

(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2016-190898

(P2016-190898A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 29/04 (2006.01)	C 0 8 L 29/04 B	4 C 0 7 6
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	4 C 0 8 1
A 6 1 K 8/02 (2006.01)	A 6 1 K 8/02	4 C 0 8 3
A 6 1 L 15/44 (2006.01)	A 6 1 L 15/03	4 F 0 7 0
A 6 1 K 47/32 (2006.01)	A 6 1 K 47/32	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-70158 (P2015-70158)
 (22) 出願日 平成27年3月30日 (2015. 3. 30)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 野本 博之
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内
 (72) 発明者 中田 泰詩
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内
 (72) 発明者 飛鳥 政宏
 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
 株式会社積水インテグレートドリサーチ
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコールハイドロゲル粒子

(57) 【要約】

【課題】保水性、耐久性に優れるとともに、環境適合性にも優れるポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を提供する。

【解決手段】架橋されたポリビニルアルコールを含有するコアと、架橋された界面活性剤を含有するシェルとを有するポリビニルアルコールハイドロゲル粒子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋されたポリビニルアルコールを含有するコアと、
架橋された界面活性剤を含有するシェルとを有する
ことを特徴とするポリビニルアルコールハイドロゲル粒子。

【請求項 2】

界面活性剤は、活性エネルギー線により架橋されたものであることを特徴とする請求項 1
記載のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子。

【請求項 3】

コアは、架橋されたポリビニルアルコールからなる架橋層と、架橋されていないポリビ
ニルアルコールからなる非架橋部とを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリビ
ニルアルコールハイドロゲル粒子。

10

【請求項 4】

界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の
ポリビニルアルコールハイドロゲル粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保水性、耐久性に優れ、例えば、化粧品、医療材料として好適に用いることが
でき、更に、外力を加えることにより水に溶解させることができるポリビニルアルコール
ハイドロゲル粒子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ハイドロゲルは、通常のポリマー材料とは異なる物理的、化学的特性を持ち、また構造体
中に多量の水を保持できる性質から、幅広い分野で用いられている。

特に、ポリビニルアルコール（以下、PVAともいう）のハイドロゲルは、保湿性、機械
的強度、生体親和性、水溶性等に優れることから、化粧品用パック材、化粧品、ヘルスケア
、ボディケア等の薬剤、冷却用シート材、医療用貼付材等のシート素材等に好適に用いら
れている。

【0003】

30

PVAハイドロゲルは、PVAを重合させることにより作製される。

例えば、特許文献 1 には、ポリビニルアルコールを含有する水溶液に放射線を照射した後
、一度乾燥し、その後水に浸漬する方法を用いることで、耐熱性を向上させ、高温でも溶
解しないハイドロゲルが得られることが記載されている。

また、非特許文献 1 には、電子線を照射することにより、耐熱性と透明性を高めたハイド
ロゲルが記載されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、変性 PVA をオキシラジカルを発生する過酸化物系重合開始剤に
て加熱処理したのち、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリル酸エステルを添加する
方法を用いることにより、耐塩性、保水性を改善した吸水性ゲル溶液が記載されている。

40

【0005】

更に、このようなハイドロゲルを用いた成形品として、特許文献 3、4 には、耐久性や粘
着性を向上した PVA ハイドロゲルを創傷被覆材や経皮吸収型の外用製剤が記載されてい
る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 4-358532 号公報

【特許文献 2】特許第 3957412 号公報

【特許文献 3】特許第 3773983 号公報

50

【特許文献4】特許第4795514号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】吉井文男、幕内敬三、「電子線による耐熱性ハイドロゲル」、高分子加工、1994年、第43巻、第5号、p. 209-213

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、これらのハイドロゲルは耐久性が改善されているものの、保存時にハイドロゲルが水分を吸収したり、ハイドロゲル中の水分が漏れ出したりして、成形品の性状を変化させてしまうという問題があった。例えば、シート状の成形品に用いられた場合には、ハイドロゲルから水分が放出され、柔軟になりすぎてしまうことがあり、クリーム状に加工した際には、製品にべたつきが生じてしまう等の問題があった。

また、これらのハイドロゲルは、耐熱性に優れるものの、常温では溶解しないため、例えば、化粧品として用いた場合、使用後の成分は水に溶解せず、成分が残留してしまい、環境汚染を引き起こすおそれがあった。

そこで、成形品の性状の変化を抑制することができ、化粧品や医療材料として好適に用いることができるとともに、使用された後には、容易に水に溶解するハイドロゲル粒子が求められていた。

【0009】

本発明は、保水性、耐久性に優れるとともに、環境適合性にも優れることから、例えば、化粧品、医療材料として好適に用いることができるポリビニルアルコールハイドロゲル粒子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】

【0010】

本発明は、架橋されたポリビニルアルコールを含有するコアと、架橋された界面活性剤を含有するシェルとを有することを特徴とするポリビニルアルコールハイドロゲル粒子である。

以下、本発明を詳述する。

【0011】

本発明者は、PVAハイドロゲル粒子において、架橋されたポリビニルアルコールを含有するコアを、架橋された界面活性剤を含有するシェルで覆うことにより、PVAハイドロゲル粒子への水分の浸入や放出を防ぐことができ、保水性及び耐久性に優れるPVAゲル粒子とすることができることを見出した。更に、本発明者は、架橋された界面活性剤を有するシェルを崩壊させることにより、PVAハイドロゲル粒子に水分を浸入させて、最終的に水溶させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

以下、本発明を詳述する。

【0012】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子は、架橋されたポリビニルアルコールを含有するコアを有する。

【0013】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子は、架橋されたポリビニルアルコールからなる粒子であるコアがシェルによって覆われた粒子であってもよく、図1に示すような架橋されたポリビニルアルコールからなる架橋層と架橋されていないポリビニルアルコールからなる非架橋部とを有する粒子であるコアがシェルによって覆われた粒子であってもよい。

上記コアが非架橋部を有する粒子であると、コアの機械的強度をより一層向上させることができる。

また、上記非架橋部を有する場合、非架橋部を軸として皮膚と弾力性のある架橋層とが接触することにより、例えば、クレンジング剤等の化粧品として用いた場合には、保水性を

10

20

30

40

50

向上させるとともに、皮膚表面の清浄作用を向上させることができる。

【0014】

ポリビニルアルコールは親水性のポリマーであり、架橋されたポリビニルアルコールは水分を構造内に吸収して、得られるポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の保水性を向上させることができる。

上記架橋されたポリビニルアルコールは、架橋されたものであれば特に限定されないが、架橋剤等の他の化合物を含まず、安全性が高く、化粧品、医療材料に好適に用いることができることから、活性エネルギー線を照射することにより架橋されたものであることが好ましい。

【0015】

上記活性エネルギー線としては、 γ 線、X線、電子線、紫外線、プラズマ等の放射線を用いることができる。なかでも、電子線はその線源と周辺装置の工業化が進んでおり有用である。

【0016】

上記架橋されたポリビニルアルコールが電子線により架橋されたものである場合、ポリビニルアルコールを架橋する際に用いる電子線の照射線量の好ましい下限は20kGy、好ましい上限は80kGyである。

上記照射線量が20kGy未満であると、未架橋部分が多くなり、保水性が低下するおそれがある。上記照射線量が80kGyを超えると、PVAが分解されてしまい、分解物である酢酸が臭気を生じさせるおそれがある。

【0017】

上記ポリビニルアルコールは、従来公知の方法に従って、ビニルエステルを重合してポリマーを得た後、ポリマーをケン化、すなわち加水分解することにより得られる。ケン化には、一般に、アルカリ又は酸が用いられる。ケン化には、アルカリを用いることが好ましい。上記ポリビニルアルコールとしては、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0018】

上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル及び安息香酸ビニル等が挙げられる。

【0019】

上記ビニルエステルの重合方法は特に限定されない。この重合方法として、溶液重合法、塊状重合法及び懸濁重合法等が挙げられる。

【0020】

上記ビニルエステルを重合する際に用いる重合触媒としては、例えば、2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート（Tianjin McEIT社製「Trigonox EHP」）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ジ-セチルペルオキシジカーボネート及びジ-s-ブチルペルオキシジカーボネート等が挙げられる。上記重合触媒は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0021】

ケン化度を好適な範囲に制御しやすいので、上記ビニルエステルを重合して得られるポリマーは、ポリビニルエステルであることが好ましい。また、上記ビニルエステルを重合して得られるポリマーは、上記ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体であってもよい。すなわち、上記ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと他のモノマーとの共重合体を用いて形成されていてもよい。上記他のモノマーすなわち共重合されるコモノマーとしては、例えば、オレフィン類、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド誘導体、N-ビニルアミド類、ビニルエーテル類、ニト

10

20

30

40

50

リル類、ハロゲン化ビニル類、アリル化合物、マレイン酸及びその塩、マレイン酸エステル、イタコン酸及びその塩、イタコン酸エステル、ビニルシリル化合物、並びに酢酸イソプロペニル等が挙げられる。上記他のモノマーは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0022】

上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン及びイソブテン等が挙げられる。上記(メタ)アクリル酸エステル類としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。上記(メタ)アクリルアミド誘導体としては、アクリルアミド、n-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。上記N-ビニルアミド類としては、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。上記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル及びn-ブチルビニルエーテル等が挙げられる。上記ニトリル類としては、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。上記ハロゲン化ビニル類としては、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。上記アリル化合物としては、酢酸アリル及び塩化アリル等が挙げられる。上記ビニルシリル化合物としては、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0023】

上記PVAは、ケン化度の好ましい下限が60モル%である。

上記ケン化度が60モル%以上であると、PVAハイドロゲル粒子の水溶性を向上させることができる。

上記PVAのケン化度のより好ましい下限は70モル%である。

上記PVAのケン化度の上限は特に限定されないが、好ましい上限が99.9モル%である。

【0024】

上記ケン化度は、JIS K 6726に準拠して測定される。ケン化度は、ケン化によるビニルアルコール単位に変換される単位のうち、実際にビニルアルコール単位にケン化されている単位の割合を示す。

上記ケン化度の調整方法は特に限定されない。ケン化度は、ケン化条件、すなわち加水分解条件により適宜調整可能である。

【0025】

上記PVAの重合度は特に限定されない。上記PVAの重合度の好ましい下限は300、好ましい上限は2000である。

上記重合度が300以上であると、得られるPVAハイドロゲル粒子の強度を向上させることができる。上記重合度が2000以下であると、PVAハイドロゲル粒子の溶解度を向上させることができる。

上記PVAの重合度は、より好ましい下限が500、より好ましい上限が1500である。

なお、上記重合度は、JIS K 6726に準拠して測定される。

【0026】

上記PVAとしては、変性PVAを用いてもよい。

上記変性PVAは、スルホン酸基、ピロリドン環、アミノ基及びカルボキシル基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基で変性されたものであることが好ましい。

なかでも、スルホン酸基、ピロリドン環基が好ましい。上記親水性基には、上述した官能基に加えて、ナトリウム、カリウム等の塩も含む。

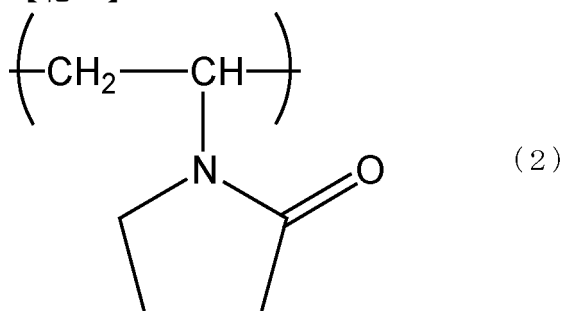
なお、上記親水性基で変性された変性PVAとしては、未変性ポリビニルアルコールと上記親水性基を有する他のモノマーとを共重合して得られるもののほか、未変性ポリビニルアルコールに親水性基を付加することによって得られるもの等が含まれる。

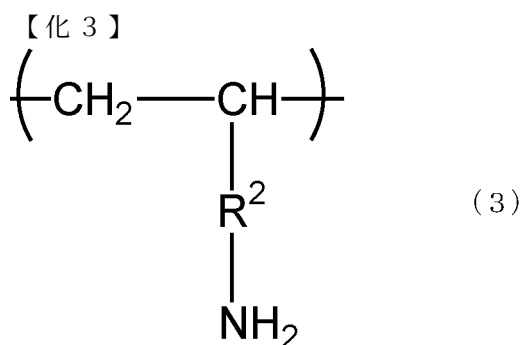
10

20

30

40





【0035】

10

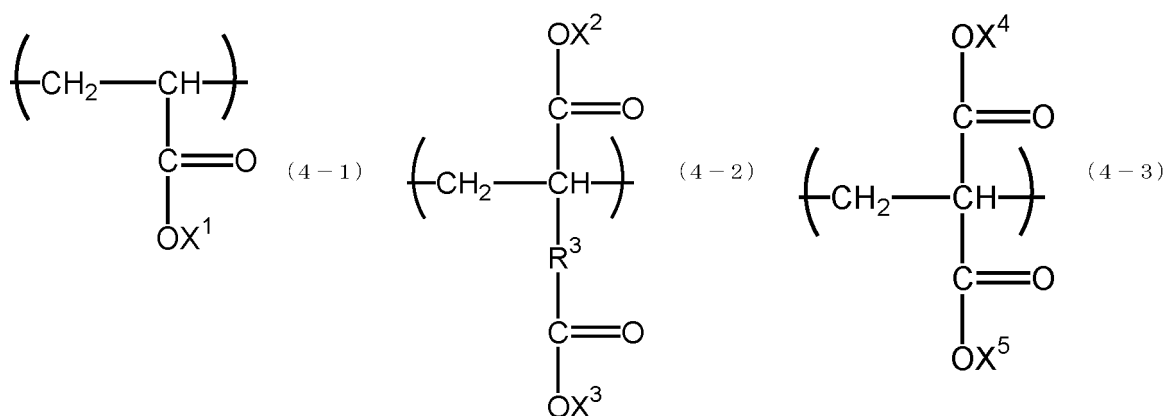
上記式 (3) 中、 R^2 は単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。

【0036】

上記変性 PVA が、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールである場合、カルボキシル基変性ポリビニルアルコールとしては、下記式 (4-1)、(4-2) 又は (4-3) で表される構成単位を有することが好ましい。

【0037】

【化 4】



20

【0038】

30

上記式 (4-1)、(4-2) 及び (4-3) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 は、それぞれ独立し、水素原子、金属原子又はメチル基を表す。即ち、本明細書中、カルボキシル基を有する構成単位に含まれるカルボキシル基には、カルボキシル基の塩及びメチルエステルも含まれる。金属原子として、例えば、ナトリウム原子等が挙げられる。

上記式 (4-2) 中、 R^3 は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。

【0039】

上記変性 PVA における親水性基を有する構成単位の含有量は、好ましい下限が 1.0 モル%、好ましい上限が 20 モル%である。

上記親水性基を有する構成単位の含有量が 1.0 モル%以上であると、ポリビニルアルコールの反応性を向上させることができる。上記親水性基を有する構成単位の含有量が 20

40

モル%を超えると、ポリビニルアルコールの結晶性の低下や強度の低下が生じるおそれがある。

上記親水性基を有する構成単位の含有量のより好ましい下限は 1.2 モル%、より好ましい上限は 15 モル%である。

【0040】

上記変性 PVA を作製する方法としては、例えば、未変性ポリビニルアルコールと上記親水性基を有する他のモノマーとを共重合する方法、未変性ポリビニルアルコールに親水性基を付加する方法等が挙げられる。

【0041】

上記コアにおける架橋されたポリビニルアルコールの含有量は、好ましい下限が 10 重量

50

%、好ましい上限が 80 重量%である。

上記架橋された PVA の含有量が 10 重量%以上であると、例えば、化粧品や医療材料等に用いた場合、処方物中での経時安定性を向上させることができる。上記架橋された PVA の含有量が 80 重量%以下であると、水への溶解性を良好なものとすることができる。上記架橋された PVA の含有量は、より好ましい下限が 20 重量%、より好ましい上限が 70 重量%である。

【0042】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子において、上記コアの含有量は、好ましい下限が 10 重量%、好ましい上限が 95 重量%である。

上記コアの含有量が 10 重量%以上であると、PVA ハイドロゲル粒子の含水率を高めて保水性を良好なものとするすることができる。上記コアの含有量が 95 重量%以下であると、水分の吸収や放出を十分に抑制することができる。

上記コアの含有量は、より好ましい下限が 20 重量%、より好ましい上限が 90 重量%である。

【0043】

上記コアは、シリカ、マイカ等の無機粒子、有機顔料、無機顔料等の着色剤を含有してもよい。

シリカ等の無機粒子を含有することにより、本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の研磨性を向上させることができる。

また、着色剤を含有することにより、本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を着色された粒子とすることができる。本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を化粧用クリーム等の化粧品に用いる場合、このような着色自在性は特に有用な特性である。

【0044】

また、上記コアは、可塑剤を含有していてもよい。

可塑剤を含有することにより、コアの柔軟性を向上させることができる。

【0045】

上記可塑剤としては、PVA の可塑剤として一般に用いられているものであれば特に制限はなく、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類、ビスフェノール A、ビスフェノール S 等のフェノール誘導体、N-メチルピロリドン等のアミド化合物、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物や水等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を用いてもよい。

上記可塑剤のなかでも、化粧品や医療材料に一般的に利用されているという観点から、グリセリンが好ましく用いられる。

【0046】

更に、上記コアは、無機粒子、着色剤、可塑剤以外に、防腐剤等の添加成分を含んでもよい。

【0047】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子は、架橋された界面活性剤を含有するシェルを有する。

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子は、上記シェルを有することにより、コアへの水分の浸入を防ぐとともに、コア内部からの水分の放出を防ぐことができる。このため、例えば、化粧品や医療材料として用いた場合に、水分の吸収や漏出による成形品の性状の変化を抑えることができる。また、シェルを有することにより、薬剤中でも、粒子形状を長時間保つことができ、化粧品や医療材料等の保水性を向上させることができる。

【0048】

上記シェルに用いられる界面活性剤としては、架橋可能なものであれば特に限定されない

10

20

30

40

50

が、活性エネルギー線により架橋されるものであることが好ましい。

上記界面活性剤が、活性エネルギー線により架橋されるものであると、PVAを架橋させる際に照射する活性エネルギー線により、界面活性剤を含有するシェルを形成することができる。

上記活性エネルギー線は、ポリビニルアルコールの架橋の際に用いられるものと同様のものを使用することができる。なかでも、電子線を用いて架橋することが特に好ましい。

【0049】

上記架橋された界面活性剤が、電子線により架橋させたものである場合、架橋の際に用いられる電子線の照射線量の好ましい下限は20kGy、好ましい上限は90kGyである。

上記照射線量が20kGy未満であると、界面活性剤の架橋が不十分となるおそれがある。上記照射線量が90kGyを超えると、ポリビニルアルコールの主鎖の分解が始まり、分解生成物である酢酸の臭気が発生し、化粧品やヘルスケア用途には不適となる場合がある。

上記照射線量は、より好ましい下限が30kGy、より好ましい上限が80kGyである。

【0050】

上記界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(Brij 35)、n-ドデシル-β-D-マルトピラノシド、ポリオキシエチレン(9)オクチルフェニルエーテル(Nonidet P-40)、オクチル-β-D-チオグルコピラシド、ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル(Triton X-100)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(Tween 20)等の非イオン性界面活性剤、3-[(3-コラミドプロピル)ジメチルアンモニオ]-1-プロパンスルホナート(CHAPS)、ラウリルスルタイン(Zwittergent 3-12)等の両イオン性界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)等の陰イオン性界面活性剤等が挙げられる。なかでも、化粧品用添加剤、食品添加剤等に用いられており、安全性が認められていることから、非イオン性界面活性剤が好ましく用いられ、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルが特に好ましく用いられる。

【0051】

上記シェルにおいて、上記界面活性剤の含有量は、好ましい下限が40重量%である。

上記界面活性剤の含有量が40重量%未満であると、PVAハイドロゲル粒子表面の界面活性剤による被覆が不十分となり水分を保持する機能が低下するおそれがある。

上記界面活性剤の含有量は、より好ましい下限が50重量%である。

上記界面活性剤の含有量の上限は、特に限定されないが、好ましい上限が100重量%である。

【0052】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子において、上記シェルの含有量は、好ましい下限が2重量%、好ましい上限が20重量%である。

上記シェルの含有量が2重量%以上であると、水分の放出や浸入を抑制する効果を良好なものとすることができる。上記シェルの含有量が20重量%以下であると、使用時により容易にシェルを破壊することができる。

上記シェルの含有量は、より好ましい下限が5重量%、より好ましい上限が15重量%である。

【0053】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の平均粒子径は、好ましい下限が10μm、好ましい上限が500μmである。

上記平均粒子径が10μm未満であると、吸水性を発揮しないシェルの割合が増え、PVAハイドロゲル粒子の含水率が充分に向上しないおそれがある。上記平均粒子径が500μmを超えると、化粧料等のヘルスケア用品に処方された場合に異物感の原因となるおそ

10

20

30

40

50

れがある。

上記平均粒子径は、より好ましい下限が $30\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限が $300\text{ }\mu\text{m}$ である。

なお、上記平均粒子径は、例えば、走査型電子顕微鏡、或いは、光学顕微鏡（偏光機能付き）を用いて観察することにより測定することができる。ここで、平均粒子径とは、数平均粒子径である。

【0054】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の含水率は、好ましい下限が 10 重量%、好ましい上限が 95 重量%である。

上記含水率が 10 重量%未満であると、保水性を付与する機能が不十分となるおそれがある。上記含水率が 95 重量%を超えると、界面活性剤からなるシェルを形成することが困難となる場合がある。また、PVA ハイドロゲル粒子の粒子形状を保持することが困難となる場合がある。

上記含水率は、より好ましい下限が 15 重量%、より好ましい上限が 90 重量%である。

なお、上記含水率は、例えば、赤外線水分計等により測定することができる。

【0055】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の用途は特に限定されない。本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子は、クレンジング剤等の化粧品、医療材料、貼付剤等として用いることで、保湿性を向上させることができる。また、手のひらと皮膚との間のせん断力等の外力により、シェルを容易に破壊して、PVA ハイドロゲル粒子が水に溶解するため、クレンジング剤等に多用されるポリエチレン粒子のように微粒子として留まることがないため、クレンジング剤等の化粧品、医療材料、貼付剤として、特に好適に用いることができる。

【0056】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、PVA 及び水、更に、必要に応じて用いられる可塑剤等の添加剤を含有する PVA 水溶液と、架橋可能な界面活性剤とを混合し、得られた混合液をポリエチレンフィルムに塗工し、更に、電子線等の活性エネルギー線を照射する方法等を用いることができる。

【0057】

上記 PVA 水溶液と架橋可能な界面活性剤とを混合する方法は特に限定されず、例えば、ホモキサー、ラインミキサー、多段連続分散機等を通過される方法等が挙げられる。

【0058】

本発明のポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を製造する際には、電子線等の活性エネルギー線を照射する等の方法により、ポリビニルアルコールを架橋して、ハイドロゲル化する工程を行う。

また、この際に、架橋可能な界面活性剤が架橋されることにより、シェルが形成され、シェルに架橋された PVA を含有するコアが内包されたポリビニルアルコールハイドロゲル粒子とすることができる。

【0059】

また、脱水状態の PVA は、活性エネルギー線を照射したとしても、照射線量が少ない場合には、架橋されないことが知られており、原料となる PVA 粒子の表面付近を含水状態として、架橋可能な界面活性剤を添加してホモジナイザー等で分散処理したのち、直ちに、電子線等を照射することで、最外表面であるシェルに、架橋された PVA を含有する架橋層と架橋されていない PVA を含有する非架橋部とを有するコアが内包されたポリビニルアルコールハイドロゲル粒子とすることができる。

【発明の効果】

【0060】

本発明によれば、保水性、耐久性に優れるとともに、環境適合性にも優れ、例えば、化粧品、医療材料として好適に用いることができるポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を

提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】コアが架橋層と非架橋部とを有する粒子であるPVAハイドロゲル粒子の概略図である。

【図2】実施例1で得られたPVAハイドロゲル粒子の光学顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0062】

以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0063】

(実施例1)

水温70℃で、無変性のポリビニルアルコール（重合度800、ケン化度88モル%）の10%水溶液を調製した。

得られた水溶液100重量部に、界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（和光純薬工業社製、Tween20）3重量部を添加し、ホモジナイザー（KINEMATICA社製、POLYTRON PT3100）を用いて回転数6000rpmで2分間攪拌することにより、懸濁液を作製した。

得られた懸濁液を、シール付きのポリエチレン袋（15cm×20cm、厚さ0.5mm）に移し、EBC300-60（NHVコーポレーション社製）を用い、窒素雰囲気下、電子線を加速電圧300kVで、照射線量50kGy照射して、架橋された界面活性剤を含有するシェル（5重量%）に、架橋されたPVAを含有するコア（95重量%）が内包されたPVAハイドロゲル粒子を作製した。

得られたPVAハイドロゲル粒子の数平均粒子径は250μm、含水率は85%であった。

なお、上記数平均粒子径は、光学顕微鏡を用い偏光をかけて観察した100個の粒子の粒子径を測定し、数平均を算出することにより求めた。

また、上記含水率は赤外線水分計（ケット社製FD-720）により測定した。

実施例1で得られたPVAハイドロゲル粒子の光学顕微鏡写真を図2に示す。

【0064】

(貼付剤の作製)

得られたPVAハイドロゲル粒子を固形分換算で5重量部、ポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業社製、重合度30000～40000）5重量部及び精製水90重量部を均一に混合し含水ゲルを調製した。

得られた含水ゲルを、シリコンゴム製の30mm角の型枠内（底面の厚みが3mm）に厚み3mmで均一に展延し、表面を局方ガーゼ2枚で覆い、貼付剤を作製した。

【0065】

(実施例2)

ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度98モル%）を用い、上記ポリビニルアルコールの粉体を卓上ミキサー（岩谷産業社製、ミルサーIFM-800DG）を用いて30秒間粉砕し、数平均粒子径300μmの粒子を作製した。

上記ポリビニルアルコール100重量部に、水温10℃のイオン交換水5重量部を加え、卓上ミキサー（岩谷産業社製、ミルサーIFM-800DG）を用いて30秒間混合して、表面を含水状態としたPVA粒子を作製した。次いで、界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（和光純薬工業社製、Tween20）3重量部を加え、更に30秒間混合することにより、表面が界面活性剤で覆われており、その内側に含水状態であるPVAが形成され、更に、含水状態のPVAの内側に水分を含まないPVAを有する粒子を作製した。

次いで、卓上ミキサー内に、5℃のイオン交換水30重量部を加え、30秒間混合して、ペースト状の混合物を作製した。

得られたペースト状の混合物を、シール付きのポリエチレン袋（15 cm×20 cm、厚さ0.5 mm）に移し、EBC300-60（NHVコーポレーション社製）を用い、窒素雰囲気下、電子線を加速電圧300 kVで、照射線量60 kGy照射して、図1に示すような、架橋された界面活性剤を含有するシェル（3重量%）に、架橋されたPVAからなる架橋層と架橋されていないPVAからなる非架橋部とを有するコア（97重量%）が内包されたPVAハイドロゲル粒子を作製した。

実施例1と同様に測定した結果、得られたPVAハイドロゲル粒子の数平均粒子径は200 μm、含水率は15%であった。

なお、得られた粒子を凍結乾燥した後、粒子断面を電子顕微鏡により形態観察することにより、コアが2相に別れており、架橋層と非架橋部とを有する構造であることを確認した。

10

【0066】

（クレンジング剤の作製）

得られたPVAハイドロゲル粒子を、固形分換算で10重量部、グリセリン（日本薬局方グリセリン）10重量部、精製水80重量部をガラス板上で金属ヘラを用いることで均一に混合して、クレンジング剤を作製した。

【0067】

（実施例3）

ポリビニルアルコールとしてスルホン酸変性ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88モル%、スルホン酸基変性量1.2モル%）を用いた。

20

上記ポリビニルアルコールの粉体を卓上ミキサー（岩谷産業社製、ミルサーIFM-800DG）を用いて30秒間粉碎し、数平均粒子径200 μmの粒子を作製した。

上記ポリビニルアルコール粒子100重量部と、ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル（和光純薬工業社製、Triton X-100）を10℃の冷水に溶解した濃度10%の分散液25重量部を、卓上ミキサーにて15秒間分散した。この分散物をシール付きのポリエチレン袋（15 cm×20 cm）に移し厚み0.5 mmとした。EBC300-60（NHVコーポレーション社製）を用い、窒素雰囲気下、電子線を加速電圧300 kVで、照射線量80 kGy照射して、架橋された界面活性剤を含有するシェル（3重量%）に、架橋されたPVAを含有するコア（97重量%）が内包されたPVAハイドロゲル粒子を作製した。

30

実施例1と同様に測定した結果、得られたPVAハイドロゲル粒子の数平均粒子径は200 μm、含水率は20%であった。

また、得られたPVAハイドロゲル粒子を用いた以外は実施例2と同様にクレンジング剤を作製した。

【0068】

（比較例1）

ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88モル%）を用い、界面活性剤を添加せず、電子線を照射しなかった以外は実施例1と同様にしてPVAの10%水溶液を作製した。

PVAを固形分換算で5重量部、ポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業社製、重合度30000～40000）5重量部及び精製水90重量部を均一に混合し、含水ゲルを調製した。

40

得られた含水ゲルを、シリコーン樹脂製の30 mm角の型枠内（底面の厚みが3 mm）に厚み3 mmで均一に展延し、表面を局方ガーゼ2枚で覆い貼付剤を作製した。

【0069】

（比較例2）

ポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業社製、重合度30000～40000）10重量部及び精製水90重量部を均一に混合し、含水ゲルを調製した。

シリコーンゴム製の30 mm角の型枠内（底面の厚みが3 mm）に厚み3 mmで均一に展延し、表面を局方ガーゼ2枚で覆い、貼付剤を作製した。

50

【0070】

(比較例3)

ポリビニルアルコールとしてスルホン酸変性ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88モル%、スルホン酸基変性量1.2モル%）を用い、電子線を照射しなかった以外は、実施例2と同様にPVAヒドロゲル粒子を作製した。

実施例1と同様に測定した結果、得られたPVAヒドロゲル粒子の数平均粒子径は200μm、含水率は20%であった。

なお、光学顕微鏡を用いて表面が架橋されていない界面活性剤で覆われた粒子であることを確認した。

【0071】

得られたPVAヒドロゲル粒子を用いた以外は、実施例2と同様にして、クレンジング剤を作製した。

【0072】

(比較例4)

PVAヒドロゲル粒子に代えて、ポリエチレン粒子（住友精化社製、平均粒子径200μm、含水率0%）を用いた以外は、実施例2と同様にクレンジング剤を作製した。

【0073】

(評価)

実施例及び比較例で得られた貼付剤及びクレンジング剤について以下の評価を行った。結果を表2に示した。

【0074】

(保水性)

実施例1及び比較例1、2で得られた貼付剤を、40℃、50RH%の環境下に3時間暴露し、3時間暴露する前後の重量の変化率を以下の式により算出した。結果を以下の基準で評価した。

変化率(%) = [(3時間暴露後の重量 - 3時間暴露前の重量) / 3時間暴露前の重量] × 100

○：重量の増減は、30%以下であった。

×：重量の増減は、50%以上であった。

【0075】

(潜熱除去性)

実施例1及び比較例1、2で得られた貼付剤を、室温23℃、湿度50～60%の条件下で、40℃に設定したホットプレート上に設置した。

熱電対を用いて、貼付剤内部の温度と、貼付剤のホットプレートとの接触面の温度を計測し、設置20分後及び100分後の温度差を算出し、冷却効果とその持続性を以下の基準で評価した。

(設置20分後の温度差)

○：温度差は8℃以上であった。

×：温度差は8℃未満であった。

(設置100分後の温度差)

○：温度差は8℃以上であった。

×：温度差は8℃未満であった。

【0076】

(経時安定性及び水溶性)

化粧品に用いた場合の経時安定性及び水溶性の評価を以下の通り行った。

実施例2、3及び比較例3、4で得られたクレンジング剤2gを、イオン交換水50gに分散させ、マグネチックスターラー（アズワン社製、REXIM RSH-4DN、回転数500rpm、スターラー径20mm）を用い、温度23℃で、完全に溶解するまでの時間を測定し、以下の基準で評価した。

○：溶解するまでに1時間以上を要した。

×：溶解するまでの時間は1時間未満であった、又は、溶解しなかった。

【0077】

（使用後の水溶性）

化粧品に用いた場合において、使用後の水溶性の評価を以下の通り行った。

実施例2、3及び比較例3、4で得られたクレンジング剤2gを、ガラス板上に展開し、ガラス平小手を用いて10回すりつぶした後、イオン交換水50gに分散させ、マグネチックスターラー（アズワン社製 REXIM RSH-4DN、回転数500rpm、スターラー径20mm）を用い、温度45℃で、完全に溶解するまでの時間を測定した。結果を以下の基準で評価した。

○：溶解するまでの時間は1時間未満であった。

×：溶解するまでに1時間以上を要した、または、溶解しなかった。

【0078】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	界面活性剤	種類 添加量(重量部)	ホリキシエチレン ソルビタモノラウレート 3	ホリキシエチレン ソルビタモノラウレート 3	ホリキシエチレン(10) オクタルフェニルエーテル 2.5	-	-	ホリキシエチレン ソルビタモノラウレート 3	-
ハイドロゲル粒子 の作製	樹脂	種類	無変性PVA	無変性PVA	スルホン酸変性PVA	無変性PVA	-	スルホン酸変性PVA	-
		添加量(重量部)	10	100	100	10	-	100	-
	電子線架橋	照射線量(kGy)	50	60	80	-	-	-	-
粒子構成 (※)	シエレ	含有量(重量%)	5	3	3	-	-	-	-
	コア	含有量(重量%)	95	97	97	100	-	100	100
	平均粒子径(μm)		250	200	200	-	-	200	200
	含水率(%)		85	15	20	90	-	20	0
	粒子 (固形分、重量部)		5	10	10	5	-	10	10
含有試料	アクリル酸トリウム (重量部)		5	-	-	5	10	-	-
	グリセリン (重量部)		-	10	10	-	-	10	10
	精製水 (重量部)		90	80	80	90	90	80	80
	用途		貼付剤	クレンジング剤	クレンジング剤	貼付剤	貼付剤	クレンジング剤	クレンジング剤

※ 比較例1では、粒子形状のPVAは得られなかった。

【表 2】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
貼付剤 評価	貼付剤の 保水性	変化率	30%	-		-		50%	65%	-			-		
		評価	○					×							
	貼付剤の 潜熱除去性	20分後	○					○	×						
		100分後	○					×							
クレンジング剤 評価	経時安定性 及び水溶性	溶解時間	-	2時間	1時間		40分	溶解せず [※]							
		評価		○	○				×	×					
	使用後の 水溶性	溶解時間		40分	20分				10分	溶解せず [※]					
		評価		○	○				○	×					

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

本発明によれば、保水性、耐久性に優れるとともに、環境適合性にも優れ、化粧品、医療材料として好適に用いることができるポリビニルアルコールハイドロゲル粒子を提供することができる。

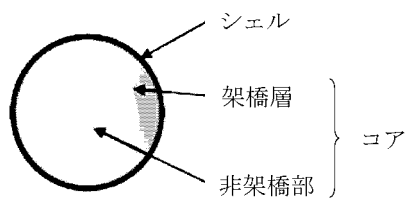
10

20

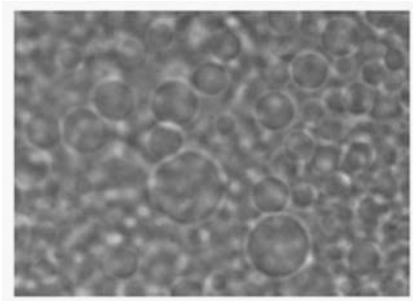
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K	9/06	(2006.01)	A 6 1 K	9/06
C 0 8 L	101/02	(2006.01)	C 0 8 L	101/02
C 0 8 J	3/28	(2006.01)	C 0 8 J	3/28
C 0 8 L	71/02	(2006.01)	C 0 8 L	71/02

F ターム (参考) 4C076 AA09 EE06 FF02

4C081 AA01 BA11 BA12 BB09 CA05 DA12 EA02

4C083 AD042 AD111 AD112 CC02 CC22 DD41 EE07

4F070 AA26 AA52 HA04 HB02 HB14

4J002 AA03Y BE02W BE02X CH05Y FD020 GB00 GB01