

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-52974

(P2010-52974A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 33/18 (2006.01)	C O 1 B 33/18	D 4 C O 8 3
A 6 1 K 8/25 (2006.01)	A 6 1 K 8/25	4 G O 7 2
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	
A 6 1 Q 1/00 (2006.01)	A 6 1 Q 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-218490 (P2008-218490)	(71) 出願人	000190024
(22) 出願日	平成20年8月27日 (2008.8.27)		日揮触媒化成株式会社
			神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
		(74) 代理人	100094341
			弁理士 石田 政久
		(72) 発明者	西田 広泰
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日
			揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		(72) 発明者	中島 昭
			福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日
			揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		Fターム(参考)	4C083 AB171 AB172 AD261 AD262 CC01
			CC04 CC05 CC11 CC12 DD17
			DD21 DD23 FF01
			最終頁に続く

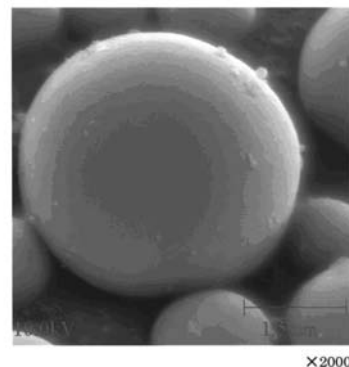
(54) 【発明の名称】 球状シリカ系粒子、その製造方法および該シリカ系粒子を含有してなる化粧料

(57) 【要約】

【課題】 優れた吸油性と圧縮強度を兼ね備えた球状シリカ系粒子を提供する。

【解決手段】 平均粒子径10～300nmのシリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散液とバイオセルロースの水系分散液を、シリカ100質量部に対して、バイオセルロース0.1～20質量部となるように混合した分散液を噴霧乾燥して得られた球状シリカ系粒子であって、平均粒子径が1～100μmの範囲、細孔容積が0.5～3.0ml/gの範囲にある。

【選択図】 図1



X20000

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径 $10 \sim 300 \text{ nm}$ のシリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散液とバイオセルロースの水系分散液を、シリカ 100 質量部に対して、バイオセルロース $0.1 \sim 20$ 質量部となるように混合した分散液を噴霧乾燥して得られた球状シリカ系粒子であって、平均粒子径が $1 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲、細孔容積が $0.5 \sim 3.0 \text{ ml/g}$ の範囲にあることを特徴とする球状シリカ系粒子。

【請求項 2】

平均粒子径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあるシリカ微粒子 100 質量部とバイオセルロース $0.1 \sim 20$ 質量部を含み、平均粒子径が $1 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲、細孔容積が $0.5 \sim 3.0 \text{ ml/g}$ の範囲にあることを特徴とする球状シリカ系粒子。

10

【請求項 3】

前記シリカ系粒子の吸油量が $100 \sim 400 \text{ ml/100 g}$ の範囲にあり、圧縮強度が $1 \sim 20 \text{ Kg f/mm}^2$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の球状シリカ系粒子。

【請求項 4】

請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の球状シリカ系粒子を含有してなる化粧料。

【請求項 5】

平均粒子径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあるシリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散媒 100 質量部（固形分換算）と、バイオセルロース分散液 $0.1 \sim 20$ 質量部（固形分換算）とを含む混合液を噴霧乾燥処理することを特徴とする球状シリカ系粒子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料、化粧料等として好適な、吸油性に優れた球状シリカ系粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、シリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機酸化物球状粒子、あるいはさらに有機基を含むこれら無機酸化物球状粒子や、PMMA、ナイロン、シリコーン、ポリスチレン等の樹脂系球状粒子が、パウダーファンデーション等のメーキャップ化粧品や乳液等の皮膚用化粧品に配合されて使用されている。この球状粒子の配合効果は、皮膚上で球状粒子がローリングする事による滑り性等の感触の向上である。無機酸化物系粒子の場合、硬度が高いため主としてサラサラとしたドライな感触が得られ、樹脂系粒子の場合は硬度が比較的低いためにソフトな感触が得られる。

30

【0003】

これらの感触は、球状粒子の平均粒子径、粒子径分布の他、粒子を構成する物質の物理的あるいは化学的な性質に左右される。具体的には化粧品として用いた場合の使用感は粒子の硬さによる以外に、粒子を構成する物質の化学的性質にも影響される。例えばアミド結合を有するナイロンは、非常に皮膚になじみやすく滑らかな使用感が出せるという特徴がある。

40

【0004】

粒子を硬さの尺度から類別すると、現在市販されている中で柔軟性の高い化粧品用粉体としてはシリコーンゴムからなる粒子などが挙げられ、一方、硬い球状粉体としてはシリカ等の無機酸化物粒子などが挙げられる。PMMA、ポリスチレン、シリコーン、ナイロン等の樹脂球状粉体の硬さは前二者の間の硬さに相当する。樹脂粒子の場合は、同種類の樹脂においても架橋等による分子構造の調節、あるいは柔軟性を高めるための成分の配合等によりある程度の硬さの調整はできるものの、広い範囲で粒子の硬さを調整することが困難で、このため所望の柔軟性あるいは硬度を有する球状粒子を得ることが困難であった

50

。

【0005】

特開昭62-234008号公報〔特許文献1〕、特開昭62-181211号公報〔特許文献2〕および特開平3-18140号公報〔特許文献3〕には、球状粉末を配合して化粧料の伸び、伸びの軽さ等の感触を改良する手段として、加圧崩壊性を有する球状粒子を用いることが開示されている。

【0006】

例えば、特開平3-18140号公報〔特許文献1〕には、化粧品用粉体と無機コロイド溶液が所定比率で分散媒中に分散されたスラリー状物を噴霧乾燥し、所定のズリ破壊強度を示す加圧崩壊性球状粉体およびそれを配合した肌用化粧料が提案されている。この化粧料は、皮膚に塗布する際のズリ応力によってこの加圧崩壊性球状粒子が徐々に崩壊することによって、皮膚上での伸び、軽さを向上させる効果を有する。

10

【0007】

しかしながら、化粧料の調製条件あるいは化粧料の種類によっては異なる粒子の硬さあるいは柔らかさが求められ、この球状粒子の硬さあるいは柔らかさ、加圧崩壊性等を自由に調整することが求められている。また、上記球状粒子は使用時に粒子が徐々に崩壊するため、皮膚上で球状粒子が崩壊することなくローリングすることによって得られる滑り性あるいはサラサラとしたドライな感触やクリーミーな感触が得られないという課題を有している。

20

【0008】

【特許文献1】特開平3-18140号公報

【特許文献2】特開昭62-181211号公報

【特許文献3】特開平3-18140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、優れた吸油性と圧縮強度を兼ね備えた球状シリカ系粒子とその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、吸油性に優れ、皮膚上での伸びや軽さ（さら感）に優れる化粧料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明の球状シリカ系粒子は、平均粒子径10～300nmのシリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散液とバイオセルロースの水系分散液を、シリカ100質量部に対して、バイオセルロース0.1～20質量部となるように混合した分散液を噴霧乾燥して得られた球状シリカ系粒子であって、平均粒子径が1～100μmの範囲、細孔容積が0.5～3.0ml/gの範囲にあることを特徴とする。

本発明の球状シリカ系粒子は、平均粒子径が10～300nmの範囲にあるシリカ微粒子100質量部とバイオセルロース0.1～20質量部を含み、平均粒子径が1～100μmの範囲、細孔容積が0.5～3.0ml/gの範囲にあることを特徴とする。

前記シリカ系粒子の吸油量は100～400ml/100gの範囲にあり、圧縮強度は1～20Kgf/mm²の範囲にあることが好ましい。

40

【0011】

本発明の化粧料は、前記球状シリカ系粒子を含有することを特徴とする。

【0012】

本発明の球状シリカ系粒子の製造方法は、平均粒子径が10～300nmの範囲にあるシリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散液100質量部（固形分換算）と、バイオセルロース分散液0.1～20質量部（固形分換算）とを含む混合液を噴霧乾燥処理することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

50

本発明に係る球状シリカ系粒子は、優れた吸油性と圧縮強度を兼ね備えた粒子である。また、本発明に係る該シリカ系粒子を含有してなる化粧料は、余分な皮脂を吸収除去し、化粧崩れを抑制することができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

1. 球状シリカ系粒子

本発明に係る球状シリカ系粒子は、シリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカ微粒子分散液とバイオセルロースの水系分散液とを混合した分散液を噴霧乾燥処理して得られるものであり、該シリカ系粒子は、シリカ微粒子とバイオセルロースを含んだ略球状の粒子である。このシリカ系粒子の物性は、該シリカ系粒子を構成するシリカ微粒子とバイオセルロースの質量比に依存する傾向にあるものの、単位質量あたりの吸油量がシリカ微粒子より高く、粒子の圧縮強度は実用的な水準を維持するものである。

【0015】

本発明に係るシリカ系粒子の平均粒子径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあるものが好ましい。シリカ系粒子の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合は、粒子の平均細孔径が小さく、吸油性が低下する。他方、シリカ系粒子の平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ を超える場合は、使用感が悪化する場合がある。シリカ系粒子のより好ましい平均粒子径範囲としては、 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲が推奨される。なお、前記シリカ系粒子の粒子径は、遠心沈降法により測定された粒子径を意味する。

【0016】

シリカ系粒子の細孔容積は $0.5 \sim 3.0 \text{ ml/g}$ の範囲にあることが必要である。

シリカ系粒子の細孔容積が 0.5 ml/g 未満の場合は、化粧料として使用した場合に、吸油性が低く、実用上問題が生じる場合がある。他方、細孔容積が 3.0 ml/g を超える場合は、シリカ系粒子の構造が脆弱になるため、実用状問題となる場合がある。シリカ系粒子の細孔容積については、より好適には $0.7 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ の範囲が推奨される。なお、本発明に係るシリカ系粒子は、前記細孔容積範囲をとるものであり、いわゆる多孔質粒子（ないしは球状多孔質シリカ系粒子）と見做することができる。

【0017】

本発明に係るシリカ系粒子については、その吸油量が $100 \sim 400 \text{ ml/100 g}$ の範囲にあり、圧縮強度が $1 \sim 20 \text{ Kg f/mm}^2$ の範囲にあることが好ましい。吸油量がこの範囲にあるシリカ系粒子は、例えば、化粧料に適用した場合、余分な皮脂を吸収除去し、化粧崩れを抑制する効果が見られる。また、圧縮強度が前記範囲にあることにより、化粧料に十分なさらさら感を付与することができる。なお、本発明における吸油量は、煮あまに油に対する吸油量で換算されたものである。その測定方法については後述する。

吸油量が 100 ml/100 g 未満の場合は、前記の様な化粧崩れ抑制効果が十分にみられない場合がある。他方、吸油量が 400 ml/100 g を超える場合は、他の化粧料成分に悪影響を与える場合がある。圧縮強度が 1 Kg f/mm^2 未満の場合は、粒子が壊れて滑り性が悪くなり、ざらつきやすい等の傾向が大きくなり望ましくない。他方、圧縮強度が 20 Kg f/mm^2 を超える場合は、粒子間の磨耗性が大きくなり、ソフト感が悪くなる等の問題が生じ易くなる。なお、本発明に係る球状シリカ系粒子の圧縮強度 $[\text{Kg f/mm}^2]$ は、後記した微小圧縮試験機により、所定の条件にて測定されたものを意味する。

【0018】

シリカ微粒子

前記シリカ系粒子に含まれるシリカ微粒子の平均粒子径としては、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲が好適である。平均粒子径が 10 nm 未満では、シリカ系粒子が十分な吸油性を示すことができる程度の細孔容積を有さなくなる場合があるため好ましくない。また、その平均粒子径が 300 nm を超える場合は、シリカ微粒子粒子自体の透明性の低下が顕著となる。なお、前記シリカ微粒子の粒子径については、動的光散乱法により測定された粒子径を意味する。

前記シリカ微粒子分散液としては、公知のシリカ微粒子分散液（シリカゾル）を使用することができる。シリカ系微粒子分散液の製造方法としては、例えば、次の（１）～（４）の製造方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００１９】

（１）アルカリ金属珪酸塩、第３級アンモニウム珪酸塩、第４級アンモニウム珪酸塩またはグアニジン珪酸塩から選ばれる水溶性珪酸塩を、脱アルカリすることにより得られる珪酸液をアルカリ存在下で加熱することにより珪酸を重合する工程を含むシリカゾルの製造方法

この製造方法の例としては、まず、珪酸アルカリ水溶液をシリカ濃度３～１０重量％に水で希釈し、次いでＨ型強酸性陽イオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし、必要に応じてＯＨ型強塩基性陰イオン交換樹脂に接触させて脱アニオンし、活性珪酸を調製する。次いでｐＨが８以上となるようアルカリ物質を加え、５０℃以上に加熱することにより平均粒子径６０ｎｍ以下のシリカゾルを製造する方法を挙げることができる。

【００２０】

（２）核粒子分散液に酸性珪酸液を添加することにより、核粒子の粒子成長を行うシリカゾルの製造方法

この製造方法において、核粒子分散液としては、核粒子として機能すれば特に制限はなく従来公知のシリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、シリカーアルミナ、シリカージルコニア、シリカーセリア、シリカーチタニア等の微粒子の分散液を用いることができる。なかでも、本願出願人による特開平５－１３２３０９号公報、特開平７－１０５５２２号公報等に掲載したシリカゾル、シリカ系複合酸化物ゾルは粒子径分布が均一なシリカ粒子が得られるので好ましい。

【００２１】

核粒子分散液には酸性珪酸液の添加前に珪酸アルカリが加えられていることが好ましい。珪酸アルカリが添加されていると、次に粒子成長用の酸性珪酸液を加える際に、分散媒中に溶解した SiO_2 濃度が予め高くされているので核粒子への珪酸の析出が早く起こり、また分散液のｐＨを概ね８～１２、好ましくは９．５～１１．５に調整することができる。此处で用いる珪酸アルカリとしては、ケイ酸カリウム（カリ水硝子）等、ケイ酸ナトリウム（ナトリウム水硝子）以外の珪酸アルカリあるいは４級アミンなど有機塩基にシリカを溶解した溶液を用いることが好ましい。また、必要に応じて NaOH 以外のアルカリ金属水酸化物、アンモニウム、４級アンモニウムハイドライドを添加することができる。さらに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ金属水酸化物なども好適に用いることができる。

【００２２】

予め核粒子が分散していなくても、珪酸アルカリ水溶液に後述する酸性珪酸液を加えていくとシリカ濃度が高くなったところで核粒子が発生するので、このような核粒子分散液も好適に用いることができる。核粒子分散液の濃度は核粒子の大きさによっても異なるが、 SiO_2 として０．００５～２０重量％、さらには０．０１～１０重量％の範囲にあることが好ましい。

核粒子の濃度が０．００５重量％未満の場合は、粒子成長を行うために温度を高めた場合核粒子の一部または全部が溶解することがあり、核粒子の全部が溶解すると核粒子分散液を用いる効果が得られず、核粒子の一部が溶解した場合は得られるシリカ粒子の粒子径が不均一になる傾向があり、同様に核粒子分散液を用いる効果が得られないことがある。一方、核粒子の濃度が２０重量％を越えると、核粒子当たりの酸性珪酸液の添加割合を低濃度の場合と同一にするには珪酸液の添加速度を速めることになるが、この場合、酸性珪酸液の核粒子表面への析出が追従できず、酸性珪酸液がゲル化することがある。

核粒子の平均粒子径は前記したシリカ粒子が得られれば、特に制限はない。

【００２３】

（３）珪酸塩を酸で中和して得られるシリカヒドロゲルを洗浄して、塩類を除去し、アルカリを添加した後、加熱することによりシリカヒドロゲルを解膠する工程を含むシリカゾ

ルの製造方法

この製造方法は解膠法と呼ばれるもので、通常は、珪酸塩の水溶液を酸で中和して、シリカヒドロゲルを調製し、化学的手段または機械的な手段にて、シリカヒドロゲルをスラリー状ないしは分散溶液にする方法として知られている。

【0024】

ここで、化学的手段としては、シリカヒドロゲルにアルカリを添加し、所望により加熱する方法が挙げられる。また、機械的手段としては、攪拌器などの装置を使用する方法を挙げることができる。これらの化学的手段と機械的な手段は併用されても差し支えない。

具体的には、珪酸塩を酸で中和して得られるシリカヒドロゲルを洗浄して、塩類を除去し、アルカリを添加し、60～200℃の範囲に加熱することにより、シリカヒドロゲルを解膠して、シリカゾルを調製する。

【0025】

この製造方法で原料として使用する珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩、アンモニウム珪酸塩および有機塩基の珪酸塩から選ばれる1種または2種以上の珪酸塩が好ましい。アルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム（水ガラス）や珪酸カリウムが有機塩基としては、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。

【0026】

（4）加水分解性基を有する珪素化合物を加水分解して、得られた珪酸を重合する工程を含むシリカゾルの製造方法

この製造方法の例としては、シード粒子が分散された水－有機溶媒系分散液にテトラエトキシシランを添加して該テトラエトキシシランを加水分解し、前記シード粒子上にシリカを付着させて粒子成長を行わせて単分散したシリカ粒子を製造する方法などが知られている。

【0027】

原料となるシリカ系ゾルの固形分濃度については、10～50質量％の範囲のものが使用される。また、シリカ系ゾルについては単分散状態にあるものが、後の工程で粒子径を均一化させる上で好ましい。なお、原料として市販のシリカゾルを適用することも勿論可能である。その場合、市販品はシリカ濃度20～50％の高濃度のものを使用するのが経済的である。また、使用前に、所望により、イオン交換、濾過、濃度調整などを行っても良い。

【0028】

バイオセルロース

シリカ微粒子100質量部に対するバイオセルロース（固形分換算）の混合量については、0.1～20質量部の範囲が好ましい。バイオセルロースの混合量が0.1質量部未満の場合、噴霧乾燥後の収縮が大きく、得られたシリカ系粒子の細孔容積が低下し、吸油性が低下する場合がある。他方、バイオセルロース（固形分換算）の混合量が20質量部を超える場合は、噴霧乾燥後の収縮が小さいものの、粒子の保形性が低下する場合がある。シリカ微粒子100質量部に対するバイオセルロース（固形分換算）のより好適な混合量範囲としては、1～10質量部の範囲を挙げることができる。

【0029】

バイオセルロースは、従来の植物性セルロースと比べて、高結晶性であり、均一な幅の超微細構造を有し、重量平均重合度も高いものである。このため水に分散させた場合、高粘性で懸濁安定性に優れている。以下、バイオセルロースについて詳述する。

【0030】

バイオセルロースは、バクテリアセルロースとも呼ばれるものであり、例えば、酢酸菌などの微生物の培養により生産されるセルロースを意味する。植物セルロースの大部分は、高等植物によって生産されるが、植物以外の微生物により生産されるセルロースはバイ

10

20

30

40

50

オセルロース（またはバクテリアセルロース）と呼ばれる。バイオセルロースについては、例えば、酢酸菌の一種は、培養すると培地の表面にゲル状のセルロース膜を生産する。この様なバイオセルロースは、植物セルロースとは異なる性質を有するものである。

バイオセルロースと植物セルロースの相違点は、その微細構造にある。植物セルロースは、セルロース分子鎖が多数集束し、ミクロフィブリルと呼ばれる細い繊維を形成し、さらにこのミクロフィブリルが集束し、フィブリルから段階的に、より高次の構造を形成することが知られている。

【0031】

これに対してバイオセルロースは、菌細胞から分泌されたセルロースのミクロフィブリルが、そのままの太さで網目状の構造を形成するものであり、一般に厚さ1～20nm、幅10nm～1μmのリボン様のミクロフィブリル構造を有するものである。通常はゲル状であり、その含水率は95%（w/v）以上である。

バイオセルロースの構造は、セルロースおよびセルロースを主鎖としたヘテロ多糖を含むものであるか、あるいはグルカンを含むものである。ヘテロ多糖を含む場合におけるセルロース以外の成分はマンノース、フラクトース、ガラクトース、キシロース、アラビノース、ラムノースまたはグルクロン酸などの六炭糖、五炭糖または有機酸等である。なお、これらの多糖については、単一物質であってもよく、2種以上の多糖が水素結合などにより混在していても構わない。本発明に適用するバイオセルロースについては、前記のようなものであればいかなるものでも使用可能である。

【0032】

バイオセルロースは微生物の培養物から分離された精製品の他、用途によっては、ある程度不純物を含むものであっても良い。例えば、培養液中の残糖、酵母エキスなどが微生物セルロース残留していても構わない。また菌体がある程度含まれていても良い。

【0033】

このようなバイオセルロースを産生する微生物については、特に限定されるものではない。例えば、アセトバクター・アセチ・サブスピーシス・キシリナム (*Acetobacteraceti* subsp./xylinum) ATCC 10821あるいは同パストウリアヌス (*A. pasteurianus*)、同ランセンス (*A. rancens*)、サルシナ・ベントリクリ (*Sarcina ventriculi*)、バクテリウム・キシロイデス (*Bacterium xyloides*)、シュードモナス属細菌、アグロバクテリウム属細菌等を挙げることができる。

【0034】

本発明に適用するバイオセルロースについては、市販品をそのまま適用してもよく、あるいはバイオセルロース繊維どうしの膠着を防止し、シリカ微粒子が分散液中に均一に分散できるように、ゲル状のバイオセルロースを微粉碎して、スラリーにしたり、又は乾燥してパウダー状にしてから本発明に係る製造方法に適用しても構わない。ここで、バイオセルロースの粉碎方法は特に限定されるものではないが、例えば、ホモジナイザーにより、水中にて高速回転してせん断する方法または酸加水分解処理を施した後、機械的せん断する手法を用いることができる。

【0035】

2. シリカ系粒子の製造方法

本発明に係るシリカ系微粒子の製造方法は、平均粒子径が10～300nmの範囲にあるシリカ微粒子分散液100質量部（固形分換算）と、バイオセルロース分散液0.1～20質量部（固形分換算）とを混合して混合液を調製し、該混合液を噴霧乾燥することを特徴とする。

前記混合液の溶媒については、水または有機溶媒が使用される。有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール等の多価アルコール等を用いることができる。

【0036】

前記噴霧液の濃度については、固形分換算で5～60重量%、特に、10～50重量%の範囲にあることが好ましい。噴霧液の固形分濃度が5重量%未満の場合は、シリカ微粒

10

20

30

40

50

子とバイオセルロースの集合体を得られ難い。噴霧液の濃度が60重量%を越えると、噴霧液が不安定になり球状の集合体を得難くなる。また、後述する噴霧乾燥を連続的に行えず、集合体の収率が低下する。

【0037】

前記噴霧液の噴霧乾燥方法としては、前記した集合体を得られれば特に制限はなく、回転ディスク法、加圧ノズル法、2流体ノズル法など従来公知の方法を採用することができる。特に、特公平2-61406号公報に開示された2流体ノズル方法は、粒子径分布の均一な球状の微粒子集合体を得ることができ、また平均粒子径をコントロールすることが容易であるので好ましい。

【0038】

このときの乾燥温度は、噴霧液の濃度、処理速度等によっても異なるが、スプレードライヤーを使用する場合、例えば、スプレードライヤーの入口温度としては100～400℃、噴霧速度0.5～3L/分、出口温度40～200℃などの条件が好ましい。

入口温度が100℃未満では、乾燥が不十分で球状とならず、不定形粒子が多くなり、分散性に問題が生じ易くなる。400℃を超える場合は、バイオセルロースの酸化による網状構造の分解が起こるため、着色した粉末となる場合がある。

また、出口温度が40℃未満では乾燥が不十分で球状とならず、不定形粒子が多くなり、分散性の問題が生じ易くなる。200℃を超える場合は、シリカ粒子表面のシラノール基の縮合が促進され、粒子の収縮が大きく、割れによって、粒子が不定形となる等の問題がある。

【0039】

3. 球状シリカ系粒子を含む化粧料

具体的な化粧料としては、ファンデーション、おしろい等の固形状の化粧料、ポディーパウダー、ベビーパウダー等の粉体状の化粧料、乳液、クリーム、化粧水、ローション等の液体状化粧料、清拭用シート、油取紙等のシート状化粧料を挙げることができる。

【0040】

これらの化粧料への配合割合は、化粧料の種類によっても異なるが、おしろい、ファンデーション等の固形状化粧料の場合は1～20重量%が好ましく、更に好ましくは3～15重量%が推奨される。また、粉体状化粧料の場合は、1～20重量%が好ましく、更に好ましくは3～15重量%が推奨される。液状化粧料の場合は、1～15重量%が好ましく、更に好ましくは3～10重量%が推奨される。シート状化粧料の場合は、1～20重量%が好ましく、更に好ましくは1～15重量%が推奨される。

【0041】

前記化粧料には、シリカ系粒子に加えて、必要な他の成分を使用することができる。例えば、滑り性向上のため、有機樹脂粒子や通常のシリカ等と混合して用いることができる。また、触感向上のため、マイカ等の無機微粒子、酸化鉄、酸化チタン、群青、紺青、カーボンブラック等の顔料、又は合成染料等を添加しても構わない。

【0042】

液状化粧料の場合、液状の媒体として、特に限定されるものではないが、水、アルコール、有機オイル、シリコンオイル、油脂等を用いることもできる。

シート状化粧料の場合、基材としては、天然繊維又は合成繊維の織布又は不織布のいずれも用いることができる。

また、前記化粧料には、上記他の成分以外に、抗菌剤、保湿剤、美白剤、UV遮蔽剤、制汗剤、消臭剤、香料等を添加しても構わない。

【0043】

本発明の化粧料は、高い吸油量を有する球状シリカ系粒子を使用することで、余分な皮脂を吸収除去し、化粧崩れを抑制することができるものである。

次に、本発明の実施例その他で採用された測定方法を具体的に述べれば、以下の通りである。

【0044】

〔動的光散乱法による平均粒子径の測定方法〕

シリカ微粒子の平均粒子径については、試料シリカ微粒子分散液を0.58%アンモニア水にて希釈して、固形分濃度1質量%に調整し、粒径測定装置（大塚電子社製、レーザー粒径解析システム：LP-510モデルPAR-II）を用いて測定した。

【0045】

〔遠心沈降法による平均粒子径の測定方法〕

球状シリカ系粒子の平均粒子径については、まず、球状シリカ系粒子の分散液（水または40質量%グリセリン溶媒、固形分濃度0.1～5質量%）を超音波発生機（iuch社製、US-2型）に5分間分散する。更に、水またはグリセリンを加えて適度に濃度を調節した分散液より、ガラスセル（長さ10mm、幅10mm、高さ45cmのサイズ）に当該分散液を取り、遠心沈降式粒度分布測定装置（堀場製作所製：CAPA-700）を用いて平均粒子径を測定した。

10

【0046】

〔細孔容積の測定方法〕

球状シリカ系粒子の細孔容積については、先ず、球状シリカ系粒子からなる試料10gをルツボに取り、300℃で1時間乾燥後、デシケーターに入れて室温まで冷却した。次いで、よく洗浄したセルに1g試料を取り、窒素吸着装置（自社製）を用いて窒素を吸着させ、以下の式から細孔容積を算出した。

$$\text{細孔容積 (ml/g)} = (0.001567 \times (V - V_c) / w)$$

但し、0.001567：窒素ガスと液体窒素の密度の比、V：圧力735mmHgでの標準状態の吸着量（ml）、V_c：圧力735mmHgでのセルブランク（ml）、W：試料重量（g）である。

20

【0047】

〔吸油量の測定方法〕

球状シリカ系粒子からなる粉体1.5gを薬包紙に採取し、ガラス測定板に移す。次に、煮あまに油（JISK5101に規定するもの）をビュレットから1回に4.5滴ずつ試料に滴下し、全体をヘラで練り合わせる。この滴下と練あわせを繰り返し、一つのかたまり状態となった時を終点とし、次式にて吸油量を算出する。次式において、Aは煮あまに油の滴下量（ml）を、Wは試料の採取量（g）を表す。

$$\text{吸油量 (ml/100g)} = (A/W) \times 100$$

30

【0048】

〔圧縮強度の測定方法〕

平均粒子径±0.5μmの範囲にある球状シリカ系粒子1個を試料として採り、微小圧縮強度試験機（島津製作所製、MCTM-200）を用いて、この試料に一定の負荷速度で荷重を負荷し、粒子が破壊した時点の加重値を圧縮強度（kgf/mm²）とする。さらに、この操作を4回繰り返し、5個の試料について圧縮強度を測定し、その平均値を粒子圧縮強度とする。

【実施例1】

【0049】

シリカ分散液（平均粒子径70nm、固形分濃度20質量%）の500gを、バイオセルローズ分散液（1質量%）の100gに加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

40

このバイオセルローズは、静置培養で生産した、厚さ5nm、幅130nm（平均値）のマイクロフィブリル構造を有するものである。以下の実施例、比較例においても、同じバイオセルローズで濃度の異なる水分散液を使用した。

【0050】

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO社製、NIRO ATMIZER）に供し、入口温度280℃、出口温度110℃、噴霧速度2リットル/分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径5μm、細孔容積0.76ml/gのシリカ系粒子が得られた。

得られたシリカ系粒子について吸油量と圧縮強度を測定し、その結果を以下の実施例、比較例の測定結果と共に表1に記す。

50

【実施例 2】

【0051】

シリカ分散液（平均粒子径 80 nm、固形分濃度 20 質量％）の 500 g を、バイオセルロース分散液（5 質量％）の 100 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 10 μm、細孔容積 0.90 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【実施例 3】

【0052】

シリカ分散液（平均粒子径 80 nm、固形分濃度 20 質量％）の 500 g を、バイオセルロース分散液（10 質量％）の 100 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 7 μm、細孔容積 1.10 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【実施例 4】

【0053】

シリカ分散液（平均粒子径 150 nm、固形分濃度 20 質量％）の 500 g を、バイオセルロース分散液（1 質量％）の 100 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 40 μm、細孔容積 1.00 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【実施例 5】

【0054】

シリカ分散液（平均粒子径 70 nm、固形分濃度 20 質量％）の 500 g を、バイオセルロース分散液（15 質量％）の 100 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 5 μm、細孔容積 2.01 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【比較例 1】

【0055】

シリカ粒子（平均粒子径 1000 nm）100 g を、純水 400 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 50 μm、細孔容積 0.3 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【比較例 2】

【0056】

シリカ粒子（平均粒子径 500 nm）100 g を、純水 400 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 50 μm、細孔容積 0.3 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【比較例 3】

【0057】

シリカ分散液（平均粒子径 70 nm、固形分濃度 20 質量％）の 500 g を、バイオセルロース分散液（30 質量％）の 100 g に加え、攪拌混合して、噴霧液とした。

この噴霧液をスプレードライヤー（NIRO 社製、NIRO ATMI ZER）に供し、入口温度 280℃、出口温度 110℃、噴霧速度 2 リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施し、平均粒子径 5 μm、細孔容積 0.76 ml/g のシリカ系粒子が得られた。

【比較例 4】

10

20

30

40

50

【0058】

バイオセルロース分散液（1質量％）の100gを噴霧液とし、スプレードライヤー（NIRO社製、NIRO ATMIZER）に供し、入口温度280℃、出口温度110℃、噴霧速度2リットル／分の条件で噴霧乾燥を実施した。この結果、形状が不定形で、細孔容積0.98ml／gのバイオセルロースからなる不定形粒子が得られた。

【0059】

【表 1】

シリカ微粒子 分散液			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	平均粒子径	nm	70	80	80	150	70	1000	500	70	-
球状 シリカ系粒子	固形分濃度	質量%	20	20	20	20	20	20	20	20	-
	平均粒子径	μm	5	10	7	40	5	50	50	5	不定形
	細孔容積	ml/g	0.76	0.90	1.10	1.00	2.01	0.30	0.30	0.76	0.98
	組成 (質量部)	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100	-
		バイオセルローズ	1	5	10	1	15	-	-	30	100
	吸油量	ml/100g	100	130	250	140	340	60	60	200	180
	圧縮強度	kgf/mm ²	8	7	5	6	3	0.7	0.8	0.5	0.2

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0060】

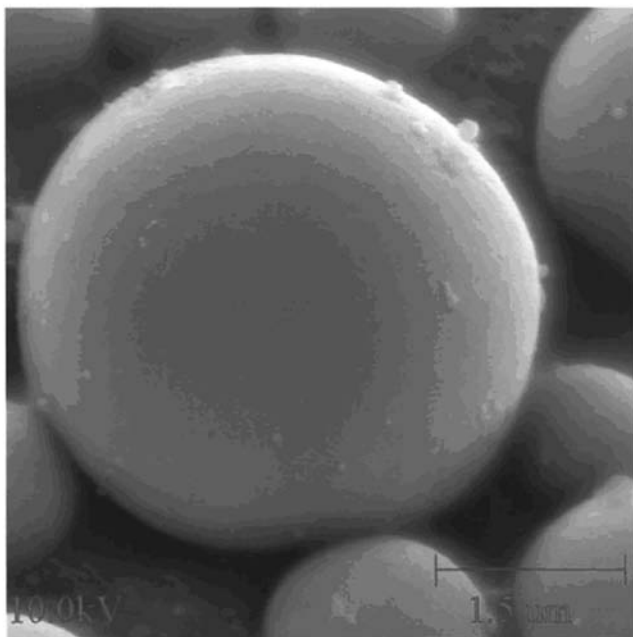
本発明に係る球状シリカ系粒子は、吸油性に優れるものであり、化粧品、顔料などの用途に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】実施例1で得られた球状シリカ系粒子の走査型電子顕微鏡写真（倍率20000倍）である。

【図1】



X20000

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB07 BB15 DD03 DD04 GG02 GG03 HH14 JJ50
LL06 MM02 MM32 QQ01 TT01 TT09 TT11 TT30 UU07 UU30