(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4115075号
(P4115075)

(45)発行日　平成20年7月9日(2008.7.9)　(24)登録日　平成20年4月25日(2008.4.25)

(51)Int.Cl.		F I	
C09C 3/10	(2006.01)	C09C	3/10
A61K 8/00	(2006.01)	A61K	8/00
C08F 216/14	(2006.01)	C08F	216/14
C08F 218/04	(2006.01)	C08F	218/04
C08F 220/10	(2006.01)	C08F	220/10

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2000-171351 (P2000-171351)
(22)出願日　平成12年6月8日 (2000.6.8)
(65)公開番号　特開2001-348511 (P2001-348511A)
(43)公開日　平成13年12月18日 (2001.12.18)
審査請求日　平成17年5月25日 (2005.5.25)

(73)特許権者　000113470
ポーラ化成工業株式会社
静岡県静岡市駿河区弥生町６番４８号
(74)代理人　100080816
弁理士　加藤　朝道
(72)発明者　野村　浩一
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町５６０　ポーラ化成工業株式会社　戸塚研究所内

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開昭６４－０６３０３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９６１６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０１６９１３（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化粧料用の架橋性ポリマーコーティング粉体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

架橋性モノマーと、アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる１種乃至は２種以上のモノマーとを、構成モノマーとして含有する架橋型ポリマーでコーティングされたことを特徴とする、無機粉体。

【請求項２】

前記アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる１種乃至は２種以上のモノマーの含有量が、架橋型ポリマー全量に対して、６０～８０重量％であることを特徴とする、請求項１に記載の無機粉体。

【請求項３】

前記架橋性モノマーが、アルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのジエステル、ジビニル化合物及びアルキルジエン化合物から選ばれる１種乃至は２種以上であることを特徴とする、請求項１又は２に記載の無機粉体。

【請求項４】

前記構成モノマーにおける前記架橋性モノマーの含有率が、架橋型ポリマー全量に対して、０．０１～１重量％であることを特徴とする、請求項１～３何れか一項に記載の無機粉体。

【請求項５】

油脂成分の包含用であることを特徴とする、請求項１～４何れか一項に記載の無機粉体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、架橋型ポリマーでコーティングされた化粧料用として好適な無機粉体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

アクリル系のポリマーはその側鎖を加工することがしやすく、その為、種々の機能を有する側鎖を導入し、機能性高分子とすることが容易であり、この様な目的でアクリル系ポリマーを修飾することが行われてきている。この様なアクリル系機能性ポリマーは化粧料の分野でも研究されており、これまで側鎖に長鎖アルキル基を導入し、界面活性作用と増粘作用とを付与させた機能性高分子、糖鎖やホスホリルコリン基を導入し、保水作用を付与させた機能性高分子などが例示できる。しかしながら、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収するような機能性高分子でコーティングされた無機粉体は未だ知られていなかった。又、この様な無機粉体を用いて製造したメークアップ化粧料などの化粧料が化粧崩れしにくいことも全く知られていなかった。

【０００３】

一方、化粧料の分野において、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収し、皮膚表面と接触させないことは意義のあることであり、この様な事象の実現により、好ましくない刺激発現や化粧崩れ、皮膚の老化などを抑制することが出来ると考えられている。この様な事象として既に行われていることは、金属イオンをクラスレートさせたピラードクレイにより皮脂中の脂肪酸を特異的に吸着させる技術である。この方法では脂肪酸に特異的であることがメリットである反面デメリットでもあり、脂肪酸以外の皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分をも吸収するような技術は今のところ知られていなかった。

【０００４】

後記特定の化合物、即ち一般式（Ｉ）に示される化合物、特にアクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルを構成モノマーとした架橋型ポリマーでコーティングされた無機粉体については全く知られていない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な状況下為されたものであり、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収するための新たな素材を提供することを課題とする。

【０００６】

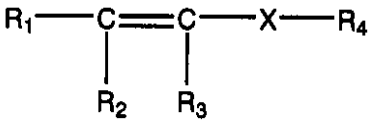
【課題の解決手段】

本発明者らは、この様な状況に鑑みて、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収するための新たな素材を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、一般式（Ｉ）で表される化合物、特にアクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルを構成モノマーとして含有する架橋型ポリマーでコーティングされた無機粉体にその様な特性を見いだし、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は次に示す技術に関するものである。

（１）架橋性モノマーと、アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる１種乃至は２種以上のモノマーとを、構成モノマーとして含有する架橋型ポリマーでコーティングされたことを特徴とする、無機粉体。

（２）前記アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる１種乃至は２種以上のモノマーの含有量が、架橋型ポリマー全量に対して、６０～８０重量％であることを特徴とする、（１）に記載の無機粉体。

（３）前記架橋性モノマーが、アルキレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのジエステル、ジビニル化合物及びアルキルジエン化合物から選ばれる１種乃至は２種以上であることを特徴とする、（１）又は（２）に記載の無機粉体。
（４）前記構成モノマーにおける前記架橋性モノマーの含有率が、架橋型ポリマー全量に対して、０．０１～１重量％であることを特徴とする、（１）～（３）何れか一項に記載の無機粉体。
（５）油脂成分の包含用であることを特徴とする、（１）～（４）何れか一項に記載の無機粉体。
以下に、本発明について実施の形態を中心に詳細に説明をする。
【０００７】
【化２】



一般式（Ｉ）
（但し、式中Ｒ１、Ｒ２及びＲ３はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｘはオキシメチレン基、カルボニルオキシメチレン基又はオキシカルボニル基を表し、Ｒ４は炭素数２～４の脂肪族炭化水素基を表す。）
【０００８】
【発明の実施の形態】
（１）本発明に係る架橋型ポリマーを構成する構成モノマー
本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体の架橋型ポリマーは、アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる１種乃至は２種以上を構成モノマーとして含有する。具体的に例示をするならば、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸－ｉｓｏ－ブチル、アクリル酸－ｓｅｃ－ブチル、アクリル酸－ｔｅｒｔ－ブチル、アクリル酸－ｎ－ペンチル、アクリル酸－ｉｓｏ－ペンチル、アクリル酸－ｓｅｃ－ペンチル、アクリル酸－ｔｅｒｔ－ペンチル、アクリル酸－ｎｅｏ－ペンチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸－ｎ－ブチル、メタアクリル酸－ｉｓｏ－ブチル、メタアクリル酸－ｓｅｃ－ブチル、メタアクリル酸－ｔｅｒｔ－ブチル、メタアクリル酸－ｎ－ペンチル、メタアクリル酸－ｉｓｏ－ペンチル、メタアクリル酸－ｓｅｃ－ペンチル、メタアクリル酸－ｔｅｒｔ－ペンチル、メタアクリル酸－ｎｅｏ－ペンチル等が好ましく例示できる。これらの化合物は唯１種を構成モノマーとして含有させることも出来るし、２種以上を組み合わせて含有させることも出来る。これらアクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルの本発明の架橋型ポリマーに於ける構成モノマーとしての好ましい含有量は、総量で６０～８０重量％であり、更に好ましくは６５～７５重量％である。
【０００９】
（２）本発明に係る架橋型ポリマーを構成する架橋性モノマー
本発明に係る架橋型ポリマーはアクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル以外に、架橋性モノマーを構成モノマーとして含有する。架橋性モノマーとは、上記アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルと分子内の少なくとも２箇所の部分で重合可能な構造を有するモノマーであり、例えば、エチレングリコール、グリセリンなどのアルキレングリコールや（ポリ）グリセロールとのアクリル酸やメタクリル酸とのジエステル類、ブタジエンなどのアルキルジエン類、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物などが好ましく例示でき、これらの中ではエチレングリコールのアクリル酸或いはメタクリ

ル酸とのジエステルとジビニルベンゼンなどのジビニル化合物が特に好ましい。これら架橋性モノマーは唯１種を含有させることも出来るし、２種以上を組み合わせて含有させることも出来る。これら架橋性モノマーの好ましい含有量は、総量で架橋型ポリマー全量に対して０．０１～１重量％であることが好ましく、更に好ましくは０．０５～０．５重量％である。これは、架橋度が低すぎると、形状維持性や皮脂成分吸着能に問題が生じる場合があり、架橋度が高すぎると、吸着される皮脂の種類が制限される場合があるからである。

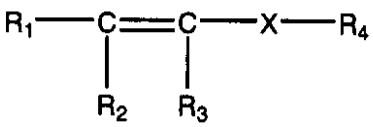
【００１０】

（３）本発明に係る架橋型ポリマー

本発明に係る架橋型ポリマーは、上記アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる構成モノマー及び架橋性構成モノマー以外に、通常ポリマーの世界で知られている任意のモノマーを構成モノマーとして含有することが出来る。この様な構成モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、一般式（ＩＩ）で表される化合物、スチレン、α－メチルスチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、アリルアルコール、アリルアミン等が好ましく例示できる。これらの任意の構成モノマーの、本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体に於ける、構成モノマーとしての含有量は、上記アクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステル又はメタクリル酸の炭素数３～５のアルキルエステルから選ばれる構成モノマーと架橋性モノマーとを差し引いた残余であればよい。本発明に係る架橋型ポリマーは、これら必須のモノマーと任意のモノマーとを常法に従って、溶液法或いは乳化法で過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤とともに重合させることにより製造することが出来る。かくして得られた本発明に係る架橋型ポリマーは、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収する作用に優れる。

【００１１】

【化３】



一般式（ＩＩ）

（但し、式中Ｒ１、Ｒ２及びＲ３はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｘはオキシメチレン基、カルボニルオキシメチレン基又はオキシカルボニル基を表し、Ｒ４は炭素数２～４以外の脂肪族炭化水素基又は水素原子を表す。）

【００１２】

（４）本発明の架橋型ポリマーコーティング粉体に用いられる粉体類

本発明の架橋型ポリマーコーティング粉体に用いられる粉体は、化粧料等に使用される無機粉体即ち、無機顔料であれば特段に限定されるものではなく、例えば、クロム酸塩、フェロシアン化合物であれば、紺青、硫化物であれば、グンジョウ、酸化物として、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、酸化チタン、ベンガラ、黒酸化鉄、黄酸化鉄、カラミン等が挙げられる。また、水酸化物であれば、水酸化クロム、水酸化アルミニウム、硫酸塩であれば、硫酸バリウム、ケイ酸塩として、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）、カオリン、セリサイト（含水ケイ酸アルミニウムカリウム）、マイカ、雲母、絹雲母、ベントナイト、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイソウ土等が挙げられる。炭酸塩としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸マグネシウム、重質炭酸マグネシウム、炭化ケイ素等がある。又、リン酸塩として、マンガンバイオレット、炭素として、カーボンブラック、金属粉として、アルミニウム末、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛

、ステアリン酸マグネシウム、銅、金が挙げられる。その他では、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、アスベスト等がある。これらの粉体である無機顔料は、唯１種を含有させることも出来るし、２種以上を組み合わせて含有させることも出来る。本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体は、これらの粉体を上記架橋型ポリマーでコーティングさせることにより得ることが出来る。かかるコーティングとしては、遊星ボールミルなどによるメカノケミカルコーティング法、重合時に粉体類を共存させてコーティングする、湿式コーティング法などが例示でき、これらの何れもが使用可能である。この内、水性ファンデーションなど水系で使用する場合には、湿式コーティングを行うと媒体分散性が良好であるので特に好ましい。かくして得られた、本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体は、ファンデーションなどの化粧料用の粉体として好適である。これは、化粧崩れがしにくい特性を有するからである。

【００１３】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて、本発明について更に詳細に説明を加えるが、本発明がこれら実施例にのみ限定されないことは言うまでもない。

【００１４】

＜実施例１＞

温度計、攪拌棒、ガス導入管、滴下管および還流冷却器を備えた５００ｍｌガラスフラスコに、イソプロピルアルコール２００部を仕込み、攪拌下フラスコ内を窒素置換し、窒素気流下に８０℃に加熱した。その後、構成モノマーとしてｎブチルアクリレート６６．５５部、架橋性構成モノマーとしてエチレングリコールジメタクリレート０．５９部および重合開始剤として2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）２．０００部からなる溶液を攪拌下１時間かけて滴下し、さらにフラスコ内の温度を８０℃に保ったまま１時間溶液を熟成させた。その後、開始剤2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）０．１６６部をイソプロピルアルコール２０部に溶解したものをフラスコ内に加え重合を完了させポリマー溶液を得た。次にタルク粉末（林化成社製、タルカンハヤシ）２．００部をイソプロピルアルコール１００部に超音波分散した懸濁液を用意し、得られたポリマー溶液にその懸濁液を加えそのまま８０℃で１時間強攪拌を続けた。得られた懸濁液をろ紙で濾過、水洗、アルコール洗浄を行い得られたケーキを６０℃の乾燥機で熱風乾燥させることによって架橋型ポリマーコーティングタルク（架橋型ポリマーでコーティングされた粉体１）を得た。

【００１５】

＜実施例２＞

温度計、攪拌棒、ガス導入管、滴下管および還流冷却器を備えた５００ｍｌガラスフラスコに、蒸留水２００部、セリサイト粉末（三信鉱工社製、FSEセリサイト）１０．０部、開始剤としてペルオキソ二硫酸アンモニウム２．７４部、活性剤としてメタリン酸ナトリウム０．６６６部を仕込み、攪拌下フラスコ内を窒素置換し、窒素気流下に７０℃に加熱した。次に構成モノマーとしてｎブチルアクリレート４．００部、ラウリルアクリレート１．００部、架橋性構成モノマーとしてジビニルベンゼン０．００５部をイソプロピルアルコール５０部に溶解したものを攪拌下１時間かけて滴下した。滴下終了後直ちに、得られた懸濁液をろ紙で濾過し、水洗、アルコール洗浄を行い、得られたケーキを６０℃の乾燥機で熱風乾燥させることによって架橋型ポリマーコーティングセリサイト（架橋型ポリマーでコーティングされた粉体２）を得た。

【００１６】

＜使用例１＞

上記実施例１、２の本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体１、２を用いてファンデーションを作成し、化粧崩れの評価を行った。ファンデーションの処方は表１に示す。即ち、イ）の成分をヘンシェルミキサーで混合し、０．９ｍｍ丸穴スクリーンを装着したパルベライザーで粗粉砕し、再びヘンシェルミキサーで混合しながらロ）の成分を加えてコーティングした。このものを１ｍｍヘリングボーンスクリーンを装着したパルベライザーで仕上げ粉砕し、金皿に充填し加圧成形してファンデーション１（架橋型ポ

リマーでコーティングされた粉体として実施例１の架橋型ポリマーでコーティングされた粉体１を使用）とをファンデーション２（架橋型ポリマーでコーティングされた粉体として実施例２の架橋型ポリマーでコーティングされた粉体２を使用）とを得た。これらのファンデーションを用い、脂性で化粧崩れに悩むパネラー１群１０名を用いて、架橋型ポリマーを総て架橋をしていないポリアクリル酸ブチルに置換した比較例を用いて使用テストを行った。即ち、ファンデーション１或いは２と比較例とを交互に２週間使用し、化粧崩れのしにくさ（化粧持ちの良さ）をどちらのサンプルの方がよいかで評価してもらった。結果を表２に示す。これより、本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体の添加により化粧崩れが抑えられ、化粧持ちが向上していることが判る。これは、本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体が化粧崩れの原因となる皮脂の成分を吸着する作用に優れるためである。又、この様な皮脂吸収作用は架橋構造によることもわかる。

【００１７】

【表１】

(イ)	ジメチルポリシロキサン焼き付け処理二酸化チタン	２３重量部
	本発明の架橋型ﾎﾟﾘﾏｰｺｰﾃｨﾝｸﾞ粉体１又は２（表２）	２重量部
	メチルハイドロジェンポリシロキサン処理セリサイト	１３重量部
	メチルハイドロジェンシロキサン処理タルク	７重量部
	ジメチルポリシロキサン処理チタンマイカ	１０重量部
	煙霧状シリカ	５重量部
	ジメチルポリシロキサン処理セリサイト	５重量部
	パーフルオロアルキルシラン処理チタンセリサイト	１５重量部
	メチルシロキサン網状重合体	５重量部
	ジメチルポリシロキサン処理黄色酸化鉄	１．５重量部
	ジメチルポリシロキサン処理ベンガラ	０．５重量部
	ジメチルハシロキサン処理群青	１重量部
(ロ)	桂皮酸オクチル	１重量部
	ジメチルポリシロキサン	５重量部
	オレイルオクタドデシレート	５重量部
	ジグリセリンモノオレート	１重量部

【００１８】

【表２】

サンプル	架橋型ポリマー粉体の方がよい	比較例の方がよい
架橋型ポリマーコーティング粉体１	９名	１名
架橋型ポリマーコーティング粉体２	８名	２名

【００１９】

＜参考例＞

実施例１のｎブチルアクリレートをメチルアクリレートに置換して同様に処理し、比較架橋型ポリマーコーティング粉体を得た。

【００２０】

＜実施例３＞

実施例１、２の本発明の架橋型ポリマーコーティング粉体１、２と参考例の比較架橋型ポリマーコーティング粉体とを用いて、刺激発現皮脂成分に対する作用を検討した。即ち、架橋型ポリマーと流動パラフィンとを３：２の重量比で混練りし、ペーストを得た。このペースト０．０５ｇをハートレー系白色種モルモット１群５匹の背部の２ｃｍ×２ｃｍの部位に塗布し、最少紅斑ドーズの１／２の光量の紫外線を照射し、翌日に皮膚反応をドレーズの基準に従って判定した。ドレーズの基準とは、＋＋：浮腫を伴う反応、＋：明らかな紅斑を伴う反応、±：微弱な紅斑を伴う反応、－：無反応であった。結果を出現例数として表３に示す。これより、本発明の架橋型ポリマーコーティング粉体の投与部位は炎症反応が抑えられていることがわかる。これは、光が皮脂に照射されることによって生じる刺激発現成分を本発明に係る架橋型ポリマーが吸収しているためである。この様な作用は特定の側鎖を有することにより発現されることもわかる。

【００２１】

【表３】

サンプル	＋＋	＋	±	－
架橋型ポリマーコーティング粉体１				5
架橋型ポリマーコーティング粉体２				5
比較架橋型ポリマーコーティング粉体		2	2	1

【００２２】

＜使用例２＞

下記処方に従って、アンダーメークアップを作成した。即ち、イ、ロ、ハを８０℃に加熱し、イを良く混練りし、ロを加えて分散希釈し、ニを分散させ、これに徐々にハを加えて乳化し、攪拌冷却しアンダーメークアップを得た。

【００２３】

【表４】

(イ)	マルビトール	１０重量部
	１，３ブタンジオール	５重量部
	トリグリセリンジイソステアレート	５重量部
	メチルパラベン	０．３重量部
	ブチルパラベン	０．１重量部
(ロ)	流動パラフィン	１０重量部
	カルナウバワックス	５重量部
	マイクロクリスタリンワックス	５重量部
(ハ)	水	５４．６重量部
(ニ)	タルク	２重量部
	架橋型ポリマーコーティング粉体１又は２	３重量部

アンダーメークアップ処方

【００２４】

＜使用例３＞

使用例２のアンダーメークアップについて、脂性で化粧崩れに悩むパネラー１０名を用いて、架橋型ポリマーコーティング粉体を全てタルクに置換した比較例を用いて使用テストを行った。即ち、実施例と比較例とを交互に２週間使用し、上に乗せる通常使用しているファンデーションの化粧崩れのしにくさ（化粧持ちの良さ）をどちらのサンプルをアンダーメークアップとして用いた場合の方がよいかで評価してもらった。結果を表に示す。これより、本発明に係る架橋型ポリマーでコーティングされた粉体の添加により化粧崩れが抑えられ、化粧持ちが向上していることが判る。

【００２５】

【表５】

サンプル	架橋型ポリマー粉体の方がよい	比較例の方がよい
架橋型ポリマーコーティング粉体1	7名	3名
架橋型ポリマーコーティング粉体2	9名	1名

【００２６】

【発明の効果】

本発明によれば、皮脂の中の化粧崩れや刺激を発現する成分を吸収するための新たな素材を提供することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

C09C 3/10
A61K 8/00
A61K 8/18
A61Q 1/02
A61Q 19/00
C08F 216/14
C08F 218/04
C08F 220/10