で押し、擦り、拭きまたは摩りを行うときに加えられる圧力によって、本発明による色素カプセルは、容易に破壊、破裂、溶解または崩壊され得る。

【0015】

本発明においてシリカとしては、特にヒュームドシリカ（ジメチルシリル化シリカ）が使用される。

【0016】

さらに、色素を外部環境からより完璧に遮断し、物理的安定性の確保のためにカプセル硬度を増加させるため、本発明は、高分子バインダーを使用することによって、内部に色素とシリカが分散されており、高分子バインダーによって外部との遮断膜が形成されているカプセルを提供する。

【0017】

メイクアップ化粧料組成物は、剤形化工程上、高温が加えられる場合が多く、特にリップスティックのようなリップメイクアップ用組成物は、原料混合工程の特性上、主に高温（たとえば、95℃以上）で剤形化が行われるため、カプセルの熱的安定性を確保することが極めて重要である。したがって、本発明において高分子バインダーとしては、ガラス転移温度（T_g）が130℃以上のものが使用される。

【0018】

さらに、本発明の色素カプセルは、ユーザーが製品を使用する前まで、カプセル内色素の変色が生じないようにすることを目的とするため、使用される高分子によって色素の変色が生じてはならない。

【0019】

したがって、本発明において使用される高分子バインダーは、ガラス転移温度が高いながら（130℃以上）、色素の変色が生じないようにするものでなければならない。このような条件を満足させるために、本発明では、アクリレートコポリマー、特にポリメタクリレート系コポリマーが使用され、好ましくはアクリル酸とアクリレートコポリマー、より好ましくはアクリル酸とメタクリレートコポリマー、特にメタクリル酸とメタクリレートコポリマーが使用される。

【0020】

本発明において使用される高分子バインダーは、カプセル総重量に対して最大90重量%まで使用することができる。しかしながら、高分子バインダーを多量に使用すると、相対的にシリカ、二酸化チタニウムおよび色素の含量が少なくなり、カプセルの形状が球形にならずに潰れた模様になり、また手で摩ったときに割れなくなる。したがって、このような点を考慮したとき、高分子バインダーの含量は、カプセル総重量に対して、好ましくは5～20重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0021】

本発明において使用される色素としては、水溶性染料、油溶性染料など、その種類が特に限定されることなく、たとえば、次のような色素が使用され得る：

【0022】

ー洋紅 (carmin of cochénille) ;

【0023】

ー有機顔料、たとえばアゾ系、アントラキノ系、インディゴ系、キサンテン系、ピレン系、キノリン系、トリフェニルメタン系、フルオラン色素；

【0024】

ーアゾ系、アントラキノ系、インディゴ系、キサンテン系、ピレン系、キノリン系、トリフェニルメタン系、フルオラン色素のような酸系色素 (acid-based dye) のナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、ジルコニウム、ストロンチウム、チタニウムの不溶性塩類、これら色素は少なくとも1つのカルボキシルまたはスルホン酸基を含むこともあり得る。

【0025】

有機顔料の具体例として次の商品名を有するものを挙げることができる：

【0026】

ーD&C Blue No. 4、D&C Brown No. 1、D&C Green No. 5、

【0027】

ーD&C Green No. 6、D&C Orange No. 4、D&C Orange No. 5、D&C Orange No. 10、

【0028】

ーD&C Orange No. 11、D&C Red No. 6、D&C Red No. 7、D&C Red No. 17、D&C Red No. 21、D&C Red No. 22、D&C Red No. 27、D&C Red No. 28、D&C Red No. 30、D&C Red No. 31、D&C Red No. 33、D&C Red No. 34、D&C Red No. 36、D&C Violet No. 2、D&C Yellow No. 7、D&C Yellow No. 8、D&C Yellow No. 10、D&C Yellow No. 11、FD&C Blue No. 1、

【0029】

ーFD&C Green No. 3、FD&C Red No. 40、FD&C Yellow No. 5、FD&C Yellow No. 6。

【0030】

特に、本発明による色素カプセルは、油溶性染料であるRed 27のように、湿度変化とアルカリ条件で色相発現の差を示して安定性が落ちる色素も使用され得る。

【0031】

本発明の色素カプセルにおいて色素は、カプセルの総重量に対して最大90重量%まで使用することができる。しかしながら、色素を多量に使用することになると、相対的にカプセル外郭を形成する高分子バインダーの含量が少なくなり、色素を外部環境から完全に保護できなくなるため、色素の安定性が問題になり得る。したがって、このような点を考慮したとき、色素の含量は、カプセルの総重量に対して好ましくは0.00001~50重量%、好ましくは10~50重量%の量で担持され得る。

【0032】

さらに、本発明の色素カプセルは、カプセル内部にC₃-C₉の三価カルボン酸、好ましくはクエン酸、イソクエン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、トリメシン酸を含有する。C₃-C₉の三価カルボン酸を含有することによって、カプセル内部のpHを酸性条件で維持させ、アルカリオイルとの接触による色素の変色現象を防ぐことができる。このとき、C₃-C₉の三価カルボン酸は、色素の変色現象を防いでカプセルの外観色を変えず、特にリップメイクアップ化粧料組成物で剤形化される場合、上記の組成物のpH基準に適合させる量であれば、特に制限されず、好ましくはカプセルの総重量に対して1~20重量%、好ましくは1~5重量%の量で添加され得る。1重量%未満であれば、色素の変色現象を防ぐのに不足し、20重量%を超過すれば、含量増加による効果の差が微小である。

10

20

30

40

50

【0033】

本発明は、色素を含む色素カプセルを製造する方法を提供し、上記の方法は、下記の段階を含む：

【0034】

1) 高分子バインダーとC₃－C₉の三価カルボン酸を第1溶媒に溶解させ、色素を第2溶媒に各々溶解させた後、これらを混合して色素を高分子バインダー溶液に分散させる段階；

【0035】

2) 上記の色素が分散された高分子混合溶液にシリカと二酸化チタニウムを入れて分散させる段階；

【0036】

3) 上記の2) 段階で得られた溶液を噴霧乾燥する段階；および

【0037】

4) 噴霧乾燥された色素／高分子バインダー複合粉体粒子を取得する段階。

【0038】

本発明の方法において高分子バインダーと色素を溶解する工程は、色素の発色が起こらないようにしながら、高分子バインダーと色素の両方が十分に、好ましくは100%の程度で完全に溶解されるように、異なる溶媒にこれらを各々溶解させた後、混合して使用することを特徴とする。

【0039】

本発明において使用される高分子バインダーおよび色素としては、上記に記載したものが使用され得る。

【0040】

高分子バインダーを溶解させるための溶媒としては、有機溶媒、好ましくはC₁－C₄低級アルコール（たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなど）、アセトン、およびこれらの混合物からなる群より選択される1種以上の有機溶媒、または上記の有機溶媒と水の混合物、たとえば、メタノール、メタノール／水97：3、エタノール、エタノール／水6：4、イソプロパノール、イソプロパノール／水97：3、イソプロパノール／水6：4、N-ブタノール、アセトン、アセトン／水97：3、アセトン／水6：4、アセトン／イソプロパノール4：6が使用されてもよく、より好ましくはエタノールまたはアセトンが使用されてもよい。

【0041】

さらに、色素を溶解させるための溶媒としては、塩素含有炭化水素系有機溶媒、好ましくはクロロホルム、ジクロロメタン（DCM）、より好ましくはジクロロメタン（DCM）が使用されてもよい。

【0042】

本発明の方法において、高分子バインダーを溶解させる溶媒対色素を溶解させる溶媒の使用比率は、約3：7である。溶媒の使用比率が約3：7より小さい場合（たとえば、1：9、2：8など）には、高分子バインダーが析出し、溶媒の使用比率が約3：7より大きい場合（たとえば、4：6、5：5、9：1など）には、色素の変色が起こり得るため、好ましくない。

【0043】

高分子バインダーを溶媒に溶解させる場合、C₃－C₉の三価カルボン酸、好ましくはクエン酸またはトリカルバリル酸をこれに添加することができる。C₃－C₉の三価カルボン酸を添加することによってカプセル内部のpHを酸性条件に維持して、アルカリオイルとの接触による色素の変色現象を防ぐことができる。このとき、C₃－C₉の三価カルボン酸は、色素の変色現象を防いでカプセルの外観色を変えないようにする量であれば、特に制限されず、好ましくはカプセル総重量に対して1～20重量%の量で添加することができる。1重量%未満であれば、色素の変色現象を防ぐのに不足し、20重量%を超過すれば、含量増加による効果の差が微小である。

【0044】

噴霧乾燥は、次の条件下で実行され得る：供給速度－二流体ノズルに供給される空気供給量 40 L／分、分散液供給量 100 g／分；環境条件－分散液（反応液）温度 25℃、噴霧乾燥器投入温度 80℃、噴霧乾燥器排出温度 60℃。このとき、持続的に攪拌機を通じて上記の高分子混合容液を攪拌させながら、噴霧乾燥を実行することができる。

【0045】

このような本発明にしたがって製造された色素カプセルは、色素を外部環境から遮断し、最終製品、たとえば、化粧品の皮膚への塗布前に色素の発色が起こらないようにするのみならず、顔料用二酸化チタニウムを色素カプセルに含むことによって、色素固有の色相をマスキングし、剤形自体の色相を無色に近く作ることができる。すなわち、無色に近い製品を皮膚へ塗布するときに発色が起こることによって、メイクアップ時の楽しさと興味を誘発することも可能である。

10

【実施例】

【0046】

以下、実施例および試験例を挙げ、本発明の構成および効果をより具体的に説明する。しかし、これらの実施例および試験例は、本発明に対する理解を助けるために例示の目的にのみ提供されるものであり、本発明の範疇および範囲が下記の実施例および試験例によって限定されるものではない。

【0047】

【実施例1】色素カプセルの製造（1）

【0048】

Red 27 Lake (20 g、10%) をジクロロメタン (DCM、1580 mL) に分散させる。クエン酸 (10 g、5%) を 60℃ に加温したエタノール (402 mL) に溶解させた後、高分子バインダーであるアクリレートコポリマー [Eudragit (登録商標) L100、エボニックデグサ (Evonik Degussa GmbH) 製品；20 g、10%) を溶解させる。このとき、高分子バインダーを溶解させるのに使用されるエタノール（クエン酸を溶解させるのに使用されるエタノールの体積は除く）と、色素を溶解させるのに使用されるジクロロメタンとの体積比は 3：7 である。クエン酸とアクリレートコポリマーの混合分散液を 25℃ 以下に冷却して、Red 27 Lake 溶液と混合させる。混合させた分散液にシリカ [AEROSIL (登録商標) R972、エボニックデグサ製品；140 g、70%) と TiO₂ [Purotan (登録商標) E171A、LANXESS 製品；10 g、5%) を入れて次のように分散する。分散液容器を超音波分散器バスに投入した後、分散器を用いて 30 分間分散させる。噴霧乾燥機 [DJE-FCNM 020R、(株) 東進技研 (DONGJIN TECHNOLOGY INSTITUTE) 製品；容量；10 kg／hr (H₂O 基準)] を用いて乾燥化してカプセル化させる。

20

30

【0049】

【実施例2】色素カプセルの製造（2）

【0050】

アクリレートコポリマーを 40 g (20%) を使用したことを除いては、上記の実施例 1 と同一の方法で色素カプセルを製造した。

40

【0051】

【実施例3】色素カプセルの製造（3）

【0052】

アクリレートコポリマーを 40 g (20%) を使用し、Red 27 Lake を 100 g (50%) 使用したことを除いては、上記の実施例 1 と同一の方法で色素カプセルを製造した。

【0053】

【実施例4】色素カプセルの製造（4）

【0054】

Red 27 Lake (60 g、30%) をジクロロメタン (DCM、1580 mL) に

50

分散させる。クエン酸（10 g、5 %）を60℃に加温したエタノール（402 mL）に溶解させた後、高分子バインダーであるアクリレートコポリマー〔Eudragit（登録商標） L100、エボニックデグサ製品；20 g、10 %〕を溶解させる。このとき、高分子バインダーを溶解させるのに使用されるエタノール（クエン酸を溶解させるのに使用されるエタノールの体積は除く）と、色素を溶解させるのに使用されるジクロロメタンとの体積比は3：7である。クエン酸とアクリレートコポリマーの混合分散液を25℃以下に冷却し、Red 27 Lake溶液と混合させる。混合させた分散液にシリカ〔AEROSIL（登録商標） R972、エボニックデグサ製品；100 g、50 %〕とTiO₂〔Purotan（登録商標） E171A、LANXESS製品；10 g、5 %〕を入れて次のように分散する。分散液容器を超音波分散器バスに投入した後、分散器を用いて30分間分散させる。噴霧乾燥機〔DJE-FCNM 020R、（株）東進技研製品；容量；10 kg／hr（H₂O基準）〕を用いて乾燥してカプセル化させる。

10

【0055】

【実施例5】色素カプセルの製造（5）

【0056】

Red 27 Lake（60 g、30 %）をジクロロメタン（DCM、1580 mL）に分散させる。クエン酸（15 g、7.5 %）を60℃に加温したエタノール（402 mL）に溶解させた後、高分子バインダーであるアクリレートコポリマー〔Eudragit（登録商標） L100、エボニックデグサ製品；30 g、15 %〕を溶解させる。このとき、高分子バインダーを溶解させるのに使用されるエタノール（クエン酸を溶解させるのに使用されるエタノールの体積は除く）と、色素を溶解させるのに使用されるジクロロメタンとの体積比は3：7である。クエン酸とアクリレートコポリマーの混合分散液を25℃以下に冷却し、Red 27 Lake溶液と混合させる。混合させた分散液にシリカ〔AEROSIL（登録商標） R972、エボニックデグサ製品；70 g、35 %〕とTiO₂〔Purotan（登録商標） E171A、LANXESS製品；25 g、12.5 %〕を入れて次のように分散する。分散液容器を超音波分散器バスに投入した後、分散器を用いて30分間分散させる。噴霧乾燥機〔DJE-FCNM 020R、（株）東進技研製品；容量；10 kg／hr（H₂O基準）〕を用いて乾燥化してカプセル化させる。

20

【0057】

【実施例6】色素カプセルの製造（6）

【0058】

Red 27 Lake（40 g、20 %）をジクロロメタン（DCM、1580 mL）に分散させる。クエン酸（10 g、5 %）を60℃に加温したエタノール（402 mL）に溶解させた後、高分子バインダーであるアクリレートコポリマー〔Eudragit（登録商標） L100、エボニックデグサ製品；30 g、15 %〕を溶解させる。このとき、高分子バインダーを溶解させるのに使用されるエタノール（クエン酸を溶解させるのに使用されるエタノールの体積は除く）と、色素を溶解させるのに使用されるジクロロメタンとの体積比は3：7である。クエン酸とアクリレートコポリマーの混合分散液を25℃以下に冷却し、Red 27 Lake溶液と混合させる。混合させた分散液にシリカ〔AEROSIL（登録商標） R972、エボニックデグサ製品；100 g、50 %〕とTiO₂〔Purotan（登録商標） E171A、LANXESS製品；20 g、10 %〕を入れて次のように分散する。分散液容器を超音波分散器バスに投入した後、分散器を用いて30分間分散させる。噴霧乾燥機〔DJE-FCNM 020R、（株）東進技研製品；容量；10 kg／hr（H₂O基準）〕を用いて乾燥化してカプセル化させる。

30

40

【0059】

【実施例7】色素カプセルの製造（7）

【0060】

Red 27 Lake（40 g、20 %）をジクロロメタン（DCM、1580 mL）に分散させる。クエン酸（15 g、7.5 %）を60℃に加温したエタノール（402 mL

50

）に溶解させた後、高分子バインダーであるアクリレートコポリマー〔Eudragit（登録商標） L100、エボニックデグサ製品；30g、15%〕を溶解させる。このとき、高分子バインダーを溶解させるのに使用されるエタノール（クエン酸を溶解させるのに使用されるエタノールの体積は除く）と、色素を溶解させるのに使用されるジクロロメタンとの体積比は3：7である。クエン酸とアクリレートコポリマーの混合分散液を25℃以下に冷却し、Red 27 Lake溶液と混合させる。混合させた分散液にシリカ〔AEROSIL（登録商標） R972、エボニックデグサ製品；85g、42.5%〕とTiO₂〔Purolan（登録商標） E171A、LANXESS製品；30g、15%〕を入れて次のように分散する。分散液容器を超音波分散器バスに投入した後、分散器を用いて30分間分散させる。噴霧乾燥機〔DJE-FCNM 020R、（株）東進技研製品；容量；10kg/hr（H₂O基準）〕を用いて乾燥化してカプセル化させる。

【0061】

〔試験例1〕カプセルにおける色素の含浸可否検証

【0062】

上記の実施例および比較例で製造したカプセルを走査電子顕微鏡（SEM）で観察した（図1）。

【0063】

図1の（a）は、色素を担持したカプセルを観察したイメージである。噴霧乾燥方式を適用することによって、色素をシリカに担持し、その外部を高分子で囲む方式でカプセル化することが可能であり、図1の（a）に示されたSEMイメージを通じて、多孔性高分子で形成されていることを確認することができる。

【0064】

実施例1のカプセルを指で数回摩ったとき、カプセルの状態を示した図1の（b）を通じて、カプセルが割れながら色素の発色が起こることを立証した。

【0065】

さらに、EDXマッピングを通じて、高分子カプセルに含まれるSi、Ti、O、Br元素が均等に分布されていることを図2で確認することによって、色素の含浸可否を立証することができる。

【0066】

〔試験例2〕高分子の種類および溶媒との比率による色素の変色可否確認

【0067】

高分子として、エチルセルロース、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ乳酸（PLA）またはポリ（メチルメタクリレート）0.075gを5mLのDCM溶液に溶解させる。Red 27色素0.01gを5mLのDCMに溶解させる。2つの溶液を各々別に製造した後、混合して色相の変化を観察した。観察結果は、図3に示した。

【0068】

図3において（1）～（3）は、エチルセルロースを各々4cps、100cps、300cpsを使用したことを示しているが、分子量が大きくなるほど色相がより濃いことが示された。

【0069】

一方、図3において（4）および（5）は、ポリビニルピロリドンの分子量が各々55,000、360,000のものを使用したことを示しているが、ポリビニルピロリドンの分子量が大きくなるほど色相が薄いことが示された。

【0070】

したがって、色相の差が少しあるものの、結論的に高分子の分子量に相関せずに変色があることが観察された。

【0071】

他の種類の高分子バインダーであるPCL、PLA、架橋されたPMMAを使用する場合

10

20

30

40

50

、Red 27 Lakeの変色はないが、ガラス転移温度（ T_g ）が 105°C 以下であり、一般にメイクアップ化粧品、特にリップメイクアップ化粧品の製造温度である 95°C 以上で安定性が確保されないため、本発明の色素カプセルに適用するには適合しない〔図3の（6）～（8）参照〕。

【0072】

〔試験例3〕色素カプセルの高温安定性評価

【0073】

一般にメイクアップ化粧品、特にリップメイクアップ化粧品は、高温で製造されるため、カプセルが高温で安定性を維持しているかの可否を確認した。

【0074】

具体的には、高分子の含量と色素の含量とを異にした上記の実施例1～3（各々、高分子含量 10% ＋色素含量 10% 、高分子含量 20% ＋色素含量 10% 、高分子含量 20% ＋色素含量 50% ）のカプセルを、オーブン 100°C で1時間または24時間熱処理した後、走査電子顕微鏡でカプセル状態を観察した（SEM）。観察結果は、下記の表1、図4（1時間熱処理）および図5（24時間熱処理）に示されている。

【0075】

【表1】

	高分子含量 10% ＋ 色素含量 10%	高分子含量 20% ＋ 色素含量 10%	高分子含量 20% ＋ 色素含量 50%
オーブン 100°C で1時間熱処理	SEM分析結果、すべて安定している		
オーブン 100°C で24時間熱処理			

【0076】

上記の表1に示したように、本発明にしたがって製造した色素カプセルは、高温である 100°C で高分子を1時間または24時間熱処理したとき、すべて安定性を維持を確認することができる。

【0077】

〔試験例4〕色素カプセルの硬度（割れ性）評価

【0078】

本発明による色素カプセルの硬度（割れ性）を次のような方法で確認した。

【0079】

具体的には、高分子含量と色素の含量を異にした上記の実施例1～3（各々、高分子含量 10% ＋色素含量 10% 、高分子含量 20% ＋色素含量 10% 、高分子含量 20% ＋色素含量 50% ）のカプセルを、手で1回、3回または7回摩った後、カプセルが割れているかの可否を確認した。このとき、割れているかの可否は、SEMを通じて確認した。

【0080】

評価結果は、下記の表2および図6に示す。

【0081】

10

20

30

40

50

【表 2】

	高分子含量 10% + 色素含量 10%	高分子含量 20% + 色素含量 10%	高分子含量 20% + 色素含量 50%
手で 1 回摩ったとき	割れない	割れない	割れない
手で 3 回摩ったとき	割れる	割れる	割れない
手で 7 回摩ったとき	割れる	割れる	割れる

10

【0082】

上記の表 2 および図 6 の結果を見ると、高分子バインダーの含量が高くなるほど硬度が高くなって簡単に割れず、手で 7 回程度摩ったときにはカプセルがすべて割れて発色が起こったため、特別な道具や装置なしにユーザーがメイクアップ時に容易に皮膚で発色が起こり得るようにすることが確認できる。

【0083】

【試験例 5】 リップスティック剤形テスト前と後のカプセルの割れ性評価

【0084】

リップスティック剤形を作ったとき、剤形テストした後、カプセルが割れずにそのまま維持されることを確認した（図 7 参照）。

20

【0085】

【試験例 6】 高分子種類を変えたり、カプセル外郭を変えたりしたときの、カプセルの割れ性評価

【0086】

高分子の種類としてエチルセルロースを使用したり、酸化鉄を担持したシリカを使用したりすると、手で 7 回摩ってもカプセルが割れないことを確認した（図 8 参照）。

【0087】

【試験例 7】 カプセルの外観色発現と皮膚着色力観察

【0088】

本発明による色素カプセルを含むリップスティック剤形を下記の表 3 の組成で製造した。剤形（a）は、カプセル化しない Red 27 を含有するものであり、剤形（b）～（d）は、カプセル化した Red 27 を含有するものであるが、剤形（b）は、Red 27 10% + 高分子 5%、剤形（c）は、Red 27 10% + 高分子 5% + クエン酸 1%、剤形（d）は、Red 27 10% + 高分子 5% + クエン酸 5% を含有するものである。

30

【0089】

このような組成で製造したリップスティック剤形を、手の甲皮膚へ塗布した後、発色程度を観察し、高分子カプセルの外観色発現と皮膚着色力結果を図 9 に示した。

【0090】

40

50

【表 3】

(単位：重量%)

	剤形 (a)	剤形 (b)	剤形 (c)	剤形 (d)
ポリエチレン	15.0	15.0	15.0	15.0
ジステアリル マレート	30.0	30.0	30.0	30.0
ワセリン	20.0	20.0	20.0	20.0
カプリル／カ プリン酸トリ グリセリド	15.0	15.0	15.0	15.0
Red 27	0.1	—	—	—
カプセル	—	1.0	1.0	1.0

10

【0091】

カプセル化しない色素を含有する剤形 (a) とカプセル化した色素を含有する剤形 (b) とを示した図 9 の (a) および (b) を比較すると、色素をカプセル化することのみでもリップスティックの外観色発現を抑制できることが分かる。

20

【0092】

さらに、クエン酸を添加してカプセル内部の pH を酸性で調節すれば、図 9 の (c) と (d) のように外観色を無色に近く調節することができ、特に図 9 (d) を通じてクエン酸の含量を 5 重量%にすることが最適化条件であることを確認することができる。

【0093】

一方、剤形 (a) ～ (d) 各々を皮膚へ塗布した結果は、下段の (1) ～ (4) に示したが、それから剤形の外観色が抑制されても皮膚に対する着色力はそのまま維持することが確認できる。

【0094】

【試験例 8】 クエン酸含量によるカプセルの外観色発現観察

30

【0095】

本発明による色素カプセルを含有するリップスティック剤形を下記の表 4 の組成で製造した。剤形 (a) は、実施例 4 のカプセル、剤形 (b) は、実施例 5 のカプセル、剤形 (c) は、実施例 6 のカプセル、剤形 (d) は、実施例 7 のカプセルを含有するものである。

【0096】

40

50

【表 4】

(単位：重量%)

	剤形 (a)	剤形 (b)	剤形 (c)	剤形 (d)
ポリエチレン	15.0	15.0	15.0	15.0
ジステアリル マレート	30.0	30.0	30.0	30.0
ワセリン	20.0	20.0	20.0	20.0
カプリル／カ プリン酸トリ グリセリド	15.0	15.0	15.0	15.0
Red 27	—	—	—	—
カプセル	1.0	1.0	1.0	1.0

10

【0097】

このような組成で製造したリップスティック剤形の外観を観察し、クエン酸含量による外観色変化程度を観察した。結果は、図10に示した

【0098】

20

図10を見ると、Red 27 Lakeの含量が一定であるとき、クエン酸の含量を増加させても剤形の外観色は大きく変わらないことが確認できる。

【0099】

これを通じて、クエン酸の含量が一定濃度以上になると、カラー変化におけるクエン酸の役割は大きくないことがわかる。

【0100】

一方、カプセル化しない色素のクエン酸による色相変化程度を確認するために、Red 27 Lake 0.01gをEtOH 10mLに溶解した後、クエン酸を0g、0.01g、0.05g、0.1gおよび1gを添加し〔各々図11の(1)～(5)に該当する〕、Red 27 Lakeの色相変化を観察した。結果は、図11に示した。

30

【0101】

図11を見ると、同量のRed 27 Lakeに対し、クエン酸を0.01g、0.05gおよび0.1gを各々添加した場合、Red 27 Lakeの色相がほぼ同一に表れることが確認できる。

【0102】

【試験例9】 剤形中、Red 27の有無による外観色発現と皮膚着色力観察

【0103】

色素をまったく含有しないリップスティック剤形（剤形1）、本発明による色素（Red 27 Lake）カプセルを含有するリップスティック剤形（剤形2）、およびカプセル化しないRed 27 Lakeを含有するリップスティック剤形（剤形3）を表5の組成で製造した。

40

【0104】

【表 5】

(単位：重量%)

	剤形 1	剤形 2	剤形 3
ポリエチレン	15.0	15.0	15.0
ジステアリルマレート	30.0	30.0	30.0
ワセリン	20.0	20.0	20.0
カプリル／カプリン酸トリグリセリド	15.0	15.0	15.0
RED 7 LAKE (CI 15850:1)	2.0	2.0	2.0
YELLOW 6 LAKE (CI 15985)	3.5	3.5	3.5
IRON OXIDES (CI 77491)	3.5	3.5	3.5
Red 27	—	—	0.1
カプセル	—	1.0	—

【0105】

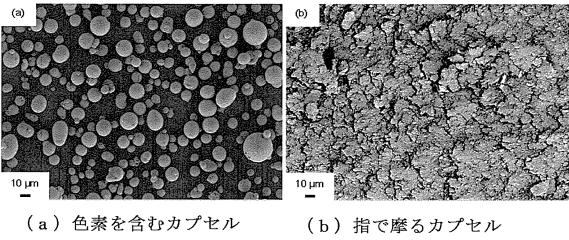
このような組成で製造したリップスティック剤形を手の甲皮膚へ塗布した後、発色程度を観察し、高分子カプセルの外観色発現と皮膚着色力の結果を図12に示した。

【0106】

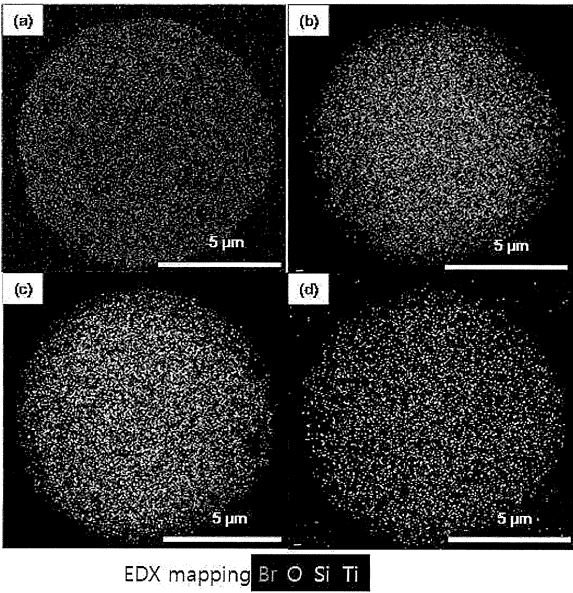
図12を見ると、本願発明によるカプセル化した色素を含有する剤形（剤形2）は、色素がまったく入っていない対照群リップスティック（剤形1）の外観色と同一でありながら、皮膚での発色力はカプセル化しないRed 27色素を含有する剤形（剤形3）と同一に極めて優れていることが確認できる。

【図面】

【図 1】

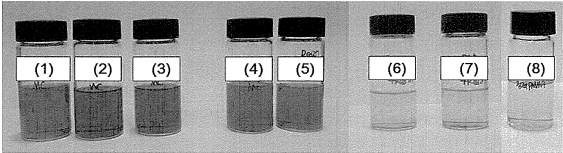


【図 2】



10

【図 3】

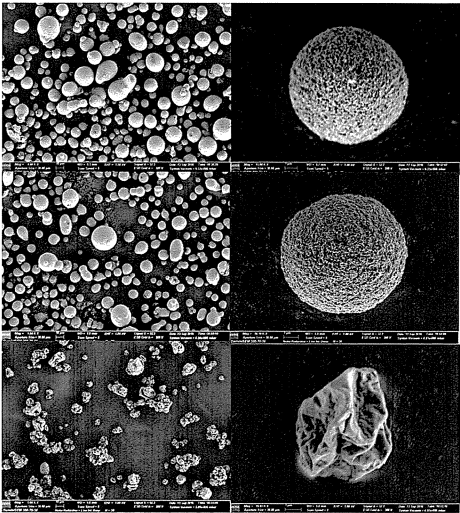


【図 4】

実施例 1
100 °C, 1h

実施例 2
100 °C, 1h

実施例 3
100 °C, 1h



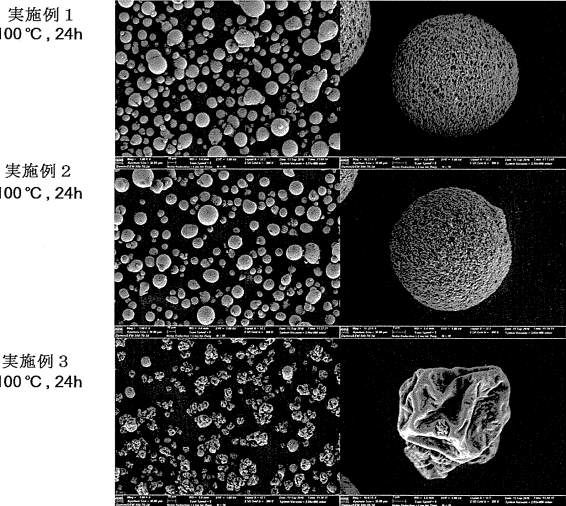
20

30

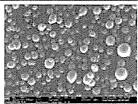
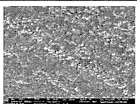
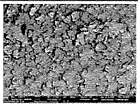
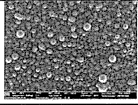
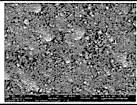
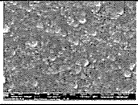
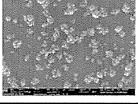
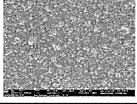
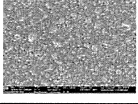
40

50

【図 5】

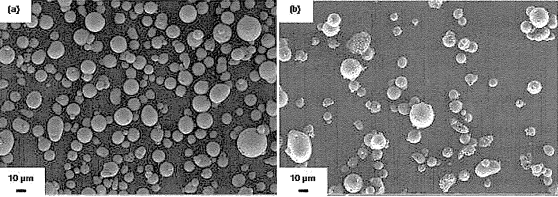


【図 6】

組成含量	Raw data	3回摩る	7回摩る
実施例 1			
実施例 2			
実施例 3			

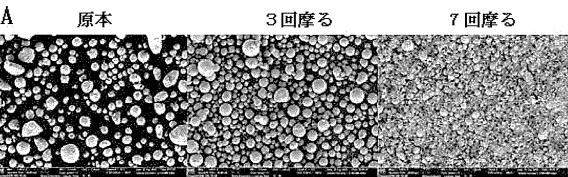
10

【図 7】



剤形テスト前 (a) と後 (b)

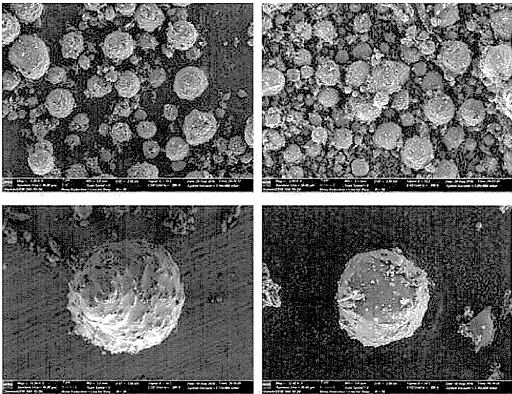
【図 8】



20

Ethylcellulose 高分子を使用して
カプセルの割れ性確認

B



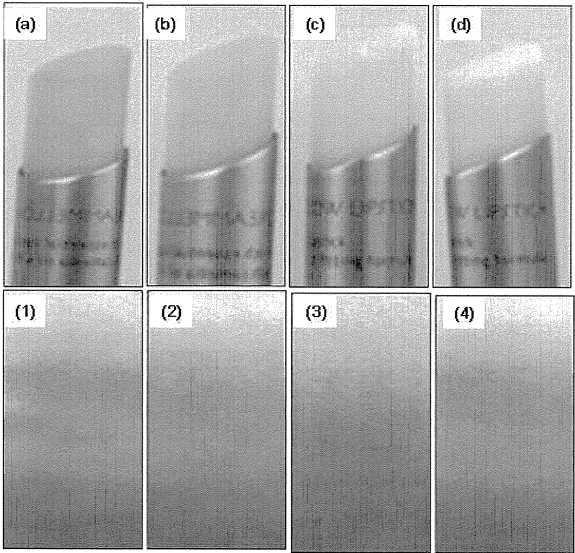
30

(a) (b)

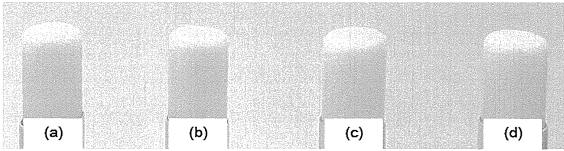
40

50

【図 9】

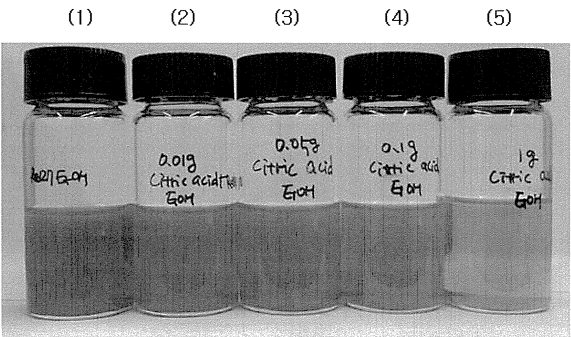


【図 10】

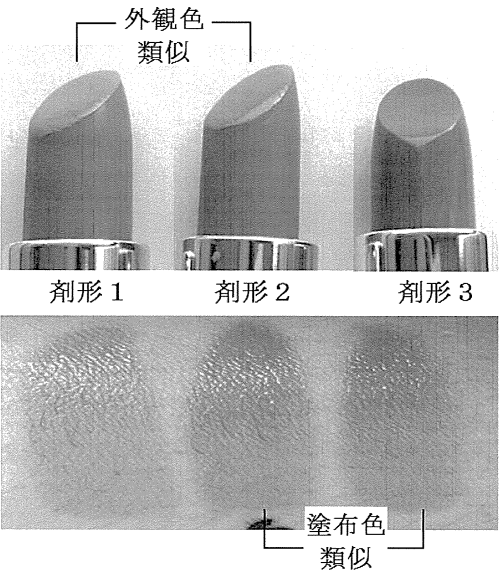


10

【図 11】



【図 12】



20

30

剤形 2 はリップスティックの外観色相が赤くないが、皮膚へ塗布すると赤く表れる。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 Q 1/02 (2006.01)

A 6 1 Q 1/02

A 6 1 Q 1/06 (2006.01)

A 6 1 Q 1/06

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(72)発明者 リー ヤン

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

(72)発明者 イ ヒュン スク

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

(72)発明者 チェ スン キュン

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

(72)発明者 キム ヨン ジン

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

(72)発明者 イ ジョン ファン

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

(72)発明者 キム ウン ジョン

大韓民国 ギョンギード ヨンジン-シ ギフン-グ ヨング-ダエロ 1 9 2 0

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献

特表2011-520001 (JP, A)

特開2005-225766 (JP, A)

特開2011-079804 (JP, A)

特開平06-100416 (JP, A)

特開平03-293028 (JP, A)

特表2011-529104 (JP, A)

特表2017-514827 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0165208 (US, A1)

国際公開第2015/166459 (WO, A1)

国際公開第2015/132791 (WO, A1)

特開2004-250450 (JP, A)

特表2016-537401 (JP, A)

特表2005-507968 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

A 6 1 K 8/00- 8/99

A 6 1 Q 1/00-90/00