

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年3月23日(2006.3.23)

【公開番号】特開2005-126329(P2005-126329A)

【公開日】平成17年5月19日(2005.5.19)

【年通号数】公開・登録公報2005-019

【出願番号】特願2003-360066(P2003-360066)

【国際特許分類】

A 6 1 K	8/00	(2006.01)
A 6 1 Q	1/02	(2006.01)
A 6 1 K	8/19	(2006.01)
A 6 1 K	8/60	(2006.01)
A 6 1 K	8/72	(2006.01)
A 6 1 K	8/96	(2006.01)
A 6 1 K	8/18	(2006.01)
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)

【F I】

A 6 1 K	7/021	
A 6 1 K	7/00	B
A 6 1 K	7/00	F
A 6 1 K	7/00	J
A 6 1 K	7/00	K
A 6 1 K	7/02	P
A 6 1 K	7/48	

【手続補正書】

【提出日】平成18年2月3日(2006.2.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1) 表面を不活性化された二酸化チタンと、2)(メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンとアルキル基(乃至はアルケニル基)の炭素数が1~24の(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーにより被覆された粉体とを含有することを特徴とする、メークアップ化粧料。

【請求項2】

前記表面を不活性化された二酸化チタンが、酸化アルミニウム水和物・ケイ酸処理酸化チタンであることを特徴とする、請求項1に記載のメークアップ化粧料。

【請求項3】

前記酸化アルミニウム水和物・ケイ酸処理酸化チタンが、粉体全量に対して、酸化アルミニウム水和物の含有量が1~10重量%、ケイ酸の含有量が1~10重量%、二酸化チタンの含有量が90~98重量%のものであることを特徴とする、請求項2に記載のメークアップ化粧料。

【請求項4】

敏感肌用であることを特徴とする、請求項1~3何れか1項に記載のメークアップ化粧料。

**【請求項 5】**

更に、シソ科ローズマリー、シソ科ミント、シソ科セイジ、ミカン科ポンカン、ミカン科ウンシュウミカン、ミカン科ハッサクから選択されるシソ科或いはミカン科生薬のエキスを含有することを特徴とする、請求項1～4何れか1項に記載のメークアップ化粧料。

**【請求項 6】**

更に、異性化糖を含有することを特徴とする、請求項1～5何れか1項に記載のメークアップ化粧料。

**【手続補正2】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

一方、本発明のメークアップ化粧料の必須成分である、(メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンと(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーについては、著しい保湿作用が存することが知られているが(例えば、特許文献4、特許文献5を参照)、メークアップ化粧料に含有させ、皮膚バリア機能を向上させる技術については全く知られていなかった。

**【手続補正3】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

起炎症反応、DNA切斷反応、酸化的傷害の生成、発ガンの危険性等、紫外線の生体に対する傷害性の大きさは、今や誰もが認識するに至るほど遍く知られている。この為、近年の化粧品業界に於いては、より確実にこの傷害から生体を防護する為に、種々の新規紫外線防護粉体の開発が行われている。この様な粉体を例に挙げてみると、例えば、微粒子二酸化チタンに脂肪酸処理をしたものと紫外線防護剤とする技術(例えば、特許文献6を参照)、或いは微粒子二酸化チタンに珪酸、アルミン酸等を被覆し、それを更にアルギン酸で被覆した粉体を紫外線防護剤とする技術(例えば、特許文献7を参照)などの微粒子二酸化チタンの表面を改質し、密着性を向上させ、隙間のない二酸化チタンの膜で皮膚をカバーする技術や、セリサイトなどの表面に鉄などをドープした二酸化チタンで被覆し、自然なカバー力を有し、紫外線AもBも吸収する素材(例えば、特許文献8を参照)などが例示できる。これらの素材の紫外線吸収特性は、これまでの二酸化チタンや酸化亜鉛に比して格段に向上了し、SPF値或いはPFA値も大きくなつたが、紫外線吸収特性の向上の割には、防護効果そのもの、特に高光量照射時に於ける、炎症の重篤度の改善はあまり為されていないのが現状であった。即ち、SPF値或いはPFA値は向上し、炎症を起こさない紫外線量は大きく増大したが、一度炎症が起こると、その炎症は重篤なものになつてしまふ欠点があった。

**【手続補正4】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

一方、メークアップ化粧料に於いて、1)表面を不活性化された二酸化チタンと、2)(メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンと(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーにより被覆された粉体とを含有するものは、全く知られておらず、この様な構成のメークアップ化粧料が、敏感肌の人にも使用時に刺激を与えず

、且つ、高光量の紫外線照射に対しても炎症を起こさせにくい特質を有することは全く知られていなかった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

この様な状況に鑑みて、本発明者らは、敏感肌の人でも使用できるマークアップ化粧料であって、敏感肌の人の低下した皮膚機能を補完するのに有用なマークアップ化粧料を求めて、銳意研究努力を重ねた結果、1) 表面を不活性化された二酸化チタンと、2) (メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンと(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーにより被覆された粉体とを含有するマークアップ化粧料が、その様な性質を備えていることを見出し、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、以下に示す技術に関するものである。

(1) 1) 表面を不活性化された二酸化チタンと、2) (メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンとアルキル基(乃至はアルケニル基)の炭素数が1~24の(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーにより被覆された粉体とを含有することを特徴とする、マークアップ化粧料。

(2) 前記表面を不活性化された二酸化チタンが、酸化アルミニウム水和物・ケイ酸処理酸化チタンであることを特徴とする、(1)に記載のマークアップ化粧料。

(3) 前記酸化アルミニウム水和物・ケイ酸処理酸化チタンが、粉体全量に対して、酸化アルミニウム水和物の含有量が1~10重量%、ケイ酸の含有量が1~10重量%、二酸化チタンの含有量が90~98重量%のものであることを特徴とする、(2)に記載のマークアップ化粧料。

(4) 敏感肌用であることを特徴とする、(1)~(3)何れか1項に記載のマークアップ化粧料。

(5) 更に、シソ科ローズマリー、シソ科ミント、シソ科セイジ、ミカン科ポンカン、ミカン科ウンシュウミカン、ミカン科ハッサクから選択されるシソ科或いはミカン科生薬のエキスを含有することを特徴とする、(1)~(4)何れか1項に記載のマークアップ化粧料。

(6) 更に、異性化糖を含有することを特徴とする、(1)~(5)何れか1項に記載のマークアップ化粧料。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

<2> 本発明のマークアップ化粧料の必須成分である(メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンと(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーについて

本発明のマークアップ化粧料は、(メタ)アクリロイルオキシトキシホスホリルコリンと(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)とのコポリマーにより被覆された粉体を含有することを特徴とする。かかるコポリマーを構成する一方のモノマーである、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(以下MPCと略記)は、例えば2-ブロモエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させて2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-ブロモエチルリン酸を得、更にこれをトリメチルアミンとメタノール溶液中で反応させて得ることができる。この様なMPCにおけるメタアクリロイル基乃至

はアクリロイル基としては、メタアクリロイル基がより好ましい。即ち、MPCとしては、2-メタアクリロイルオキシエトキシホスホシルコリン(2-MPCと略称)が特に好み。又、(メタ)アクリル酸アルキル(乃至はアルケニル)(以下、疎水性モノマーと略記)は、(メタ)アクリル酸に塩化チオニルなどを反応させて、酸クロリドとなし、これをアルカリ存在下対応するアルコールと縮合することにより得ることが出来る。この様な疎水性モノマーにおけるメタアクリロイル基乃至はアクリロイル基としては、メタアクリロイル基がより好ましい。疎水性モノマーのアルキル基乃至はアルケニル基としては、炭素数1~24のものが好ましく、より好ましくは、炭素数12~24のものである。具体的には、ラウリル基、ミリスチル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基、イソステアリル基、オレイル基などが好適に例示できる。以下に疎水性モノマーの製造例を示す。尚、本発明の明細書の化合物の表記で( )付けは、( )内の名称があつても良いこと、乃至は、その前の語句が( )内の名称で置換可能である旨を示すものとする。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0021】

かくして得られたコポリマーは、メークアップ化粧料に含有させた場合、化粧料が敏感肌の人の肌を刺激するのを防ぐとともに、低下した皮膚機能を補完し、バリア機能を向上させる作用を發揮する。この様な効果を發揮するためには、かかるコポリマーは、これらから選ばれる1種乃至は2種以上を、化粧料全量に対して、総量で、0.001~5質量%含有することが好ましく、0.01~1質量%含有することがより好ましい。前記含有の形態としては、油相乃至は水相に可溶化乃至は分散させて含有することも出来るし、粉体などを被覆した後、該被覆粉体を含有させることも出来る。好ましい形態は、粉体などを前記コポリマーで被覆し含有させる形態である。これは、この様な形態を取ることにより、粉体化粧料に含有させることも出来るし、乳化分散型化粧料に含有させることも出来るからである。乳化分散型化粧料に於いては、粉体の分散性を向上させたり、粉体の接触で引き起こされる物理的刺激による炎症を抑制したりする副次的効果が得られる。かかる被覆は、溶媒に可溶化乃至は分散させ、これを一様に粉体表面に被覆し、溶媒除去する方法や、コポリマーと粉体とを遊星ボールミル等で処理し、メカノケミカルに被覆する方法などが好ましく例示できる。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0038】

##### <3>本発明のメークアップ化粧料

本発明のメークアップ化粧料は、前記不活性化二酸化チタンと、前記コポリマーにより被覆された粉体とを必須成分として含有する。本発明に言う、メークアップ化粧料とは、隠蔽効果、着色効果などの光学的に肌の色味を変える効果有する化粧料であつて、無機粉体、或いは、有機顔料などを含むものを総称する。かかるメークアップ化粧料としては、例えば、紫外線防護化粧料、ファンデーション、アイカラー、チークカラーオーランなどが好適に例示できる。本発明のメークアップ化粧料に於いては、前記コポリマーにより被覆された粉体以外に、通常化粧料で使用される任意成分を含有することが出来る。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボガド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラワー油、綿実油、ホホバ油、ヤシ油、パーム油、液状ラノリン、硬化ヤシ油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、キャンドリラロウ、カルナウバロウ、イボタロウ、ラノリン、還元ラノリン、硬質ラノリン、ホホバ

ロウ等のオイル、ワックス類、流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類、オレイン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸等の高級脂肪酸類、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール等、イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタンエリトリット等の合成エステル油類、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサンシロキサン等の環状ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン等のシリコーン油等の油剤類、脂肪酸セッケン（ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル等のアニオン界面活性剤類、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン界面活性剤類、イミダゾリン系両性界面活性剤（2-ココイル-2-イミダ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）、ベタイン系界面活性剤（アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）、アシルメチルタウリン等の両性界面活性剤類、ソルビタン脂肪酸エステル類（ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等）、グリセリン脂肪酸類（モノステアリン酸グリセリン等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（モノステアリン酸プロピレングリコール等）、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタン脂肪酸エステル類（POEソルビタンモノオレート、モノステアリン酸ポリオキエチレンソルビタン等）、POEソルビット脂肪酸エステル類（POE-ソルビットモノラウレート等）、POEグリセリン脂肪酸エステル類（POE-グリセリンモノイソステアレート等）、POE脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレート、POEジステアレート等）、POEアルキルエーテル類（POE2-オクチルドデシルエーテル等）、POEアルキルフェニルエーテル類（POEノニルフェニルエーテル等）、プルロニック型類、POE・POPアルキルエーテル類（POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル等）、テトロニック類、POEヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油等）、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤類、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソブレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキシレングリコール、1,2-オクタンジオール等の多価アルコール類、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等の保湿成分類、グアガム、クインスシード、カラギーナン、ガラクトン、アラビアガム、ペクチン、マンナン、デンプン、キサンタンガム、カーボラン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、コンドロイチン硫酸、デルマタン硫酸、グリコーゲン、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアガム、カルボキシメチルグアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン、カラニン酸、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、寒天、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ベントナイト等の増粘剤、前記コポリマー以外の成分で表面を処理

されていても良い、マイカ、タルク、カオリン、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、酸化アルミニウム、硫酸バリウム等の粉体類、前記コポリマー以外の成分で表面を処理されていても良い、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛の無機顔料類、前記コポリマー以外のもので表面を処理されていても良い、雲母チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等のパール剤類、レー化されていても良い赤色202号、赤色228号、赤色226号、黄色4号、青色404号、黄色5号、赤色505号、赤色230号、赤色223号、橙色201号、赤色213号、黄色204号、黄色203号、青色1号、緑色201号、紫色201号、赤色204号等の有機色素類、ポリエチレン末、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー等の有機粉体類、パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、糖系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリニアゾール、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン等の紫外線吸収剤類、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、ビタミンA又はその誘導体、ビタミンB<sub>6</sub>塩酸塩、ビタミンB<sub>6</sub>トリパルミテート、ビタミンB<sub>6</sub>ジオクタノエート、ビタミンB<sub>2</sub>又はその誘導体、ビタミンB<sub>12</sub>、ビタミンB<sub>15</sub>又はその誘導体等のビタミンB類、-トコフェロール、-トコフェロール、-トコフェロール、ビタミンEアセテート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パンテン酸、パンテチン、ピロロキノリンキノン等のビタミン類などが好ましく例示できる。

#### 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0039】

これらの内、特に好ましい成分としては、シソ科ローズマリー、シソ科ミント、シソ科セイジ、ミカン科ポンカン、ミカン科ウンシュウミカン、ミカン科ハッサクから選択されるシソ科生薬のエキス乃至はミカン科生薬のエキスが例示できる。これらの生薬エキスは、抗酸化作用を有するものであり、本発明者の検討によれば、特にその作用の著しいものである。以下に、その製造例を示す。かかる成分は唯一種を含有することも出来るし、二種以上を組み合わせて含有することも出来る。かかる成分の好ましい含有量は、総量で、化粧料全量に対して、0.0001~1質量%であり、更に好ましくは、0.001~0.1質量%である。かかる範囲において、剤形に影響を与えず、マクロファージや炎症性因子などによって発生される、傷害性の活性酸素を除去することが出来る。

#### 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0046】

更に、本発明のメークアップ化粧料では、異性化糖を好ましい形態に於いて含有する。異性化糖とは、通常の消化性の糖乃至は多糖を、酵素などで立体異性化したものであり、水分保持性に優れる。この様な異性化糖の中には既に市販されているものが存し、それを購入して利用することが出来る。かかる市販品の内、好ましいものとしては、例えば、ペントファーム社より販売されている数種の異性化糖の混合物である、「ペントバイティン」が好ましく例示できる。かかる成分を含有することにより、皮膚バリア機能を損なって、水分維持機能を低下させた、敏感肌の水分維持機能を向上させることが出来る。この様な作用が得られるためには、かかる異性化糖は、化粧料全量に対して、総量で0.0001~1質量%が好ましく、更に好ましくは、0.001~0.1質量%である。加えて、本発明のメークアップ化粧料に於いては、一過性の刺激を発現する可能性を有する物質又

はアレルギー性反応を起こす可能性のある物質は含まないことが好ましい。かかる一過性の刺激を発現する可能性を有する物質としては、スティギング性が高いと言われている、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン或いはブチルパラベンなどのパラベン類が例示でき、アレルギー性反応を起こす可能性のある物質としては、香料などが例示できる。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

<実施例 5 ~ 10 >

最も S P F 値の高かったファンデーション 2 の、エキス 1 を他のエキスに置換して、同様に S P F を測定した。又、実施例 10 はエキスを水に置換したもの用いた。結果を表 2 に示す。これより、本発明の化粧料では、抗炎症作用を有する生薬エキスは何れも使用可能であることが判る。又、生薬エキスを含有する形態が好ましいことも判る。

イ

グリセリルトリイソオクタネート 4.5 質量部

セチルイソオクタネート 3 質量部

ホホバ油 4 質量部

マイクロクリスタリンワックス 1.5 質量部

キャンデリラワックス 0.5 質量部

グリセリルモノオレート 0.5 質量部

P O E (20) ソルビタンセスキステアレート 1.5 質量部

P O E (45) ステアリン酸エステル 0.5 質量部

グリセリルモノステアレート 2.5 質量部

ソルビタンセスキオレート 1 質量部

ステアリン酸 1.5 質量部

ロ

1,3-ブタンジオール 9 質量部

キサンタンガム 0.1 質量部

アルギニン 0.8 質量部

異性化糖(ペントバイテイン) 0.01 質量部

表 2 に記載のエキス 0.01 質量部

水 51.68 質量部

ハ

処理粉体 5 1 質量部

処理粉体 6 6.5 質量部

酸化チタン J R 800 5 質量部

処理粉体 7 3 質量部

処理粉体 8 1 質量部

黄色酸化鉄 0.6 質量部

ベンガラ 0.1 質量部

群青 0.2 質量部