(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014732 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/81 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066394

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 20 日(20.07.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-168975 2010 年 7 月 28 日(28.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亞合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤　彰宏 (GOTOU Akihiro) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 松崎　英男 (MATSUZAKI Hideo) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

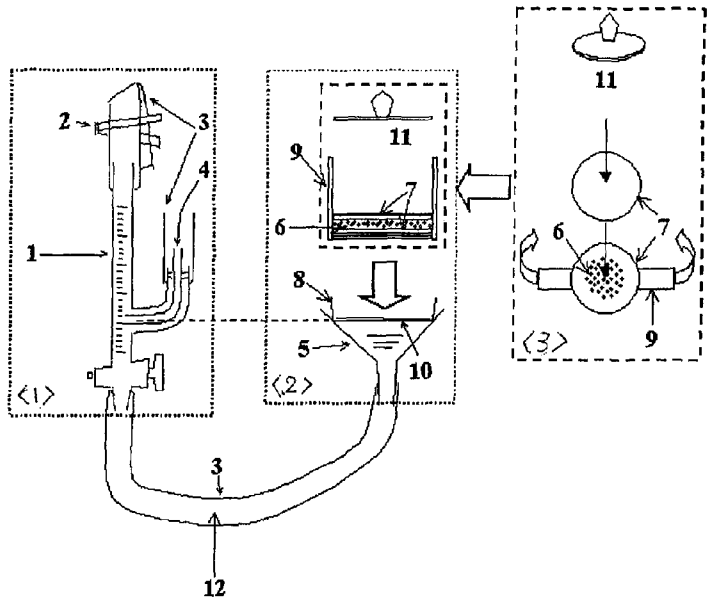
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYMER MICROPARTICLES AND COMPOSITION CONTAINING SAME FOR EXTERNAL SKIN USE

(54) 発明の名称 : 重合体微粒子及びこれを含む皮膚外用組成物

[図1]



(57) **Abstract**: A composition for external skin use, for example, an antiperspirant or a cosmetic suitable as a sunscreen, which reduces unpleasantness such as stickiness from perspiration and imparts comfortableness (fluidity) in using, when applied to the skin or the like. The composition for external skin use, which contains polymer microparticles, are characterized by: (a) said polymer microparticles containing 1.5-9.0 mmol/g of an acidic functional group neutralized with an alkali; (b)in the state of saturated swelling with ion-exchanged water, the average particle diameter of said polymer microparticles being 10-100 μm; and (c) the amount of ion-exchanged water absorbed by said polymer microparticles under atmospheric pressure being 10-60 mL/g. It is preferred that an aqueous dispersion, in which 1 part by weight of the polymer microparticles are dispersed in 110 parts by weight of ion-exchanged water, has an electrical conductivity at 25°C of 1500 μS/cm or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/014732 A1

本発明は汗などによるべとつきなどの不快感を低減し、皮膚等に塗布した際の使用感（流動性）にも優れた、制汗剤、および日焼け止めにも好適な化粧料などの皮膚外用組成物に関するものである。本発明の皮膚外用組成物は重合体微粒子を含むものであり、該重合体微粒子は、（ａ）アルカリで中和された酸性官能基を１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇ含み、（ｂ）イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が１０～１００μｍであり、（ｃ）常圧におけるイオン交換水の吸水量が１０～６０ｍＬ／ｇ、であることを特徴とする。また、該重合体微粒子の１重量部を、イオン交換水１１０重量部に分散させた水分散液の２５℃における電気伝導度が、１５００μＳ／ｃｍ以下であることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 重合体微粒子及びこれを含む皮膚外用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、重合体微粒子を含む皮膚外用組成物に関するものであり、特に制汗剤及び日焼け止めを含む化粧料に好適な皮膚外用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、汗による不快感を低減させるために、ベビーパウダーやデオドラントスプレー等の化粧料が使用されているが、更なる感触の向上や皮膚等からの発汗による化粧崩れの防止などが求められている。こうした中、化粧料や皮膚外用医薬などの皮膚外用剤においては、流動性の調節、皮膚に塗布した際のべとつき低減、汗による化粧崩れの防止、保湿性付与など、使用上の不快感を持続的に低減させることを目的として、吸水性ポリマーを配合したものが提案されている。（特許文献１～４）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭５８－９９４０７号公報

特許文献2：特開昭６０－８１１２０号公報

特許文献3：特開平１０－３１６５３１号公報

特許文献4：特開２０００－３２７５１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献１～４に記載の皮膚外用剤ではいずれも、使用時の滑らかさ、及び皮膚等に塗布した際の感触が十分満足できるレベルには至らないものであった。

本発明の課題は、汗などによるべとつきなどの不快感を低減し、皮膚等に塗布した際の使用感（流動性）にも優れた、化粧料などの皮膚外用剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、アルカリで中和された酸性官能基量が１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇであり、イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が１０～１００μｍであり、かつ常圧におけるイオン交換水の吸水量が１０～６０ｍＬ／ｇである重合体微粒子を、化粧料などの皮膚外用剤に配合することが有効であることを見出し、本発明を完成した。

[0006] 本発明は以下の通りである。

１．皮膚外用組成物に用いられる重合体微粒子であって、該重合体微粒子が、（ａ）アルカリで中和された酸性官能基を１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇ含み、（ｂ）イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が１０～１００μｍであり、（ｃ）常圧におけるイオン交換水の吸水量が１０～６０ｍＬ／ｇ、であることを特徴とする皮膚外用組成物用重合体微粒子。

２．上記重合体微粒子の１質量部を、イオン交換水１１０質量部に分散させた水分散液の２５℃における電気伝導度が、１５００μＳ／ｃｍ以下であることを特徴とする上記１に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

３．上記重合体微粒子が、逆相懸濁重合法によって製造されることを特徴とする上記１又は２に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

４．上記逆相懸濁重合法が、重合開始剤として油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる方法であることを特徴とする上記３に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

５．上記アルカリで中和された酸性官能基が、アンモニウム塩、揮発性有機アミン塩、又はアルカリ金属塩のいずれか１種類以上の塩であることを特徴とする上記１～４のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

６．上記重合体微粒子が、（メタ）アクリル酸、及び２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸より選ばれる、１種類以上を必須成分として含む単量体混合物を、重合することにより得られることを特徴と

する上記１～５のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

７．上記単量体混合物が、さらにＮ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートより選ばれる、１種類以上の単量体を含むことを特徴とする上記６に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

８．イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径１００μｍ以上の粒子の含有量が２．０質量％以下であることを特徴とする上記１～７のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

９．上記１～８に記載の重合体微粒子を含む皮膚外用組成物。

１０．上記１～８に記載の重合体微粒子を含む化粧料。

１１．上記１～８に記載の重合体微粒子を含む制汗剤。

１２．上記１～８に記載の重合体微粒子を含む日焼け止め。

発明の効果

[0007] 本発明の重合体微粒子は吸水性および保湿性に優れるため、化粧料等の皮膚外用組成物に用いた場合には、汗などによるべとつきなどの不快感が低減され、さらには皮膚等に塗布した際の使用感（流動性）にも優れた性能を示す。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]重合体微粒子の吸水量の測定に用いる装置を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、皮膚外用組成物に用いられる重合体微粒子であって、該重合体微粒子が、（ａ）アルカリで中和された酸性官能基を１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇ含み、（ｂ）イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が１０～１００μｍであり、（ｃ）常圧におけるイオン交換水の吸水量が１０～６０ｍＬ／ｇ、であることを特徴とする皮膚外用組成物用重合体微粒子に関する。

以下、本発明の皮膚外用組成物用重合体微粒子、及び、本発明の重合体微

粒子を含む、皮膚外用組成物などについて詳しく説明する。尚、本願明細書においては、アクリル酸又はメタクリル酸を、（メタ）アクリル酸と表す。

[0010] 本発明で使用される重合体微粒子は、アルカリで中和された酸性官能基を１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇ含む。ここで酸性官能基はカルボン酸（塩）、又はスルホン酸（塩）等の酸性基を有するビニル系単量体を使用することにより導入される。また、これとは別にアルキルエステル（メタ）アクリレート等を用いて重合体を得た後、アルカリによりケン化することによって得ることもできる。

[0011] 本発明における重合体微粒子においては、上記の酸性官能基の内、適当なアルカリによって中和された酸性官能基の量が、重合体微粒子の固形分１ｇ当たり１．５～９．０ｍｍｏｌであることが必要であり、好ましくは３．０～９．０ｍｍｏｌである。アルカリで中和された酸性官能基が１．５ｍｍｏｌ／ｇ未満の場合、十分な吸水速度が得られないために使用感が低下する。また、水分散性に劣るために異物感を生じることがある。一方、９．０ｍｍｏｌ／ｇを越えると溶出成分量が増加し、吸水量の低下や粗大粒子発生によるざらつき感を生じる場合がある。

[0012] また、イオン交換水で飽和膨潤した状態における重合体微粒子の平均粒子径は１０～１００μｍの範囲である必要があり、好ましくは１５～８０μｍの範囲である。平均粒子径が１０μｍ未満の場合は吸水後の感触がべとついたものとなり、１００μｍを越えるとざらついた感触となる。

[0013] さらに、常圧における重合体微粒子のイオン交換水の吸水量は１０～６０ｍＬ／ｇの範囲である必要があり、好ましくは２０～５５ｍＬ／ｇの範囲である。上記吸水量が１０ｍＬ／ｇ未満の場合はべとつき感を生じる。また、水性雰囲気下での分散性に劣るために異物感を感じる場合がある。一方、吸水量が６０ｍＬ／ｇを越える場合、吸水後のゲル強度や水保持力が十分でないため、べとつき感を生じる。

[0014] 本発明の重合体微粒子の１質量部をイオン交換水１１０質量部に分散させた水分散液の、２５℃における電気伝導度は１５００μＳ／ｃｍ以下である

ことが好ましく、１２００μＳ／ｃｍ以下であることがさらに好ましい。電気伝導度が１５００μＳ／ｃｍを超えると電気伝導物質である溶出成分により吸水が妨げられ、吸水力や水保持力が低下する傾向がある。

電気伝導度は市販の電気伝導度計により測定できる。重合体微粒子粉末１質量部をイオン交換水１１０質量部に加え、３０分間攪拌して均一に分散させた後、この分散液を２５℃に調節し、電気伝導度計の電極を差し込んで測定する。

[0015] ここで、電気伝導度上昇の原因となる物質として、以下のものが想定される。

１）溶出性ポリマー：低架橋度ポリマー、又は、低分子量ポリマーなど。

２）残存モノマー：アンモニアおよびアミンを中和剤として使用する系において、重合時のモノマー反応率が低い場合には、遊離したアンモニアおよびアミンが残存モノマーの不飽和二重結合に付加する場合がある。このようにして生成する水溶出性のアミン化合物は高沸点であるため除去し難く、製品内に残る場合がある。

[0016] 本発明の重合体微粒子を製造する方法としては、水溶液重合、逆相懸濁重合、分散重合等の公知の重合方法を採用することが可能であるが、ミクロンサイズの高架橋球状微粒子が簡便に得られる点から逆相懸濁重合が好ましい。

[0017] 逆相懸濁重合は、一般的には、油相を分散媒とし水相を分散質とする逆相懸濁重合の意味であり、本発明では、分散安定剤を含む油相（疎水性有機溶媒よりなる分散媒）中に水相（ビニル系単量体混合物の水溶液）が水滴状に懸濁した、油中水型（Ｗ／Ｏ型）の逆相懸濁重合により重合体微粒子が製造されるのが好ましい。

また、逆相懸濁重合では、分散安定剤の種類、及び量、又は攪拌回転数等によって、得られる微粒子の粒子径を調整することができる。

[0018] 本発明の逆相懸濁重合における油相（分散媒）をなす疎水性有機溶媒として、例えば、炭素数６以上の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどのシリコーン系溶媒などを用いることができ、特にヘキサン、シクロヘキサン、およびｎ－ヘプタンが、ビニル系単量体および水の溶解度が小さく、かつ重合後に除去することが容易であることから好ましく用いられる。

[0019] 逆相懸濁重合に用いる開始剤は、熱分解型開始剤、またはレドックス型開始剤等、公知の開始剤を使用することが可能であるが、レドックス型開始剤を使用することが好ましい。レドックス反応は低温での重合開始が可能であり、重合反応液中のビニル系単量体濃度を高くすること、また重合速度を大きくすることが可能となるため、生産性、および生成重合体の分子量を高くすることが可能となる。

また、油溶性酸化剤と水溶性還元剤を使用するレドックス系開始剤を使用した場合、凝集粒子を生じることなく、粒度分布の狭い重合体微粒子が得られるため、特に好ましい。

[0020] 上記のとおり、逆相懸濁重合では疎水性有機溶媒が連続相（油相）として用いられるので、油溶性酸化剤とは、これらの連続相に溶解する酸化剤を意味する。また、油相には分散安定剤を溶解または分散させておいても良い。

[0021] 本発明における油溶性酸化剤としては、日本工業規格Ｚ７２６０－１０７やＯＥＣＤＴＥＳＴ Ｇｕｉｄｅｌｉｎｅ１０７に定められるオクタノール／水分配係数（ｌｏｇＰｏｗ）が－１．４以上のものが好ましく、０．０以上のものがさらに好ましく、１．０以上のものが特に好ましい。

[0022] 具体例としてｔ－ブチルヒドロパーオキサイド（ｌｏｇＰｏｗ＝１．３）、ジ－ｔ－ブチルヒドロパーオキサイド、ｔ－ヘキシルヒドロパーオキサイド、ジ－ｔ－アミルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド（ｌｏｇＰｏｗ＝２．２）、ジクミルパーオキサイド（ｌｏｇＰｏｗ＝５．５）、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、過酸化ベンゾイル（ｌｏｇＰｏｗ＝３．５）、過酸化ラウロイルなどの有機過酸化物が挙げられる。これらの中でもｔ－ブチルヒドロパーオキサイドおよびク

メンヒドロパーオキサイドが好ましく、特に好ましくはクメンヒドロパーオキサイドである。

[0023] 水溶性還元剤としては、レドックス重合開始剤に使用する還元剤として既知の還元剤が使用できるが、これらの中でも、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ハイドロサルファイトナトリウムが好ましく、特に好ましくはハイドロサルファイトナトリウムである。なお、これらの水溶性還元剤は空気と接触することによって徐々に失活するため、所望の重合開始タイミングの数分前に水に溶解し、添加することが好ましい。

[0024] 油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる際は、先に水溶性還元剤を反応器に供給した後に、油溶性酸化剤を反応器に供給する方が生成粒子の粒度の均一性が高くなるために好ましい。水溶性還元剤を水溶化して反応器に供給した後、０．５～１５分以内に油溶性酸化剤を供給して重合させるのがより好ましく、１～５分以内に油溶性酸化剤を供給することが更に好ましい。

[0025] また、油溶性酸化剤の全量を２０秒～１２０秒の時間をかけて反応器に供給することが好ましく、特に好ましくは２０秒～６０秒である。

油溶性酸化剤の供給時間が２０秒よりも短い場合、酸化剤の供給に対して拡散が追いつかず、ラジカルの発生が局部的に起こって凝集物が発生するなどの不具合が起こりやすくなる場合があり、好ましくない。また１２０秒よりも長い場合、還元剤が別の機構で分解消費されることによって、一部の酸化剤が未反応のまま系内に残ってしまう場合がある。酸化剤が未反応のまま残存すると、後の共沸脱水工程や乾燥工程などで凝集物を発生させるなど、不具合の原因となる場合があるため好ましくない。

水溶性還元剤の供給時間に関しては特に制限は無いが、一般に還元剤は空気などとの接触により分解しやすいため、１５分間以内で供給するのが好ましい。

[0026] また、油溶性酸化剤は反応液の液面より下部に位置する供給口から反応器に供給することが好ましい。一般に重合触媒の投入口は反応器の上部に取り付けられており、この投入口から反応液の液面に重合触媒を一括または連続

的に供給するが、本発明においては、重合触媒を反応器側面に接続された配管を通して反応液中に供給する方法が、触媒の均一拡散の観点から好ましい。

供給口の位置は、常時反応液中に浸かる位置にあれば制限は無いが、攪拌翼上端または下端から垂直方向の高さにして±１ｍ以内の位置にあるのが好ましく、±５０ｃｍ以内の位置にあるのがより好ましい。

油溶性酸化剤を供給する方法としては、反応液の液面より下部に位置する供給口に通じる配管を通してポンプ、あるいは窒素のような不活性ガスのガス圧で供給する方法が挙げられる。

[0027] 上記重合開始剤の使用量は、使用するビニル系単量体の種類、得られる重合体微粒子の粒径や分子量などに応じて調整することができるが、ビニル系単量体の合計量１００モルに対して、油溶性酸化剤の使用量は０．００１～０．１５モルであることが好ましく、特に好ましくは０．００３～０．０７モルである。

また、油溶性酸化剤と水溶性還元剤の比率は特に限定されないが、モル比率で油溶性酸化剤：水溶性還元剤が１．０：０．２５～１５．０であることが好ましく、特に好ましくは１．０：１．０～１０．０である。

上記範囲を外れると、単量体の反応率が低下したり、粒子を構成する重合体の鎖長が短くなったり、重合終了後も触媒が残存するなどによって、凝集物が発生するなどの不具合が生じる恐れがある。

[0028] 本発明の逆相懸濁重合においては、分散安定剤を使用することができる。

分散安定剤の具体例としては、マクロモノマー型分散安定剤、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

これらの中でも、マクロモノマー型分散安定剤を用いることが好ましい。マクロモノマー型分散安定剤は、ビニル系単量体由来の重合体の末端にラジカル重合性不飽和基を有するものである。

[0029] また、マクロモノマー型分散安定剤とソルビタンモノオレエートおよびソルビタンモノパルミテートなどの、ＨＬＢが３～８である比較的疎水性が高いノニオン性界面活性剤を併用することが好ましく、これらは、１種を併用しても、２種以上を併用しても良い。

[0030] 前記マクロモノマー型分散安定剤として好ましいマクロモノマーは、ビニル系単量体を１５０～３５０℃でラジカル重合して得られる、ビニル系単量体由来の重合体の末端に式（１）；H_2C＝Ｃ（Ｘ）－（式中、Ｘは１価の極性基）で表されるα置換型ビニル基を有するマクロモノマーおよび／またはビニル系単量体由来の重合体の末端に（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマーが、分散安定剤としての機能に優れていて好適であり、マクロモノマーの重量平均分子量は１０００～３００００であることが好ましく、マクロモノマーは親水性ビニル系単量体由来の構造単位と疎水性ビニル系単量体由来の構造単位の両方を有していることが好ましく、その際の疎水性ビニル系単量体由来の構造単位としては、（メタ）アクリル酸の炭素数８以上のアルキルエステルに由来する構造単位が好ましく、親水性ビニル系単量体由来の構造単位としてはカルボキシル基を有するビニル系単量体に由来する構造単位が好ましい。

[0031] 特に、マクロモノマー型分散安定剤を使用して、親水性ビニル系単量体を逆相懸濁重合させて親水性の重合体微粒子を製造する際には、単官能化合物と共に多官能ビニル系単量体を用いることが好ましく、それによって強度や形状保持性の向上した親水性の架橋した重合体微粒子が得られる。

[0032] 分散安定剤は分散媒（油相）である疎水性有機溶媒中に溶解、もしくは均一分散させて重合系に加えることが好ましい。

分散安定剤の使用量は、良好な分散安定性を維持しながら、粒径の揃った親水性重合体微粒子を得るために、ビニル系単量体の合計１００質量部に対して、０．１～５０質量部であることが好ましく、０．２～２０質量部であることがより好ましく、０．５～１０質量部であることが更に好ましい。分散安定剤の使用量が少なすぎると、重合系でのビニル系単量体および生成し

た重合体微粒子の分散安定性が不良になり、生成した重合体微粒子同士の凝集、沈降、粒径のばらつきが生じ易くなる。一方、分散安定剤の使用量が多すぎると、副生微粒子（１μｍ以下）の生成量が多くなる場合がある。

[0033] 上記した通り、本発明では、カルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基を有するビニル系単量体を適当なアルカリで中和することができる。中和により該酸性基を有するビニル系単量体を、アンモニウム塩、揮発性有機アミン塩、又はアルカリ金属塩とすることにより、ビニル系単量体混合物を良好に溶解した水溶液を調整することができる。

[0034] ここで、上記揮発性有機アミン塩を得る具体的なアルカリとしては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、及びＮ，Ｎ－ジメチルプロピルアミン等が挙げられる。

また、上記アルカリ金属塩を得る具体的なアルカリとしては、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等が挙げられる。

[0035] 本発明の逆相懸濁重合に用いるビニル系単量体としては、ラジカル重合性のビニル系単量体であればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基、水酸基、アミノ基、４級アンモニウム基などの親水性基を有する親水性ビニル系単量体を使用することができる。

[0036] 本発明の逆相懸濁重合に用いるビニル系単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、シクロヘキサンジカルボン酸などのカルボキシル基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアミノ基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）酸中和物、もしくは（部分）４級化物；Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン；アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオ

キシプロピルメタクリレート、３－クロロー２－アシッドホスホオキシプロピルメタクリレートなどのリン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸などのスルホン酸基またはホスホン酸基を有するビニル系単量体またはそれらの（部分）アルカリ中和物；（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのノニオン性親水性単量体を挙げることができ、これらの１種または２種以上を用いることができる。

[0037] これらの中でも（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが親水性が高く、逆相懸濁重合に好適な点から好ましい。

さらに、これらの中でも（メタ）アクリル酸、及び２－アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸の１種以上を用いて逆相懸濁重合を行うことが、重合性に優れる点、および得られた重合体微粒子が、吸水性能や保水性能などに優れた重合体微粒子となる点から特に好ましい。

[0038] また、本発明では、逆相懸濁重合を行なうに当たって、ビニル系単量体として、上記した単官能の親水性ビニル系単量体のうちの１種または２種以上と共に、ラジカル重合性の不飽和基を２個以上有する多官能ビニル系単量体を使用することができる。

したがって、本発明でいう「ビニル系単量体」は、単官能ビニル系単量体

および多官能ビニル系単量体の総称である。

[0039] 多官能ビニル系単量体としては、上記親水性ビニル系単量体とラジカル重合可能な基を２個以上有するビニル系単量体であればいずれでもよく、具体例として、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性物のトリ（メタ）アクリレートなどのポリオール類のジまたはトリ（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどのビスアミド類、ジビニルベンゼン、アリル（メタ）アクリレートなどを挙げることができ、これらの１種または２種以上を用いることができる。

[0040] これらの中でも、多官能ビニル系単量体としてはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびメチレンビス（メタ）アクリルアミドが、ベースをなす親水性ビニル系単量体および水の混合液に対する溶解度に優れ、高架橋密度を得るために使用量を多くする際に有利であり好ましく用いられ、特に好ましくはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである。

[0041] 上記多官能ビニル系単量体の使用割合は、使用するビニル系単量体の種類、得られる重合体微粒子の用途などに応じて異なり得るが、重合体微粒子に架橋特性が必要な場合には、全単量体中０．１～３０ｍｏｌ％含まれることが好ましく、０．５～１０ｍｏｌ％であることがより好ましい。０．１ｍｏｌ％以上であれば微粒子の強度が確保され、３０ｍｏｌ％以下の場合は十分な吸水性能を得ることができる。

[0042] 本発明の重合体微粒子は、イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径１００μｍ以上の粒子の含有量が２．０質量％以下であることが好ましく、１．５質量％以下であることがさらに好ましい。２．０質量％を超えるとざらついた感触となり、好ましくない。

[0043] 本発明における重合体微粒子は、皮膚外用組成物として好適に用いることができる。本発明でいう皮膚外用組成物とは、皮膚又は頭髪などに外用投与

されるものの総称であり、例えば、化粧料、皮膚外用医薬、皮膚外用消毒・殺菌剤等が例示される。これらの中でも化粧料への適用が好ましく、スキンケア化粧料、メークアップ化粧料、及び頭髪用化粧料等に使用した場合には、良好な使用感が得られる。このため、制汗剤、及び日焼け止めに好適に使用することができる。

[0044] 本発明の皮膚外用組成物における上記重合体微粒子の配合量は全組成中に、０．１～５０ｗｔ％が好ましく、より好ましくは０．１～３０ｗｔ％である。この範囲であれば、
本発明の効果が顕著に示される。

[0045] 本発明における皮膚外用組成物には、該重合体微粒子以外に、一般的に皮膚外用組成物で使用される成分を、本発明の効果を損ねない範囲で含有することができる。具体的には、ツバキ油、ホホバ油、オリーブ油、アボガド油、マカデミアナッツ油等の植物油；ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸；２－エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸－２－エチルヘキシル、ミリスチン酸－２－オクチルドデシル、ジ－２－エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ－２－エチルヘキサン酸グリセロール、オレイン酸－２－オクチルデシル、ミリスチン酸イソプロピル、トリイソステアリン酸グリセロール、２－エチルヘキサン酸ジグリセリド、ジ－パラメトキシケイヒ酸－モノ－２－エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル類；スクワラン、ワセリン、流動パラフィン等の炭化水素類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール；ポリエチレングリコール、グリセリン、１，３－ジオール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール又はポリオール等が挙げられる。

[0046] さらに、本発明における皮膚外用組成物には、増粘・ゲル化剤、酸化防止剤、制汗物質、殺菌剤、紫外線吸収剤若しくは紫外線散乱剤、色材、防腐剤、収れん剤、香料、粉体等を配合することもできる。この中で、制汗物性としては従来からある制汗物質を使用することができ、具体的にはアルミニウム、ジルコニウム、又は亜鉛の硫酸塩、臭化物、塩化物、クロル水酸化物、

乳酸塩などであり、代表的なものとしてクロル水酸化アルミニウム、クロル水酸化ジルコニウム、硫酸アルミニウム、フェノールスルホン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、フェノールスルホン酸亜鉛等を挙げることができる。

また、殺菌剤としてはトリクロサン、トリクロロカルバニリド等が挙げられる。

[0047] 一方、紫外線吸収剤若しくは紫外線散乱剤を配合することにより、汗等によってもこれらが化粧料中に安定に留まり、紫外線防止効果を長時間持続する化粧料とすることができる。紫外線吸収剤若しくは紫外線散乱剤としては、酸化チタン、微粒子酸化チタン、酸化亜鉛、微粒子酸化亜鉛、酸化鉄、微粒子酸化鉄、メトキシケイ皮酸オクチル等が挙げられる。

本発明による皮膚外用組成物は、上記成分を混合して皮膚および頭髪等に使用することができるが、クリーム状、乳液状、ローション状、ジェル状、粉末状等の何れの形態であっても良く、スプレー型として使用することもできる。

[0048] なお、本明細書における重合体微粒子の水による飽和膨潤状態での平均粒径、および水による飽和膨潤状態における１００μｍ以上の粒径を有する粒子の割合は、以下の実施例の項に記載する方法で測定または求めた値をいう。

実施例

[0049] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「％」は質量％を意味する。

[0050] 製造例０：マクロモノマー組成物ＵＭ－１の製造

オイルジャケットを備えた容量１０００ｍｌの加圧式攪拌槽型反応器のオイルジャケットの温度を２４０℃に保った。

単量体としてラウリルメタクリレート（以下、「ＬＭＡ」という）７５．０部、アクリル酸（以下、「ＡＡ」という）２５．０部、重合溶媒としてメチルエチルケトン１０．０部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパー

オキサイド０．４５部の比率で調整された単量体混合液を原料タンクに仕込んだ。

原料タンクの単量体混合液を反応器に供給を開始し、反応器内の重量が５８０ｇ、平均滞留時間が１２分となるように、単量体混合液の供給と反応混合液の抜き出しを行った。反応器内温度は２３５℃、反応器内圧は１．１ＭＰａとなるように調整を行った。反応器より抜き出した反応混合液は、２０ｋＰａに減圧され、２５０℃に保たれた薄膜蒸発機に連続的に供給し、単量体や溶剤等が留去されたマクロモノマー組成物として排出される。留去した単量体や溶剤等はコンデンサーで冷却し、留出液として回収した。単量体混合液の供給開始後、反応器内温が２３５℃に安定してから６０分後を回収開始点とし、これから４８分間反応を継続してマクロモノマー組成物ＵＭ－１を回収した。この間、単量体混合液は反応器に２．３４ｋｇ供給され、薄膜蒸発機より１．９２ｋｇのマクロモノマー組成物が回収された。また留出タンクには０．３９ｋｇの留出液が回収された。

留出液をガスクロマトグラフにて分析したところ、留出液１００部に対して、ＬＭＡ３１．１部、ＡＡ１６．４部、その他溶剤等が５２．５部であった。

単量体混合液の供給量および組成、マクロモノマー組成物の回収量、留出液の回収量および組成より、単量体の反応率は９０．２％、マクロモノマー組成物ＵＭ－１の構成単量体組成比は、ＬＭＡ：ＡＡ＝７６．０／２４．０（質量比）と計算された。

[0051] また、溶離液にテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下、「ＧＰＣ」という）により、マクロモノマー組成物ＵＭ－１の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算での重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という）および数平均分子量（以下、「Ｍｎ」という）は、それぞれ、３８００、および１８００であった。またマクロモノマー組成物の１Ｈ－ＮＭＲ測定より、マクロモノマー組成物中の末端エチレン性不飽和結合の濃度を測定した。１Ｈ－ＮＭＲ測定による末端エチレン性不飽和結合の濃

度、ＧＰＣによるＭｎ、および構成単量体組成比より、マクロモノマー組成物ＵＭ－１の末端エチレン性不飽和結合導入率を計算した結果、９７％であった。尚、１５０℃、６０分加熱後の加熱残分による固形分は、９８．３％であった。

なお、単量体、重合溶剤、および重合開始剤等の各原料については、市販の工業用製品

を精製等の処理を行うことなく、そのまま使用した。

[0052] （製造例１：重合体微粒子１の製造）

重合には、ピッチドパドル型攪拌翼および２本垂直バッフルからなる撹拌機構を有し、さらに温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器を用いた。なお窒素導入管は反応器の外でふたつに分岐しており、一方からは窒素を、もう一方からはポンプを用いて重合触媒を供給できるようになっている。また、窒素導入管は攪拌翼上端とほぼ同じ高さの反応器壁面に接続されている。

反応器内に分散安定剤としてＵＭ－１　１．５部、及びソルビタントリオレエート（花王社製、商品名「レオドールＳＰ－Ｏ３０Ｖ」）２．０部、更に重合溶媒としてｎ－ヘプタン１６０．０部を仕込み、溶液の温度を４０℃に維持しながら攪拌混合して油相調整した。油相は、４０℃で３０分間攪拌した後１５℃まで冷却した。

一方、別の容器にてＡＡ５０．０部、濃度４０％のアクリルアミド水溶液（以下、「４０％ＡＭＤ」という）１２５．０部、ポリエチレングリコールジアクリレート（東亞合成社製、商品名「アロニックスＭ－２４３」、平均分子量４２５）４．８部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部およびイオン交換水３０．０部を仕込み、攪拌、均一溶解させた。さらに混合液の温度を４０℃以下に保つように冷却しながら、２５％アンモニア水３５．４部をゆっくり加えて中和し単量体混合液を得た。

[0053] 攪拌機の回転数を６４０ｒｐｍに設定した後、調製した単量体混合液のうち、重量で４０％分（９８．１部）を反応器内に仕込み、単量体混合液が油

相に分散した分散液を調整した。この時、反応器内温は２０℃に保持した。また分散液に窒素を吹き込むことで反応器内の酸素を除去した。単量体混合物の仕込みから１時間３０分経過した時点で、ハイドロサルファイトＮａ０．０４部とイオン交換水１．０部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加した。その３分後、クメンハイドロパーオキサイドの８０％溶液（日油社製、商品名「パークミルＨ８０」）０．０２部をｎ－ヘプタン３．０部で希釈した溶液を、窒素導入管を通じてポンプで供給した。なお供給は３０秒間で行った。供給開始時点から直ちに反応器内温が上昇し、重合が開始したことが確認された。内温の上昇は約４０秒でピークに達し、その温度は６６．４℃であった。

[0054] 反応液を冷却し温度を２０℃とした後、調製した単量体混合液の残り６０％分（１４７．１部）を反応液に加え、分散させた。単量体混合物の仕込みから３０分経過した時点で攪拌機の回転数を１．５倍に上げ、直ちにハイドロサルファイトＮａ０．０６部とイオン交換水１．０部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加した。その３分後、パークミルＨ８０ ０．０３部をｎ－ヘプタン３．０部で希釈した溶液を、窒素導入管を通じてポンプで供給した。なお供給は４５秒間で行った。供給開始時点から直ちに反応器内温が上昇し、重合が開始したことが確認された。内温の上昇は約４０秒でピークに達し、その温度は６５．７℃であった。

その後、反応液を１５℃まで冷却し、追加触媒としてハイドロサルファイトＮａ０．０５部とイオン交換水２．０部の水溶液を反応器上部に設けられた投入口から添加し、その３分後、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド（日油社製、商品名「パーブチルＨ６９」）０．０２部をイオン交換水２．０部で希釈した溶液を同じく反応器上部の投入口から添加した。この際、反応液の温度が２４．２℃まで上昇した。

更に、重合体微粒子１の分散液を加熱し、粒子内に含まれる水とヘプタンとを共沸させることによって脱水率９８％まで脱水した後にヘプタン相を濾過によって除いた。濾液と同重量のヘプタンを加えて攪拌した後濾過する操

作を２回繰り返した後、通風乾燥機で溶剤を揮発させ、重合体微粒子１の乾燥粉末を得た。

[0055] （製造例２：重合体微粒子２の製造）

モノマー水溶液組成を２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（以下、「ＡＴＢＳ」という）７０．０部、４０％ＡＭＤ７５．０部、アロニックスＭ－２４３　８．０部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部、イオン交換水８０．０部、および２５％アンモニア水１７．２部とした点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子２の乾燥粉末を得た。

[0056] （製造例３：重合体微粒子３の製造）

連続相の組成をＵＭ－１　１．５部、及びソルビタンモノオレエート（花王社製、商品名「レオドールＡＯ－１０Ｖ」）２．０部、ｎ－ヘプタン１６０．０部とし、モノマー水溶液組成をＡＴＢＳ１００．０部、アロニックスＭ－２４３　７．９部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部、イオン交換水９１．０部、および２５％アンモニア水２４．６部とした点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子３の乾燥粉末を得た。

[0057] （製造例４：重合体微粒子４の製造）

重合には、ピッチドパドル型攪拌翼および２本垂直バッフルからなる撹拌機構を有し、さらに温度計、還流冷却器、攪拌装置付き滴下容器、窒素導入管を備えた反応器を用いた。反応器は温度調節機付きヒーターを備えた浴槽に設置した。

反応器内に分散安定剤としてＵＭ－１　１．５部、及びレオドールＳＰ－Ｏ３０Ｖ　２．０部、更に重合溶媒としてｎ－ヘプタン５００．０部を仕込み、溶液の温度を４０℃に維持しながら撹拌混合し、３０分間撹拌した後１５℃まで冷却することで油相を調整した。調整した油相（合計５０３．５部）のうち、１６５部を抜き取って攪拌装置付き滴下容器に投入した。残りの油相は反応器内で撹拌しながら窒素を吹き込み、酸素を除去した。

一方、別の容器にてＡＡ１００．０部、アロニックスＭ－２４３　３．３部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部およびイオン交換水８８．０部を仕

込んで攪拌し、均一溶解させた。さらに混合液の温度を４０℃以下に保つように冷却しながら、２５％アンモニア水７０．８部をゆっくり加えて中和し、単量体混合液を得た。次いで、得られた単量体混合液の全量を攪拌装置付き滴下容器に投入した。攪拌装置を所定の回転速度に設定して１時間３０分攪拌し、単量体混合液が油相に分散した分散液を調整した。ここで過硫酸アンモニウム塩０．２４部とイオン交換水１．０部の水溶液を加え、そのまま攪拌を続けた。

[0058] 反応器内の油相を７５℃まで昇温し、攪拌翼を所定の回転速度に設定した後、攪拌装置付き滴下容器から単量体分散液の滴下を開始した。滴下は１時間かけて行い、滴下終了後更に３０分間加熱攪拌を続け、重合体微粒子４の分散液を得た。

更に、重合体微粒子４の分散液を加熱し、粒子内に含まれる水とヘプタンとを共沸させることによって脱水率９８％まで脱水した後、遠心分離およびデカンテーションすることでヘプタン相を除去した。除去したヘプタン相と同重量のヘプタンを加えて攪拌した後、再度同様の操作を繰り返してヘプタン相を除去し、通風乾燥機で溶剤を揮発させ、重合体微粒子４の乾燥粉末を得た。

[0059] （製造例５：重合体微粒子５の製造）

攪拌回転数を４２０ｒｐｍに変更下げた点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子５の乾燥粉末を得た。

[0060] （製造例６：重合体微粒子６の製造）

モノマー水溶液組成として、アロニックスＭ－２４３を０．９５部に変更した点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子６の乾燥粉末を得た。

[0061] （製造例７：重合体微粒子７の製造）

モノマー水溶液組成をＡＡ１０．０部、４０％ＡＭＤ２２５．０部、アロニックスＭ－２４３　１．４部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部、および２５％アンモニア水７．１部とした点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子７の乾燥粉末を得た。

[0062] （製造例８：重合体微粒子８の製造）

モノマー水溶液組成として、アロニックスＭ－２４３を１２．３部に変更した点以外は実施例２と同様に製造し、重合体微粒子８の乾燥粉末を得た。

[0063] （製造例９：重合体微粒子９の製造）

連続相の組成をＵＭ－１　１．５部、及びレオドールＡＯ－１０Ｖ　５．０部、ｎ－ヘプタン１６０．０部とし、モノマー水溶液組成としてアロニックスＭ－２４３を１１．０部に変更し、撹拌回転数を１６００ｒｐｍに上げた点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子９の乾燥粉末を得た。

[0064] （製造例１０：重合体微粒子１０の製造）

撹拌回転数を３００ｒｐｍに下げた点以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子１０の乾燥粉末を得た。

[0065] （製造例１１：重合体微粒子１１の製造）

モノマー水溶液組成をＡＡ１００．０部、アロニックスＭ－２４３　３．３部、ｐ－メトキシフェノール０．０２部、イオン交換水８１．０部、および２５％アンモニア水８０．３部とした以外は実施例１と同様に製造し、重合体微粒子１１の乾燥粉末を得た。

[0066] 製造例１～１１における撹拌回転数は、上記に具体的に記載したものも含めて、表１、及び２に示した。

[0067] （実施例１～５）

重合体微粒子粒子１～５を用いて、化粧水、制汗スティック、日焼け止め、及びスキンクリームを調整し、後記の評価を実施した。

各々の配合処方を以下に記す。

[0068] 《化粧水》

以下組成の化粧水を調整した。

操作手順：精製水の一部に重合体微粒子を分散、精製水の残部にグリセリン、及びキサンタンガムを添加し溶解した後、ノニオン活性剤、エタノール、及びその他の成分を添加、混合することにより調整した。

精製水　５０．０部

エタノール	３０．０部
グリセリン	１４．５部
キサンタンガム	２．０部
ノニオン性界面活性剤	１．５部
香料	１．０部
防腐剤	適量
紫外線吸収剤	適量
重合体微粒子	１．０部

[0069]《制汗スティック》

以下組成の制汗スティックを調整した。

操作手順：カオリン、マイカ、二酸化チタン、塩化アルミニウム六水和物、イルガッサンＤＰ３００、及び重合体微粒子を混合、粉砕した。カルナバロウ、固形パラフィン１４５°Ｆ、及びスクワランを８０～９０℃で加熱溶解させ、これに該粉砕物を添加し、ホモミキサーで分散後に脱気した。このものをスティック容器に充填し、室温まで冷却して制汗剤スティックを得た。

カルナバロウ	１５．０部
固形パラフィン１４５°Ｆ	１０．０部
スクワラン	３５．０部
カオリン	８．０部
マイカ	１０．０部
二酸化チタン	５．０部
塩化アルミニウム六水和物	１５．０部
トリクロサン	０．５部
重合体微粒子	１５．０部

（固形パラフィン１４５°Ｆ：日本精蝋製パラフィンワックス、トリクロサン：医薬用殺菌剤、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｊａｐａｎより購入）

[0070]《日焼け止め》

以下組成の日焼け止めを調整した。

操作手順：精製水と親水成分（酸化防止剤、香料、ジプロピレングリコール、二酸化チタン、重合体微粒子）を混合して８０℃に加熱。同じく８０℃で加熱溶解した親油成分（パラメトキシケイ皮酸オクチル、スクワラン、ワセリン、ステアリン酸）を加え、ホモミキサーで分散後、室温まで冷却して日焼け止めを得た。

パラメトキシケイ皮酸オクチル	５．０部
スクワラン	１０．０部
ワセリン	５．０部
ステアリン酸	１０．０部
酸化防止剤	適量
香料	適量
精製水	５７．０部
ジプロピレングリコール	７．０部
二酸化チタン	５．０部
重合体微粒子	１．０部

[0071]《スキンクリーム》

以下組成のスキンクリームを調整した。

操作手順：油相部（ステアリン酸、ステアリルアルコール、モノステアリン酸グリセリル、ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール、ネオペンタン酸イソステアリル、香料、フェノキシエタノール）並びに水相部（グリセリン、１，２－ペンタンジオール、ヒアルロン酸ナトリウム、β－アラニル－Ｌ－ヒスチジン、クエン酸、精製水、重合体微粒子）をそれぞれ混合して７０℃に加熱し、完全に溶解、または分散。油相部を水相部に加えてホモミキサーで乳化し、室温まで冷却してスキンクリームを得た。

ステアリン酸	１．０部
ステアリルアルコール	０．７部
モノステアリン酸グリセリル	２．０部

ジネオペンタン酸トリプロピレングリコール	５．０部
ネオペンタン酸イソステアリル	５．０部
香料	適量
フェノキシエタノール	適量
グリセリン	４．０部
１，２－ペンタンジオール	３．０部
ヒアルロン酸ナトリウム	０．１部
β－アラニル－Ｌ－ヒスチジン	１．０部
クエン酸	０．２部
精製水	７７．５部
重合体微粒子	０．５部

[0072]《評価方法》

上記で調整した各配合品０．５ｇを前腕部に塗布し、べとつき、及び滑らかさの官能評価を実施した。評価基準を以下に示す。評価結果を表１に示す。

〔べとつき〕

５　全くべとつかない

４　べとつかない

３　ややサラサラ感に欠ける

２　べとつきあり

１　不快なべとつきあり

〔滑らかさ〕

５　非常に滑らかで伸びが良い

４　滑らかで伸びが良い

３　やや伸びが欠ける

２　伸びが悪い

１　異物感がある

〔配合評価総評〕

化粧品、制汗スティック、日焼け止め、スキンクリームについて評価結果の点数を合算し、以下の基準に従って標記した。

◎　１６～２０

○　１１～１５

△　　７～１０

×　　４～　６

[0073] （比較例１～６）

重合体微粒子６～１１を用いて、実施例と同様に化粧水、制汗スティック、日焼け止め、及びスキンクリームを調整し、評価を実施した。評価結果を表２に示す。

[0074] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
重合体微粒子種類	重合体微粒子1	重合体微粒子2	重合体微粒子3	重合体微粒子4	重合体微粒子5
重合開始剤	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	熱開始	ﾚﾄﾞｯｸｽ
AA	50	70	—	100	50
ATBS	—	—	100	—	—
40%AMD	125	75	—	—	125
アロニックスM-243	4.8	8.0	7.9	3.3	4.8
（全単量体中の割合：mol%）	(0.80)	(2.41)	(3.71)	(0.56)	(0.80)
攪拌回転数(rpm)	640	610	830	760	420
中和基された酸性官能基量(mmol/g)	2.8	1.6	3.2	8.6	2.8
吸水量(mL/g)	40.9	23.4	16.3	42.1	44.6
水膨潤粒子径(μm)	41.3	40.6	28.1	40.8	92.2
電気伝導度(μS/cm)	72	59	84	1641	75
100μm篩残渣(wt%)	0.04	0.11	0.08	2.40	2.80
可溶成分量(wt%)	0.12	0.10	0.24	4.90	0.12
化粧水（べとつき）	4	5	5	3	4
制汗スティック（滑らかさ）	5	5	5	4	2
日焼け止め（滑らかさ）	5	5	5	3	3
スキンクリーム（滑らかさ）	5	5	5	3	2
配合評価総評	◎	◎	◎	○	○

[0075]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
重合体微粒子種類	重合体微粒子6	重合体微粒子7	重合体微粒子8	重合体微粒子9	重合体微粒子	重合体微粒子
重合開始剤	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ	ﾚﾄﾞｯｸｽ
AA	50	10	−	50	50	100
ATBS	−	−	70	−	−	−
40%AMD	125	225	75	125	125	−
アロニックスM-243	0.95	1.4	12.3	11.0	4.8	3.3
（全単量体中の割合：mol%）	(0.16)	(0.23)	(3.67)	(1.82)	(0.80)	(0.56)
攪拌回転数(rpm)	830	660	540	1600	300	720
中和基された酸性官能基量(mmol/g)	2.8	0.4	1.6	2.7	2.8	9.5
吸水量(mL/g)	82.3	38.6	9.2	23.3	41.0	49.0
水膨潤粒径(μm)	43.2	39.8	34.7	5.9	114.0	53.0
電気伝導度(μS/cm)	770	426	64	93	79	80
100μm篩残渣(wt%)	0.81	0.35	0.09	0.03	4.80	0.72
可溶成分量(wt%)	3.20	5.60	0.04	0.28	0.15	2.09
化粧水（べとつき）	2	2	1	2	3	2
制汗スティック（滑らかさ）	3	3	2	3	1	3
日焼け止め（滑らかさ）	1	2	3	2	1	1
スキンクリーム（滑らかさ）	1	2	1	3	1	1
配合評価総評	△	△	△	△	×	△

[0076] 上記実施例における、重合体微粒子の分析条件（１）～（５）は以下に記載のとおりである。

（１）固形分

測定サンプル約１ｇを秤量（ａ）し、次いで、無風乾燥機１５０℃、６０分間乾燥後の残分を測定（ｂ）し、以下の式より算出した。測定には秤量ビンを使用した。その他の操作については、ＪＩＳ　Ｋ　００６７－１９９２（化学製品の減量及び残分試験方法）に準拠した。

固形分（％）＝（ｂ／ａ）×１００

[0077] （２）吸水量

吸水量は以下の方法によって測定した。測定装置を図３に示す。

測定装置は図１における＜１＞～＜３＞から構成される。

＜１＞　空気抜きするための枝管が付いたビュレット１、ピンチコック２、シリコンチューブ３およびポリテトラフルオロエチレンチューブ４から成る。

＜２＞　ロート５の上に底面に多数の穴が空いた支柱円筒８、さらにその上

に装置用濾紙１０が設置されている。

＜３＞　重合体微粒子の試料６は２枚の試料固定用濾紙７に挟まれ、試料固定用濾紙は粘着テープ９によって固定される。なお、使用する濾紙は全てＡＤＶＡＮＴＥＣ　Ｎｏ．２　内径５５ｍｍである。

＜１＞と＜２＞とはシリコンチューブ３によって繋がれる。

また、ロート５および支柱円筒８は、ビュレット１に対する高さが固定されており、ビュレット枝管の内部に設置されたポリテトラフルオロエチレンチューブ４の下端と支柱円筒８の底面とが同じ高さになる様に設定されている（図１中の点線）。

[0078] 測定方法について以下に説明する。

＜１＞にあるピンチコック２を外し、ビュレット１の上部からシリコンチューブ３を通してイオン交換水を入れ、ビュレット１から装置用濾紙１０までイオン交換水１２で満たされた状態とする。次いで、ピンチコック２を閉じ、ビュレット枝管にゴム栓で接続されたポリテトラフルオロエチレンチューブ４から空気を除去する。こうして、ビュレット１から装置用濾紙１０までイオン交換水１２が連続的に供給される状態とする。

次に、装置用濾紙１０からにじみ出た余分なイオン交換水１２を除去した後、ビュレット１の目盛りの読み（ａ）を記録する。

測定試料の乾燥粉末０．１～０．２ｇを秤量し、＜３＞にある様に、試料固定用濾紙７の中央部に均一に置く。もう１枚の濾紙でサンプルを挟み、粘着テープ９で２枚の濾紙を留め、サンプルを固定する。サンプルが固定された濾紙を＜２＞に示される装置用濾紙１０上に載置する。

次に、装置用濾紙１０上に蓋１１を載置した時点から、３０分間経過した後のビュレット１の目盛りの読み（ｂ）を記録する。

測定試料の吸水量と２枚の試料固定用濾紙７の吸水量の合計（ｃ）は（ａ－ｂ）で求められる。同様の操作により、重合体微粒子試料を含まない、２枚の濾紙７のみの吸水量を測定する（ｄ）。

上記操作を行い、吸水量を以下の式より計算した。なお、計算に使用する

固形分は、（１）の方法により測定した値を使用した。

吸水量（ｍＬ／ｇ）＝（ｃ－ｄ）／｛測定サンプル重量（ｇ）×（固形分％÷１００）｝

[0079] （３）水膨潤粒子径

測定サンプル０．０２ｇにイオン交換水２０ｍｌを加え、十分に振り混ぜて、サンプルを均一分散させた。また粒子を水飽和膨潤状態とするために、３０分以上分散させた分散液について、レーザー回折散乱式粒度分布計（日機装製、ＭＴ－３０００）を用いて、超音波1分照射後に粒度分布測定を行った。測定時の循環分散媒にはイオン交換水を使用し、分散体の屈折率は１．５３とした。測定により得られた体積基準での粒度分布よりメジアン径（μｍ）を計算し、水膨潤粒子径とした。

[0080] （４）水膨潤粒子径が１００μｍ以上の粒子量の測定（湿式ふるい残渣法）

ＪＩＳ　Ｋ　００６９－１９９２（化学製品のふるい分け試験方法）に準拠して測定した。

固形分として２５ｇに相当するサンプルを計り取り、同量のエタノールを加えて良くほぐした後、３．０ｌのイオン交換水に、攪拌下ゆっくり注ぎ、３０分間攪拌してサンプルの水膨潤分散液を調整する。次いで、均一分散していることを確認した後、分散液を径７０ｍｍ、目開き１００μｍの篩に注いで通過させ、ふるい上の残渣を篩からこぼれないように注意して十分な量の水で洗う。次いで、測定後の篩を、通風乾燥機１５０℃、３０分で乾燥した後、デシケータ内で放冷し、乾燥後のふるい重量（ふるい＋残渣重量）を測定する。

下記式により計算される、湿式ふるい残渣（％）を水膨潤粒子径が１００μｍ以上の粒子量とした。上記以外の操作はＪＩＳ　Ｋ　００６９－１９９２（化学製品のふるい分け試験方法）に準拠した。

[0081] [化1]

$$\text{湿式ふるい残渣（\%）} = \frac{\text{試験後の篩の重量} - \text{篩の重量}}{\text{使用したサンプル量} \times (\text{固形分} \div 100)} \times 100$$

[0082] （５）可溶成分量

５００ｍＬのビーカー内で重合体微粒子１ｇをイオン交換水３００ｇに分散させ、２５℃で１時間攪拌した後、濾紙で濾過した。得られた濾液全量を１１０℃の通風乾燥機内で２０時間加熱乾燥し、加熱残分の重量から重合体微粒子の可溶成分量を求めた。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の重合体微粒子は吸水性および保湿性に優れるため、化粧料等の皮膚外用組成物に用いた場合には、汗などによるべとつきなどの不快感が低減され、さらには皮膚等に塗布した際の使用感（流動性）にも優れた性能を示す。

このため、制汗剤および日焼け止めなどにも好適に使用することができる。

符号の説明

[0084] １ ビュレット

２ ピンチコック

３ シリコーンチューブ

４ ポリテトラフルオロエチレンチューブ

５ ロート

６ 試料（重合体微粒子）

７ 試料（重合体微粒子）固定用濾紙

８ 支柱円筒

９ 粘着テープ

１０ 装置用濾紙

１１ 蓋

１２ イオン交換水

請求の範囲

［請求項1］ 皮膚外用組成物に用いられる重合体微粒子であって、該重合体微粒子が、（ａ）アルカリで中和された酸性官能基を１．５～９．０ｍｍｏｌ／ｇ含み、（ｂ）イオン交換水で飽和膨潤した状態における平均粒子径が１０～１００μｍであり、（ｃ）常圧におけるイオン交換水の吸水量が１０～６０ｍＬ／ｇ、であることを特徴とする皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項2］ 上記重合体微粒子の１質量部を、イオン交換水１１０質量部に分散させた水分散液の２５℃における電気伝導度が、１５００μＳ／ｃｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項3］ 上記重合体微粒子が、逆相懸濁重合法によって製造されることを特徴とする請求項１又は２に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項4］ 上記逆相懸濁重合法が、重合開始剤として油溶性酸化剤と水溶性還元剤を用いる方法であることを特徴とする請求項３に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項5］ 上記アルカリで中和された酸性官能基が、アンモニウム塩、揮発性有機アミン塩、又はアルカリ金属塩のいずれか１種類以上の塩であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項6］ 上記重合体微粒子が、（メタ）アクリル酸、及び２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸より選ばれる、１種類以上を必須成分として含む単量体混合物を、重合することにより得られることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項7］ 上記単量体混合物が、さらにＮ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ

）アクリレートより選ばれる、１種類以上の単量体を含むことを特徴とする請求項６に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

［請求項8］ イオン交換水で飽和膨潤した状態において、粒子径１００μｍ以上の粒子の含有量が２．０質量％以下であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の皮膚外用組成物用重合体微粒子。

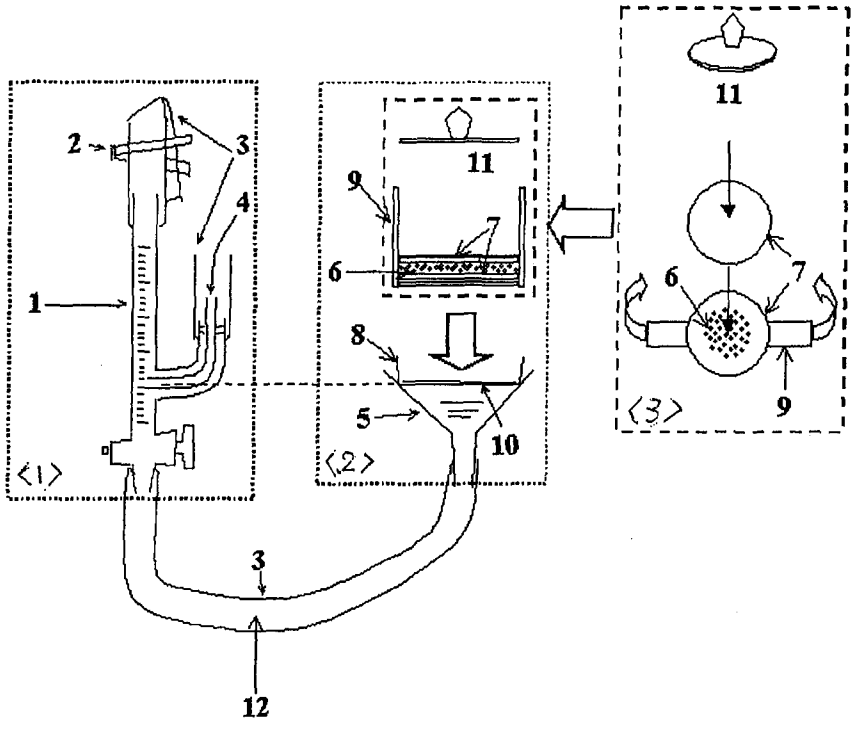
［請求項9］ 請求項１～８に記載の重合体微粒子を含む皮膚外用組成物。

［請求項10］ 請求項１～８に記載の重合体微粒子を含む化粧料。

［請求項11］ 請求項１～８に記載の重合体微粒子を含む制汗剤。

［請求項12］ 請求項１～８に記載の重合体微粒子を含む日焼け止め。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/81(2006.01)i, *A61Q15/00*(2006.01)i, *A61Q17/04*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K8/81, A61Q15/00, A61Q17/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-179768 A (Toagosei Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0002], [0010] to [0036] (Family: none)	1-12
Y	WO 2005/007714 A1 (Japan Exlan Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), paragraph [0038] & US 2006/0153903 A1 & EP 1657263 A1	1-12
Y	JP 2004-315627 A (Kao Corp.), 11 November 2004 (11.11.2004), paragraph [0009] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 October, 2011 (13.10.11)	25 October, 2011 (25.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066394

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-060616 A (Nippon Jun'yaku Kabushiki Kaisha), 02 March 1999 (02.03.1999), paragraph [0048] (Family: none)	7
Y	JP 03-109316 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 09 May 1991 (09.05.1991), claims (Family: none)	11
Y	WO 2010/006854 A2 (UNILEVER PLC.), 21 January 2010 (21.01.2010), claim 8 & US 2009/0324654 A1	12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６３９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/81(2006.01)i, A61Q15/00(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/81, A61Q15/00, A61Q17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2009-179768 A（東亞合成株式会社）2009.08.13,【請求項１】－【請求項６】,【０００２】,【００１０】－【００３６】（ファミリーなし）	１－１２
Y	WO 2005/007714 A1（日本エクスラン工業株式会社）2005.01.27,【００３８】 & US 2006/0153903 A1 & EP 1657263 A1	１－１２
Y	JP 2004-315627 A（花王株式会社）2004.11.11,【０００９】（ファミリーなし）	１－１２

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．１０．２０１１	国際調査報告の発送日 ２５．１０．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｑ　３９６６ 大島　忠宏 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 11-060616 A（日本純薬株式会社）1999.03.02,【００４８】（ファミリーなし）	７
Ｙ	JP 03-109316 A（住友精化株式会社）1991.05.09, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１１
Ｙ	WO 2010/006854 A2 (UNILEVER PLC) 2010.01.21, CLAIM.8 & US 2009/0324654 A1	１２