

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5221958号

(P5221958)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

C O 8 F 220/06

(2006.01)

F 1

C O 8 F 220/06

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-544217 (P2007-544217)	(73) 特許権者	000195661
(86) (22) 出願日	平成18年11月13日(2006.11.13)		住友精化株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/322556		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(87) 国際公開番号	W02007/055354	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成19年5月18日(2007.5.18)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成21年5月21日(2009.5.21)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	特願2005-329036 (P2005-329036)		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成17年11月14日(2005.11.14)	(74) 代理人	100156122
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 佐藤 剛
		(72) 発明者	吉仲 正豊
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内
		(72) 発明者	古林 慎二
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ) アクリル酸 100 重量部と、アルキル基の炭素数が 18～24 である (メタ) アクリル酸アルキルエステル 0.5～5 重量部と、0～0.1 重量部のエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物とを水可溶性有機溶剤ではない溶媒中で重合させて得られる、アルカリ塩ではないアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体であって、1 重量% 中和粘稠液の粘度が 1500 mPa・s 以下であり透過率が 90% 以上、かつ、当該中和粘稠液 100 重量部に対して 0.25～5 重量部の塩化ナトリウムを添加したときの最高粘度が 15000～40000 mPa・s であり透過率が 90% 以上であるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体。

【請求項2】

エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物が、ペンタエリトリールアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体。

【請求項3】

請求項 1 または 2 に記載のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を含む増粘剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体に関する。さらに詳しくは、化粧品等の増粘剤として好適に使用し得るアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化剤や懸濁物等の懸濁安定剤等に用いられる、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体として、種々の共重合体が知られている。例えば、特定量のオレフィン系不飽和カルボン酸単量体と特定量の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が10～30)とを反応させた共重合体(特許文献1参照)、特定量のオレフィン系不飽和カルボン酸単量体と特定量の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が10～30)と架橋剤とを反応させた共重合体(特許文献2参照)、オレフィン系不飽和カルボン酸単量体と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が8～30)とを反応させた共重合体(特許文献3参照)等が知られている。これら(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体は、通常、水等に溶解させた後、アルカリで中和して0.1～1重量%程度の中和粘稠液とすることにより、上記の各用途に用いられる。

【0003】

この中和粘稠液は、製品を構成する種々の原料や添加物として用いられる電解質が共存する場合、それらが比較的低濃度であっても、粘度や透過率が低下したり、共重合体の一部が析出するといった問題があった。

【0004】

特に、近年、化粧品等の分野においては、透明感等の見栄えの良さやべたつきのない使用感といった種々の特性に加え、差別化を図るためのミネラル成分等を高配合した化粧品等が注目を浴びており、比較的高濃度の電解質の存在下であっても、高粘度で高い透過率を有する中和粘稠液を形成することができる増粘剤の提案が望まれている。また、製造コスト低減の要請から、種々の製造工程において製造効率の向上が見込める特性を有する増粘剤の提案が望まれている。

【0005】

【特許文献1】特開昭51-6190号公報

【特許文献2】特開昭59-232107号公報

【特許文献3】米国特許第5004598号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、電解質が存在しない状態では非常に低粘度であるのにも拘わらず電解質の添加により粘度を大幅に増大させ、比較的高濃度の電解質の存在下であっても高い粘度と高い透過率を有し、べたつきのないみずみずしい質感を有する中和粘稠液を形成することのできる、アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体およびそれを含む増粘剤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】

【0007】

本発明は、以下に示すとおりの、アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体に関する。

【0008】

項1. (メタ)アクリル酸100重量部と、アルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステル0.5～5重量部と、0～0.1重量部のエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを重合させて得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体であって、1重量%中和粘稠液の粘度が1500mPa・s以下であり透過率が90%以上、かつ、当該中和粘稠液100重量部に対して0.25～5重量部の

塩化ナトリウムを添加したときの最高粘度が15000～40000mPa・sであり透過率が90%以上であるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体。

【0009】

項2. エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物が、ペンタエリトリールアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも1種である、項1に記載のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体。

【0010】

項3. 項1または2に記載のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を含む増粘剤。

10

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

なお、本発明において、アクリル酸およびメタクリル酸を総称して(メタ)アクリル酸という。

【0013】

また、本発明において、中和粘稠液の中和とは、当該液のpHが6.5～7.5であることを意味する。

【0014】

本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体は、(メタ)アクリル酸とアルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルと必要に応じてエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを重合させて得られるものである。

20

【0015】

本発明に用いられる、アルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、(メタ)アクリル酸と、アルキル基の炭素数が18～24である高級アルコールとのエステルをいい、例えば、(メタ)アクリル酸とステアシルアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸とエイコサノールとのエステル、(メタ)アクリル酸とベヘニルアルコールとのエステルおよび(メタ)アクリル酸とテトラコサノールとのエステル等を挙げることができる。これらの中でも、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の中和粘稠液および電解質存在下における当該液の粘度特性や質感が優れていることから、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸エイコサニル、メタクリル酸ベヘニルおよびメタクリル酸テトラコサニルが好適に用いられる。なお、アルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば日本油脂株式会社製の商品名ブレンマーVMA70等の市販品を用いてもよい。

30

【0016】

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸と、アルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの組み合わせは、それぞれ単独のものを組み合わせてもよいし、どちらか一方、または両者について2種以上のものを併用して組み合わせてもよい。

【0017】

本発明におけるアルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量は、(メタ)アクリル酸100重量部に対して0.5～5重量部であり、より好ましくは1～3重量部である。アルキル基の炭素数が18～24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が、(メタ)アクリル酸100重量部に対して0.5重量部未満である場合には、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の中和粘稠液の電解質存在下における透過率が不十分になるおそれがあり、一方、5重量部を超える場合には、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の水への溶解性を損なうおそれがある。

40

【0018】

本発明において必要に応じて用いられるエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物と

50

しては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン性不飽和基がアシル基である化合物が好ましく、これらの中でも、ペンタエリトリールジアシルエーテル、ペンタエリトリールトリアシルエーテルおよびペンタエリトリールテトラアシルエーテル等のペンタエリトリールアシルエーテルや、ジエチレングリコールジアシルエーテル、ポリエチレングリコールジアシルエーテル並びにポリアシルサッカロースがさらに好ましい。なお、これらエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0019】

本発明において、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を使用する場合の使用量は、(メタ)アクリル酸100重量部に対して0.001~0.1重量部、より好ましくは0.001~0.044重量部である。エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の使用量が0.1重量部を超える場合、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の中和粘稠液の電解質存在下における透過率が損なわれたり白濁するおそれがある。

10

【0020】

本発明において、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸100重量部に対して0.5~5重量部の、アルキル基の炭素数が18~24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、必要に応じて(メタ)アクリル酸100重量部に対して0~0.1重量部の、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを重合させてアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を得る方法は、特に限定されず、これらの原料を不活性ガス雰囲気下、溶媒中で攪拌し、重合開始剤を用いて重合させる方法等の通常の方法を用いることができる。

20

【0021】

不活性ガス雰囲気を得るための不活性ガスとしては、例えば、窒素ガスやアルゴンガス等を挙げることができる。

前記溶媒は、(メタ)アクリル酸、アルキル基の炭素数が18~24である(メタ)アクリル酸アルキルエステルやエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を溶解するが、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を溶解しないものであって、当該反応を阻害しないものであれば特に限定されるものではない。溶媒の具体例としては、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロペンタンおよびシクロヘキサン等が挙げられ、これらの中でもノルマルヘキサンおよびノルマルヘプタンが好適に用いられる。

30

【0022】

溶媒の使用量は、攪拌操作性を向上させる観点および経済性の観点から、(メタ)アクリル酸100重量部に対して、300~5000重量部であることが好ましい。

【0023】

前記重合開始剤は、例えば、ラジカル重合開始剤が好ましく、具体例としては、 α , α' -アゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルおよび2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート等を挙げることができる。これらの中でも、高分子量のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を得られる観点から、2, 2'-アゾビスメチルイソブチレートが好適に用いられる。

40

【0024】

重合開始剤の使用量は、(メタ)アクリル酸1モルに対して0.00003~0.002モルであることが望ましい。重合開始剤の使用量が0.00003モル未満の場合、反応速度が遅くなるため経済的でなくなるおそれがある。また、重合開始剤の使用量が0.002モルを超える場合、重合が急激に進行し、反応の制御が困難になるおそれがある。

【0025】

反応温度は、50~90℃であるのが好ましく、55℃~75℃であるのがより好ましい。反応温度が50℃未満の場合、反応溶液の粘度が上昇し、均一に攪拌することが困難になるおそれがある。また、反応温度が90℃を超える場合、反応が急激に進行し、反応

50

の制御が困難になるおそれがある。反応時間は、反応温度によって異なるので一概にはいえないが、通常、0.5～5時間である。

【0026】

反応終了後、反応溶液を例えば80～130℃に加熱して前記溶媒を揮散除去することにより、本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を得ることができる。加熱温度が80℃未満の場合、乾燥に長時間を要するおそれがあり、130℃を超える場合、得られるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の水への溶解性を損なうおそれがある。

【0027】

かくして得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体は、1重量%中和粘稠液の粘度が1500mPa・s以下であり透過率が90%以上、かつ、当該中和粘稠液100重量部に対して0.25～5重量部の塩化ナトリウムを添加したときの最高粘度が15000～40000mPa・sであり透過率が90%以上という特徴を有する。通常、透過率が90%以上であると、透明感を有するものと認識される。

【0028】

なお、前記粘度の測定方法は、当該共重合体の所定量を攪拌下で適量の純水に溶解させた後、これに所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液の所定量を添加して、pHが6.5～7.5の1重量%中和粘稠液を調製した後、あるいは必要に応じてさらに所定量の塩化ナトリウムを添加・攪拌して電解質添加溶液を調製した後、1時間静置したものを測定試料とし、BH型回転粘度計を用いて、スピンドルローターNo. 6の回転速度を毎分20回転として1分後の粘度を25℃において測定するものである。

【0029】

また本発明における透過率の測定方法は、前記粘度の測定試料を遠心分離器にて脱泡した後、光路長1cmのセルを用いて、測定波長を425nmとして測定するものである。

【0030】

本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体は、例えば、脱イオン水等の純水に溶解し、アルカリで中和して、当該共重合体濃度が1重量%程度でpHが6.5～7.5である中和粘稠液とすることにより、化粧品等の増粘剤として用いることができる。中和するためのアルカリとしては、特に制限されるものではなく、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物や、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアミン類等を挙げることができ、なかでも水酸化ナトリウムが好適に用いられる。

【0031】

本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を用いて得られた中和粘稠液は、電解質が存在しない状態では非常に低粘度であるのにも拘わらず電解質の添加により粘度が大幅に増大し、比較的高濃度の電解質の存在下であっても高い粘度と高い透過率を有し、さらにべたつきのないみずみずしい質感を有する。

【0032】

本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体が、このような特性を有する理由は詳らかではないが、アルキル基の炭素数が18～24である（メタ）アクリル酸アルキルエステルを特定量使用することによりアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体に導入された互いの炭素数18～24のアルキル基が、水溶液中で疎水性相互作用により会合体を形成し、そのため増粘性が増し、電解質の影響を変質させているものと推察される。

【0033】

したがって、本発明のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体を用いることにより、添加物等としての種々の電解質を比較的高濃度に配合しているのにも拘わらず透明感に優れ、べたつきのないみずみずしい質感を有する化粧品等の製造が可能となる。

そのような化粧料としては、例えば、化粧水、乳液、美容液、クリーム、クリームパック、マッサージクリーム、クレンジングクリーム、クレンジングジェル、先顔フォーム、日焼け止め、スタイリングジェル、アイライナー、マスカラ、口紅、ファンデーションな

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

【0034】

また、電解質の存在しない状態では低粘度であることから、化粧品等の製造効率上、非常に有用な増粘剤であるといえる。すなわち、製品の各種製造工程において、電解質の添加前溶液の粘度が低く、また電解質を添加する工程をより後段の工程とすることにより、電解質添加前の反応工程、移送工程、加熱工程、調合工程等の作業効率を格段に向上させることができる。

【発明の効果】

【0035】

本発明によると、電解質が存在しない状態では非常に低粘度であるのにも拘わらず電解質の添加により粘度が大幅に増大し、比較的高濃度の電解質の存在下であっても高い粘度と高い透過率を有し、さらにべたつきのないみずみずしい質感を有する中和粘稠液を形成することのできるアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下に実施例、比較例および参考例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によってなんら限定されるものではない。

【0037】

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500 mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 45 g (0.625 モル)、アルキル基の炭素数が 18~24 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしてのブレンマー VMA70 (日本油脂株式会社製: メタクリル酸ステアaryl が 10~20 重量部、メタクリル酸エイコサニルが 10~20 重量部、メタクリル酸ベヘニルが 59~80 重量部およびメタクリル酸テトラコサニルの含有量が 1 重量部以下の混合物) 0.45 g、ノルマルヘキサン 150 g および 2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート 0.081 g (0.00035 モル) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65℃に保持して 4 時間反応させた。反応終了後、生成したスラリーを 90℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、さらに、110℃、10 mmHg にて 8 時間減圧乾燥することにより、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 43 g を得た。

【0038】

実施例 2

実施例 1 において、ブレンマー VMA70 (日本油脂株式会社製) の使用量を 1.35 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 44 g を得た。

【0039】

実施例 3

実施例 1 において、ブレンマー VMA70 (日本油脂株式会社製) の使用量を 2.25 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 45 g を得た。

【0040】

実施例 4

実施例 1 において、アクリル酸 45 g (0.625 モル)、ブレンマー VMA70 (日本油脂株式会社製) 0.45 g、ノルマルヘキサン 150 g、2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート 0.081 g (0.00035 モル) に加えて、ペンタエリトリールアaryl エーテル 0.02 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 43 g を得た。

【0041】

実施例 5

実施例 4 において、ブレンマー VMA 70（日本油脂株式会社製）の使用量を 1.35 g に変更した以外は、実施例 4 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 44 g を得た。

【0042】

実施例 6

実施例 4 において、ブレンマー VMA 70（日本油脂株式会社製）の使用量を 2.25 g に変更した以外は、実施例 4 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 45 g を得た。

【0043】

10

比較例 1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500 mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 45 g（0.625 モル）、ペンタエリトリールアリルエーテル 0.09 g、ノルマルヘキサン 150 g および 2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート 0.081 g（0.00035 モル）を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60～65℃に保持して 4 時間反応させた。反応終了後、生成したスラリーを 90℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、さらに、110℃、10 mmHg にて 8 時間減圧乾燥することにより、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 42 g を得た。

20

【0044】

比較例 2

比較例 1 において、アクリル酸 45 g（0.625 モル）、ペンタエリトリールアリルエーテル 0.09 g、ノルマルヘキサン 150 g、2, 2'-アゾビスメチルイソブチレート 0.081 g（0.00035 モル）に加えて、メタクリル酸ステアрил 0.9 g を用いた以外は比較例 1 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 44 g を得た。

【0045】

比較例 3

実施例 1 において、ブレンマー VMA 70（日本油脂株式会社製）0.45 g に代えてメタクリル酸ステアрил 0.42 g、メタクリル酸エイコサニル 0.42 g およびメタクリル酸ベヘニル 1.86 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、白色微粉末状のアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 46 g を得た。

30

【0046】

実施例 1～6 および比較例 1～3 において使用した主要原料とその使用量を表 1～2 に示す。

【0047】

【表 1】

表 1

主要原料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
アクリル酸 [g]	45 (100)	45 (100)	45 (100)	45 (100)	45 (100)	45 (100)
(メタ)アクリル酸 アルキルエステル	ブレンマー VMA70	ブレンマー VMA70	ブレンマー VMA70	ブレンマー VMA70	ブレンマー VMA70	ブレンマー VMA70
[g]	0.45 (1)	1.35 (3)	2.25 (5)	0.45 (1)	1.35 (3)	2.25 (5)
ペンタエリトリト ールアシルエーテ ル [g]	—	—	—	0.02 (0.044)	0.02 (0.044)	0.02 (0.044)

なお、括弧内は、使用したアクリル酸の重量を 100 重量部とした場合の各原料の重量部を示す。

【0048】

【表 2】

表 2

主要原料	比較例 1	比較例 2	比較例 3
アクリル酸 [g]	45 (100)	45 (100)	45 (100)
(メタ)アクリル酸 アルキルエステル	—	メタクリル酸ステアリ ル	メタクリル酸ステアリル、 メタクリル酸エイコサニ ル、 メタクリル酸ベヘニル
[g]	—	0.9 (2)	2.7 (6) [合計]
ペンタエリトリト ールアシルエーテ ル [g]	0.09 (0.2)	0.09 (0.2)	—

なお、括弧内は、使用したアクリル酸の重量を 100 重量部とした場合の各原料の重量部を示す。

【0049】

評価

実施例 1～6 および比較例 1～3 で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体の増粘剤としての特性を評価するため、それぞれの 1 重量% 中和粘稠液、およびそれらに塩化ナトリウムを添加・攪拌して調製した電解質添加溶液について、粘度および透過率を測定した。さらにこれらの電解質添加溶液のうち、最高粘度を示したもののについて、みずみずしさの質感官能試験を実施した。

【0050】

(1) 評価試料の調製

実施例 1～6 および比較例 1～3 で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 3 g をそれぞれ純水（脱イオン水）280 g に攪拌下、徐々に投入して溶解させた後、さらに攪拌しながら 6 重量% 水酸化ナトリウム 17 g を加えて、pH が 6.5～7.5 の 1 重量% 中和粘稠液とする。また、電解質存在下でのこれら中和粘稠液の特性を評価するために、これらと同様にして得た 1 重量% 中和粘稠液 300 g に対し、塩化ナトリウ

μの0.75 g、1.5 g、2.25 g、3 g、6 g、9 g、12 gおよび15 gをそれぞれ添加・攪拌して、0.25～5重量％電解質添加溶液とする。

【0051】

下記評価では、これら1重量％中和粘稠液および各重量％電解質添加溶液を1時間静置したものを評価試料として用いた。

【0052】

(2) 粘度測定

各評価試料について、BH型回転粘度計を用いて、スピンドルローターNo. 6の回転速度を毎分20回転として1分後の粘度を25℃で測定した。測定結果を表3～7に示す。

【0053】

(3) 透過率測定

各評価試料について、遠心分離器にて毎分2000回転で30分間の操作により脱泡した後、光路長1cmのセルを用いて、測定波長を425nmとして透過率を測定した。通常、透過率が90％以上であれば目視において透明であるといえる。測定結果を表3～7に示す。

【0054】

(4) 質感官能試験

実施例1～6および比較例1～3で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体それぞれについて実施した上記(2)粘度測定において、最高粘度を示した各評価試料について、男女各5人のパネラーの皮膚上に適当量を載せ、指で伸ばした際の感触を質感として評価した。評価の基準は次の通りである。

◎：みずみずしい。

○：ややみずみずしい。

△：何ともない。

×：べたつく。

【0055】

なお、通常、70％以上のパネラーが、「◎：みずみずしい。」および「○：ややみずみずしい。」と感じれば、当該評価試料はみずみずしい質感を有するものといえる。評価結果を表8～9に示す。

【0056】

【表3】

表3

NaCl 添加量 [g]	実施例1			実施例2		
	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考
0	100	99		270	98	
0.75	950	98		10350	98	官能試験試料
1.5	1650	98		15900	98	
2.25	2100	96		15000	98	
3	1000	95		14500	97	
6	700	94		13350	94	
9	5000	92		3950	60	
12	15000	90	官能試験試料	400	—	相分離
15	10750	88		50	—	相分離

【0057】

【表 4】

表 4

NaCl 添加量 [g]	実施例 3			実施例 4		
	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考
0	900	99		110	99	
0.75	25850	98	官能試験試料	1000	98	
1.5	20750	96		1800	98	
2.25	17800	94		2250	98	
3	14500	92		1500	95	
6	3600	70		900	94	
9	—	—	相分離	5100	92	
12	—	—	相分離	15250	90	官能試験試料
15	—	—	相分離	10400	87	

10

【0058】

【表 5】

表 5

NaCl 添加量 [g]	実施例 5			実施例 6		
	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考
0	470	98		1500	99	
0.75	10300	98	官能試験試料	26000	98	官能試験試料
1.5	16000	98		20500	95	
2.25	15500	97		18000	94	
3	16000	96		13500	92	
6	15050	94		2800	68	
9	7850	60		—	—	相分離
12	900	37		—	—	相分離
15	50	—	相分離	—	—	相分離

20

30

【0059】

【表 6】

表 6

NaCl 添加量 [g]	比較例 1			比較例 2		
	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考	粘度 [mPa・s]	透過率 [%]	備考
0	50	99		6800	95	
0.75	50	99	官能試験試料	9750	93	官能試験試料
1.5	50	98		11150	93	
2.25	50	98		10500	91	
3	50	97		9550	87	
6	50	96		6150	63	
9	50	93		1700	13	
12	50	92		400	4	
15	50	89		—	—	相分離

40

【0060】

【表 7】

表 7

N a C l 添加量 [g]	比較例 3		
	粘度 [m P a ・ s]	透過率 [%]	備考
0	1 3 7 5 0	9 8	
0. 7 5	2 6 6 5 0	2 9	官能試験試料
1. 5	2 3 5 0 0	—	
2. 2 5	1 9 5 0 0	—	
3	1 5 0 0 0	—	
6	—	—	相分離
9	—	—	相分離
1 2	—	—	相分離
1 5	—	—	相分離

10

【 0 0 6 1 】

【表 8】

表 8

評価基準	実施例 1 [人数]	実施例 2 [人数]	実施例 3 [人数]	実施例 4 [人数]	実施例 5 [人数]	実施例 6 [人数]
◎	9	1 0	8	9	9	8
○	1	0	2	1	1	1
△	0	0	0	0	0	1
×	0	0	0	0	0	0

20

【 0 0 6 2 】

【表 9】

表 9

評価基準	比較例 1 [人数]	比較例 2 [人数]	比較例 3 [人数]
◎	1 0	7	0
○	0	2	2
△	0	1	0
×	0	0	8

30

【 0 0 6 3 】

表 3～9 から、実施例 1～6 で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体は、電解質が存在しない状態では非常に低粘度であるのにも拘わらず電解質の添加により粘度が大幅に増大し、比較的高濃度の電解質の存在下であっても高い粘度と高い透過率を有し、さらにべたつきのないみずみずしい質感を有する中和粘稠液を形成することがわかる。

40

【 0 0 6 4 】

このように、前記実施例 1～6 で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体は、前記のごとき優れた特性を有する増粘剤として利用できることが示された。

【 0 0 6 5 】

参考例 1

以下に示した成分 1～6 をそれぞれの割合で加えて均一に攪拌し、さらに成分 7～10 を加え、均一に攪拌し、可溶化して化粧水を調製した。

1. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 6)	0.1 %	
2. 水酸化ナトリウム	0.28 %	
3. アスコルビン酸 2-グルコシド	2.0 %	
4. クエン酸	0.01 %	
5. リン酸一水素ナトリウム	0.1 %	
6. 精製水	合計で 100 % となる割合	
7. エタノール	8.0 %	
8. POE (30) POP (6) デシルテトラデシルエーテル	0.3 %	
9. 防腐剤	適量	
10. 香料	適量	10

【0066】

参考例 2

以下に示した成分 1～8 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 9～17 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、乳液を調製した。

1. モノステアリン酸 POE (20) ソルビタン	1.0 %	
2. テトラオレイン酸 POE (40) ソルビトール	1.5 %	
3. 親油型モノステアリン酸グリセリル	1.0 %	20
4. ステアリン酸	0.5 %	
5. ベヘニルアルコール	1.5 %	
6. スクワラン	5.0 %	
7. 2-エチルヘキサン酸セチル	5.0 %	
8. メチルポリシロキサン	0.5 %	
9. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 3)	0.1 %	
10. キサンタンガム	0.1 %	
11. 水酸化ナトリウム	0.05 %	
12. 乳酸ソーダ	1.0 %	
13. クエン酸	0.01 %	30
14. リン酸一水素ナトリウム	0.1 %	
15. 1,3-ブチレングリコール	7.0 %	
16. 防腐剤	適量	
17. 精製水	合計で 100 % となる割合	

【0067】

参考例 3

以下に示した成分 1～11 をそれぞれの割合で常温にて混合溶解し、攪拌しながら粘稠性液体とし、美容液を調製した。

1. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 5)	0.2 %	
2. 水酸化ナトリウム	0.08 %	
3. リン酸L-アスコルビン酸マグネシウム	3.0 %	
4. クエン酸ナトリウム	0.5 %	
5. エデト酸 4 ナトリウム	0.1 %	
6. 1, 3-ブチレングリコール	7.0 %	
7. グリセリン	8.0 %	
8. 精製水	合計で 100 % となる割合	
9. 美容成分	適量	
10. 防腐剤	適量	10
11. エタノール	5.0 %	

【0068】

参考例 4

以下に示した成分 1～6 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 7～14 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、クリームを調製した。

1. ペンタオレイン酸デカグリセリル	3.0 %	
2. ミツロウ	2.0 %	20
3. セタノール	2.0 %	
4. スクワラン	5.0 %	
5. トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリル	2.0 %	
6. メチルポリシロキサン	0.5 %	
7. グリセリン	5.0 %	
8. リン酸L-アスコルビルマグネシウム	3.0 %	
9. クエン酸ナトリウム	0.5 %	
10. エデト酸 4 ナトリウム	0.1 %	
11. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 5)	0.15 %	
12. 水酸化ナトリウム	0.06 %	30
13. 防腐剤	適量	
14. 精製水	合計で 100 % となる割合	

【0069】

参考例 5

以下に示した成分 1～4 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 5～12 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、クリームパックを調製した。

1. POE (20) POP (4) セチルエーテル	0.8%	
2. モノステアリン酸ジグリセリル	0.2%	
3. トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリル	1.0%	
4. メドウホーム油	1.0%	
5. グリセリン	5.0%	
6. 1,3-ブチレングリコール	3.0%	
7. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 2)	0.1%	
8. 水酸化ナトリウム	0.28%	
9. ヒドロキシエチルセルロース	0.3%	
10. アスコルビン酸 2-グルコシド	2.0%	10
11. 防腐剤	適量	
12. 精製水	合計で 100% となる割合	

【0070】

参考例 6

以下に示した成分 1～7 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 8～13 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、マッサージクリームを調製した。

1. POE (20) セチルエーテル	2.0%	20
2. 親油型モノステアリン酸グリセリル	4.0%	
3. セタノール	2.0%	
4. 白色ワセリン	6.0%	
5. スクワラン	30.0%	
6. トリー 2-エチルヘキサン酸グリセリル	5.0%	
7. メチルポリシロキサン	0.5%	
8. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例 2)	0.1%	
9. 水酸化ナトリウム	0.04%	
10. グリセリン	5.0%	
11. PCA ソーダ	1.0%	30
12. 防腐剤	適量	
13. 精製水	合計で 100% となる割合	

【0071】

参考例 7

以下に示した成分 1～7 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 8～13 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、クレンジングクリームを調製した。

1. モノステアリン酸POE (20) ソルビタン	2.0%	
2. テトラオレイン酸POE (40) ソルビトール	1.0%	
3. 自己乳化型モノステアリン酸グリセリル	2.0%	
4. ステアリン酸	4.0%	
5. セタノール	2.0%	
6. 流動パラフィン	30.0%	
7. トリー2-エチルヘキサン酸グリセリル	10.0%	
8. 1,3-ブチレングリコール	5.0%	
9. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例6)	0.1%	
10. 水酸化ナトリウム	0.04%	10
11. L-セリン	1.0%	
12. 防腐剤	適量	
13. 精製水	合計で100%となる割合	

【0072】

参考例8

以下に示した成分1～10をそれぞれの割合で常温にて均一混合し、ジェル状となし、クレンジングジェルを調製した。

1. アクペック HV-501E (カルボキシビニルポリマー)	0.1%	20
2. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体 (実施例1)	0.1%	
3. 水酸化ナトリウム	0.08%	
4. PCAソーダ	1.0%	
5. ヒドロキシプロピルセルロース	0.5%	
6. POE (30) セチルエーテル	16.0%	
7. POE (5) ラウリルエーテル	12.0%	
8. 1,3-ブチレングリコール	10.0%	
9. 精製水	合計で100%となる割合	
10. 防腐剤	適量	

30

【0073】

参考例9

以下に示した成分1～8をそれぞれの割合で加えて80℃に加温する。さらに、成分9～14をそれぞれの割合で加えて80℃に加温し、混合する。続いて、攪拌しながら冷却し、洗顔フォームを調製した。

1. ミリスチン酸	15.0%	
2. パルミチン酸	5.0%	
3. ステアリン酸	3.0%	
4. ミツロウ	3.0%	
5. ポリエチレングリコール6000	2.0%	
6. ジステアリン酸エチレングリコール	2.0%	
7. ヤシ油脂酸ジエタノールアミド	3.0%	
8. 濃グリセリン	15.0%	
9. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例3）	0.1%	
10. 水酸化ナトリウム	0.04%	10
11. 水酸化カリウム	5.5%	
12. PCAソーダ	0.5%	
13. N-ラウロイルサルコシンナトリウム	10.0%	
14. 精製水	合計で100%となる割合	

【0074】

参考例10

以下に示した成分1～10をそれぞれの割合で加えて80℃に加温する。さらに、成分11～16をそれぞれの割合で加えて80℃に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、日焼け止めを調製した。

1. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例4）	0.1%	
2. カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.3%	
3. 水酸化ナトリウム	0.28%	
4. アスコルビン酸2-グルコシド	2.0%	
5. クエン酸	0.01%	
6. リン酸一水素ナトリウム	0.1%	
7. 防腐剤	適量	
8. 1,3-ブチレングリコール	7.0%	
9. グリセリン	8.0%	
10. 精製水	合計で100%となる割合	
11. モノステアリン酸ソルビタン	0.5%	30
12. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンPOE(20)	0.5%	
13. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5%	
14. セタノール	2.0%	
15. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	10.0%	
16. エタノール	10.0%	

【0075】

参考例11

以下に示した成分1～6をそれぞれの割合で常温にて溶解させ、攪拌しながら均一混合し、スタイリングジェルを調製した。

1. アクベック HV-505E（カルボキシビニルポリマー）	0.1%	
2. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例5）	0.1%	
3. 水酸化ナトリウム	0.08%	
4. ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体液（H）※1	10.0%	
5. PCAソーダ	1.0%	
6. 精製水	合計で100%となる割合	

【0076】

参考例 12

以下に示した成分 1～9 をそれぞれの割合で常温にて溶解させ、攪拌しながら均一混合し、アイライナーを調製した。

1. アクリル酸アルキル共重合体エマルジョン※2	30.0%	
2. 1,3-ブチレングリコール	15.0%	
3. 黒酸化鉄	15.0%	
4. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例 3）	0.1%	
5. 水酸化ナトリウム	0.04%	
6. カルボキシメチルセルロースナトリウム	2.0%	10
7. 塩化ナトリウム	0.5%	
8. 防腐剤	適量	
9. 精製水	合計で 100% となる割合	

※2 日本NSC社製 YODOSOL GH810

【0077】

参考例 13

以下に示した成分 1～10 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温する。さらに、成分 11～16 をそれぞれの割合で加えて 80℃ に加温し、攪拌しながら乳化する。続いて、攪拌しながら冷却し、マスカラを調製した。

1. ステアリン酸	2.0%	
2. カルナウバロウ	2.0%	
3. ミツロウ	3.0%	
4. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンPOE(20)	1.0%	
5. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5%	
6. アクリル酸アルキル共重合体エマルジョン※2	1.0%	
7. トリエタノールアミン	1.1%	
8. プロピレングリコール	1.0%	
9. 黒酸化鉄	10.0%	30
10. カオリン	10.0%	
11. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例 1）	0.2%	
12. 水酸化ナトリウム	0.08%	
13. カルボキシメチルセルロースナトリウム	2.5%	
14. 塩化ナトリウム	0.1%	
15. 防腐剤	適量	
16. 精製水	合計で 100% となる割合	

※2 日本NSC社製 YODOSOL GH810

【0078】

参考例 14

以下に示した成分 1～11 をそれぞれの割合で加えてローラー処理にて分散する。高温で型に流し込み、冷却し成型したものを容器に充填して口紅を調製した。

40

1. キャンデリラワックス	5.0%	
2. セレシン	5.0%	
3. カルナバワックス	3.0%	
4. マイクロクリスタリンワックス	3.0%	
5. トリー２－エチルヘキサン酸グリセリル	20.0%	
6. イソノナン酸イソトリデシル	20.0%	
7. リンゴ酸ジイソステアリル	合計で100%となる割合	
8. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例6）	1.0%	
9. 無水ケイ酸	1.0%	
10. 着色料	適量	10
11. 防腐剤	適量	

【0079】

参考例15

以下に示した成分1～11をそれぞれの割合で加えて80℃に加温する。さらに、成分12～17をそれぞれの割合で加えて80℃に加温し、混合する。続いて、攪拌しながら冷却し、ファンデーションを調製した。

1. 親油型モノステアリン酸グリセリル	1.0%	
2. ステアリン酸	5.0%	20
3. ペヘニルアルコール	1.0%	
4. セタノール	0.5%	
5. スクワラン	5.0%	
6. 酸化チタン	4.0%	
7. ベンガラ	適量	
8. 黄酸化鉄	適量	
9. 黒酸化鉄	適量	
10. タルク	4.0%	
11. 大豆リン脂質	0.3%	
12. 1,3-ブチレングリコール	8.0%	30
13. トリエタノールアミン	1.5%	
14. アルキル変性カルボキシル基含有水溶性共重合体（実施例6）	0.2%	
15. 水酸化ナトリウム	0.08%	
16. PCAソーダ	1.0%	
17. 精製水	合計で100%となる割合	

【0080】

前記実施例1から6で得られたアルキル変性カルボキシル基含有水溶性重合体を使用した化粧品は、べたつきのないみずみずしい使用感を有していた。さらに、電解質等を配合した化粧品等においても同様の特性を有していた。 40

フロントページの続き

(72)発明者 森光 裕一郎
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2006-036910 (JP, A)
特開平08-048970 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00