

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5005885号  
(P5005885)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C O 8 F 265/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 265/06
<b>A 6 1 Q 1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 Q 1/00
<b>A 6 1 K 8/91</b>	<b>(2006.01)</b>	A 6 1 K 8/91
<b>C O 8 L 57/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 57/00

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2004-375093 (P2004-375093)	(73) 特許権者	000113470
(22) 出願日	平成16年12月27日(2004.12.27)		ポーラ化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-182814 (P2006-182814A)		静岡県静岡市駿河区弥生町6番48号
(43) 公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)	(74) 代理人	100100549
審査請求日	平成19年10月26日(2007.10.26)		弁理士 川口 嘉之
前置審査		(74) 代理人	100090516
			弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100151596
			弁理士 下田 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリマー組成物分散物

(57) 【特許請求の範囲】

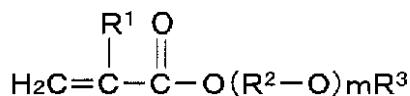
【請求項1】

水性溶媒中に、互いに異なる構成モノマー組成を有するコポリマーからなる二層を有する多層構造を有するポリマー粒子が分散した組成物であって、該ポリマー粒子を構成する二層のコポリマー層が

A) 10～55質量%の下記一般式(I)で表されるモノマー及び5～40質量%の重合性カルボン酸及びその塩を主構成モノマーとするコポリマー及び

B) 下記一般式(II)で表されるモノマーで表されるモノマーを主構成モノマーとするコポリマーである水性ポリマー組成物分散物を含むメイク用酸化チタン配合化粧料。

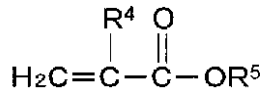
【化1】



一般式(I)

(但し、式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水酸基を有していてもよい炭素数2～4のアルキレン基を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数6～10の芳香族基、炭素数1～14の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアシル基を表す。mは4～40の数値を表す。)

## 【化 2】



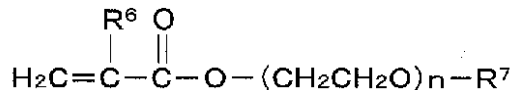
## 一般式 ( I I )

(但し、式中、 $\text{R}^4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$  は炭素数 1 から 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。)

## 【請求項 2】

一般式 ( I ) で表されるモノマーが下記一般式 ( I I I ) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の水性ポリマー組成物分散物を含有するメイク用酸化チタン配合化粧品。 10

## 【化 3】



## 一般式 ( I I I )

(式中、 $\text{R}^6$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 $\text{R}^7$  は水素原子、炭素数 6 ~ 10 の芳香族基、炭素数 1 ~ 14 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 1 ~ 12 のアシル基を表す。 $n$  は 4 ~ 40 の数値を表す。) 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水性ポリマー組成物に関し、更に詳細には、水性ポリマー組成物を水性担体に分散してなる、水性ポリマー組成物分散物及び該水性ポリマー組成物分散物を含有してなる化粧品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

各種の親水性モノマーを用い、これをポリマー化またはコポリマー化して水性の被覆材や増粘・ゲル化剤として用いることは従来幅広く行われている。例えば、重合性カルボン酸及びその塩と(メタ)アクリル酸エステルのコポリマーが適度な保湿性と粘稠性があり、被膜剤として好適であることが知られている(例えば、特許文献1参照)。また、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和単量体、重合性カルボン酸及びその塩とのコポリマーが優れた水系の増粘剤であることが知られている(例えば、特許文献2参照)。

## 【0003】

ところが、このようなポリマー又はコポリマーは水可溶性を付与する重合性カルボン酸及びその塩のもつべたつきのために、塗布をしたときにべたつく。このため、被塗布体に厚塗りした場合や、また水性ポリマー組成物分散物中に粉体等の固形分が存在するとそのべたつきが著しく増すという欠点を有していた。又、ガラス転移点についても、その温度が高く、形成した被膜の透明性に限度が存し、化粧効果を損なう場合も存した。又、増粘効果に視点を置くと、電解質の存在下減粘する場合が存するという問題も存した。 40

## 【0004】

このような重合性カルボン酸及びその塩を含むポリマーが一般的に有する欠点を解決する方策として、重合性カルボン酸及びその塩の量を減らしてコポリマー化することも考えられるが、重合性カルボン酸及びその塩を減らすことにより水に対する溶解性が低下し、被膜剤として用いる程の高濃度に配合した被膜形成用組成物は調製できないという欠点がある。従って、べたつきを解消することができないでいるというのが現状であった。

## 【0005】

一方、後記一般式 ( I ) に表されるモノマーも、一般式 ( I I ) に表されるモノマーも 50

既知の化合物であり、これを構成モノマーとして含有する高分子を、毛髪の状態維持のための処理剤として使用したり、歯の固定剤として使用したりすることは知られている（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6を参照）が、互いに異なる構成モノマー組成を有するコポリマーからなる二層を有する多層構造を有するポリマー粒子組成物であって、該ポリマー粒子を構成する二層のコポリマー層がA) 5～95質量%の後記一般式(I)で表されるモノマー及び5～40質量%の重合性カルボン酸及びその塩及びその塩を主構成モノマーとするコポリマー及びB) 後記一般式(II)で表されるモノマーで表されるモノマーを主構成モノマーとするコポリマーであるものは全く知られていない。従って、かかるコポリマー組成物が、使用感、化粧効果に優れた被膜形成用のコポリマー組成物であることも全く知られていなかった。

10

【特許文献1】特開2003-327632号公報

【特許文献2】特開2004-339092号公報

【特許文献3】特開2003-361043号公報

【特許文献4】WO03/84491

【特許文献5】WO03/84490

【特許文献6】特表2003-512403号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下為されたものであり、水に対する十分な分散性を有し、且つ塗布時のべたつきがなく、被膜強度に優れた被膜を形成することができる水性ポリマー組成物分散物を提供することを課題とする。また、本発明は、特に塗布時のべたつきがない化粧膜を与えることができる化粧料を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、水性溶媒中に、互いに異なる構成モノマー組成を有するコポリマーからなる二層構造を有するポリマー粒子が分散した組成物であって、該ポリマー粒子を構成する二層のコポリマー層を重合性カルボン酸及びその塩と特定の親水性モノマー及び疎水性モノマーを特定の構成比率下で共重合することにより、上記特性を有する水性ポリマー組成物分散物が得られることを見だし、かかる知見に基づき本発明を完成させた。即ち、本発明は以下に示すとおりである。

30

(1) 水性溶媒中に、互いに異なる構成モノマー組成を有するコポリマーからなる二層を有する多層構造を有するポリマー粒子が分散した組成物であって、該ポリマー粒子を構成する二層のコポリマー層が

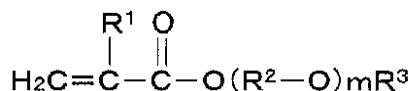
A) 10～55質量%の下記一般式(I)で表されるモノマー及び5～40質量%の重合性カルボン酸及びその塩を主構成モノマーとするコポリマー及び

B) 下記一般式(II)で表されるモノマーで表されるモノマーを主構成モノマーとするコポリマーである水性ポリマー組成物分散物を含むメイク用化粧料。

【0008】

【化1】

40

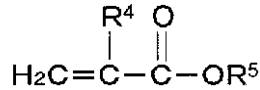


一般式(I)

(但し、式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$ は水酸基を有していてもよい炭素数2～4のアルキレン基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、炭素数6～10の芳香族基、炭素数1～14の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアシル基を表す。mは4～40の数値を表す。)

【0009】

## 【化2】



一般式 ( I I )

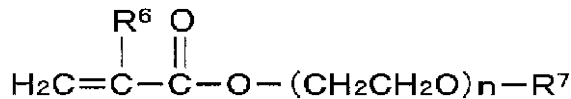
(但し、式中、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$ は炭素数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。)

## 【0010】

(2)一般式 ( I ) で表されるモノマーが下記一般式 ( I I I ) で表されることを特徴とする ( 1 ) 記載の水性ポリマー組成物分散物。

## 【0011】

## 【化3】



一般式 ( I I I )

(式中、 $\text{R}^6$ は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}^7$ は水素原子、炭素数6～10の芳香族基、炭素数1～14の脂肪族炭化水素基又は炭素数1～12のアシル基を表す。 $n$ は4～40の数値を表す。)

## 【0012】

(3)前記A層が前記B層の内側に位置していることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の水性ポリマー組成物分散物。

(4)(1)～(3)何れか1項に記載の水性ポリマー組成物分散物を含有してなる化粧品。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、水に対する十分な分散性を有し、且つ塗布時のべたつきがなく、被膜強度に優れた被膜を形成することができる水性ポリマー組成物分散物を提供することができる。また、本発明は、特に塗布時のべたつきがない化粧膜を与えることができる化粧料を提供することもできる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

(1)本発明の水性ポリマー組成物に用いられるコポリマーAの必須構成単位である一般式 ( I ) で表されるモノマーから誘導される1種以上の構成単位

本発明の水性ポリマー組成物を構成するコポリマーAは、前記一般式 ( I ) で表されるモノマーから誘導される1種以上の構成単位 (以下、「構成単位 ( I ) 」ともいう) を必須構成単位として有する。ここで、 $\text{R}^1$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基、シクロプロピル基等が例示できる。本発明において、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であることが好ましい。また、 $\text{R}^2$ で表されるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、1-ヒドロキシ-2-メチルエチレン基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチレン基などが例示できるが、これらのうち、好ましくはエチレン基又はプロピレン基であり、より好ましくはエチレン基である。また、 $\text{R}^3$ で表される基のうち、炭素数6～10の芳香族基としては、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等が例示でき；炭素数1～14の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ターシャリーブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基などが好適に例示でき；炭素数1～12のアシル基としては、フォルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ラウロイル基などが好適に例示できる。これらのうち、 $\text{R}^3$ で表される基として好ましくは炭素数

10

20

30

40

50

1 ~ 14の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数1 ~ 12のアルキル基である。ここで、 $m$ は4 ~ 40の数値範囲であることが重要である。本発明において $m$ が上記範囲である構成単位(I)を、水性ポリマー組成物分散物を構成するコポリマーに用いることにより、優れた強度を有する被膜を形成できるコポリマーを製造することができる。 $m$ が4未満の場合はコポリマーの水溶性が低下し、被膜形成用組成物が調製できなくなることがある。反対に、 $m$ が40より大きすぎると水性ポリマー組成物分散物が形成する被膜の強度が低下してしまうので好ましくない。上記一般式(I)で表されるモノマーのうち、 $R^2$ がプロピレン基であるモノマーとして具体的には、ポリプロピレングリコール(6)モノアクリレート、ポリプロピレングリコール(9)モノアクリレート、ポリプロピレングリコール(13)モノアクリレート、ポリプロピレングリコール(9)モノメタクリレート、ポリプロピレングリコール(13)モノメタクリレート等が挙げられる。これらのポリマーの多くは市販品として入手可能である。一例を挙げると、商品名「ブレンマー」AP-400、AP-550、AP-800、PP-500、PP-800(いずれも日本油脂(株)製)等がある。なお、 $R^2$ がエチレン基であるモノマーの具体例は後述する。

#### 【0015】

上記一般式(I)で表される親水性モノマーから誘導される構成単位の中でも特に好ましいものとして、一般式(III)で表される親水性モノマーから誘導される構成単位が挙げられる。このような一般式(III)で表されるモノマーを具体的に例示すれば、ポリエチレングリコール(4.5)モノアクリレート、ポリエチレングリコール(4.5)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(10)モノアクリレート、ポリエチレングリコール(8)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノアクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(9)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(4)メタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート、メトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート、オレイロキシポリエチレングリコール(18)メタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(4)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(18)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(4)メタクリレート、ラウロイロキシポリエチレングリコール(10)メタクリレート等が挙げられる。なお、カッコ内の数字は $n$ の値を示す。なお、一般式(I)において述べたように、一般式(III)においても同様に、優れた強度を有する被膜を形成できる水性コポリマーを製造するためには $n$ は4 ~ 40の数値範囲であることが重要である。これら上記の親水性モノマーは、対応するポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリエチレングリコールモノエステルとアクリル酸又はメタクリル酸のクロライド又は無水物とのエステル化反応により高収率で得ることができる。また、既に市販品も多数存在するので、かかる市販品を利用することも可能である。一例を挙げると、商品名ブレンマーAE-200、AE-400、PE-200、PE-350、AME-400、PME-200、PME-400、PME-1000、ALE-200、ALE-800、PLE-200等(いずれも日本油脂(株)製)がある。本発明に用いられるコポリマーAに含まれる構成単位(I)または(III)は一種のみでもよいが、上記一般式(I)または(III)を満たすものであれば2種以上の構成単位(I)または(III)を組み合わせてもよい。本発明では、構成単位(I)または(III)の1種以上を、該コポリマーAを構成する全構成単位に対して総量で10から55質量%、好ましくは15から55質量%、更に好ましくは20 ~ 55%含有する。上記一般式(I)又は(III)で表されるモノマーから誘導される構成単位は水性ポリマー組成物分散物が形成する被膜の強度やべたつきに影響し、コポリマーAの全構成単位に対する構成単位(I)または(III)の含有量を上記範囲にすることにより、優れた感触と強度を有する化粧膜を形成できる化粧料を製造することができる。構成単位(I)または(III)の含有量が上記範囲より少なすぎると化粧膜の強度が十分でなく、反対に多すぎると塗布時のべたつきがまってしまうことがあるので好ましくない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

( 2 ) 本発明に用いられるコポリマー A の必須構成単位である重合性カルボン酸及びその塩から誘導される1種以上の構成単位

また、本発明の化粧料を構成する水性コポリマー A は、重合性カルボン酸及びその塩から誘導される 1 種以上の構成単位を必須構成単位として有する。重合性カルボン酸を具体的に例示すれば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、ほとんどが市販品として入手可能である。本発明に用いられるコポリマー A に含まれる重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位は 1 種のみでもよいが、重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位を満たすものであれば 2 種以上の重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位を組み合わせることでよい。本発明では、重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位の 1 種以上を、該水性コポリマーを構成する全構成単位に対して総量で 5 ~ 4 0 質量%、好ましくは 5 ~ 3 5 %、更に好ましくは 1 0 ~ 3 0 質量% 有する。重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位は、化粧料の形成する化粧膜と肌との親和性を担うものであり、また塗布時のべたつきを担うものでもある。コポリマー A の全構成単位に対する該構成単位の含有量を上記範囲とすることにより、塗布時にべたつかず、肌との密着性が良好で、衣服等に移りにくい化粧膜を形成できる化粧料を調製することができる。重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位の含有量が上記範囲より少なすぎると重合時の樹脂の親水性が低すぎて、反応しない。反対に上記範囲より多すぎると化粧膜の親水性高すぎて、化粧膜塗布時にべたついてしまうので好ましくない。

## 【 0 0 1 7 】

( 3 ) コポリマー A に含まれるその他の任意の構成単位

コポリマー A は、上記の必須構成単位 ( I )、( I I I ) 及び重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位以外に、通常共重合体を構成しうるモノマーから誘導される任意の構成単位を、本発明の化粧料の機能や効果を損なわない範囲で有することができる。かかる任意の構成単位としては、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリル酸モノアルキルアミド、メタクリル酸モノアルキルアミド等の ( メタ ) アクリル酸アミド ; ( メタ ) アクリル酸 - n デシル ( メタ ) アクリル酸 - n ドデシル、( メタ ) アクリル酸ステアрил等の炭素数 9 以上のアルキル基を有する ( メタ ) アクリル酸アルキルエステル ; 2 - ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル ( メタ ) アクリレート等の ( メタ ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル ; ( メタ ) アクリル酸ベンジル等の ( メタ ) アクリル酸アリールエステル ; ( メタ ) アクリル酸メトキシメチル、( メタ ) アクリル酸メトキシエチル等の ( メタ ) アクリル酸アルコキシアルキルエステル ; 酢酸ビニル ; ビニルピロリドン ; スチレン ; - メチルスチレン ; アクリロニトリル等が例示できる。これらのモノマーの殆どは市販品として入手可能である。

## 【 0 0 1 8 】

( 4 ) 本発明の水性ポリマー組成物に用いられるコポリマー A

本発明に用いられるコポリマーは、上記構成単位 ( I )、( I I I ) 及び重合性カルボン酸及びその塩から誘導される構成単位、並びに必要に応じて他の任意の構成単位を、その骨格中に含有する共重合体である。上記コポリマーは通常はその構成単位がランダムに結合したランダム共重合体であるが、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であってもよい。本発明に用いられる水性コポリマー A の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションカラムを装着した高速液体クロマトグラフィーで測定したポリエチレングリコール換算重量平均分子量が 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 0 0 の範囲であることが好ましく、1 0 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 0 0 0 であることがさらに好ましい。本発明におけるコポリマー A の製造方法は特に限定されないが、例えば各構成単位を誘導するモノマーを溶媒中で混合し、アクリル系モノマーの重合で通常用いられる方法に従って重合反応を行う方法により得ることができる。

## 【 0 0 1 9 】

(5) 発明の水性ポリマー組成物に用いられるコポリマーBの必須構成単位である一般式(II)で表される疎水性モノマーから誘導される1種以上の構成単位

本発明の水性ポリマー組成物分散物を構成するコポリマーBは、下記一般式(II)で表される疎水性モノマーから誘導される1種以上の構成単位(以下、「構成単位(II)」ともいう)を必須構成単位として有する。ここで、 $R^4$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基、シクロプロピル基等が例示できる。本発明において、 $R^4$ は水素原子又はメチル基であることが好ましい。また、 $R^5$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基が例示できる。上記一般式(II)で表されるモノマーを具体的に例示すれば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*iso*-ブチル、メタクリル酸*iso*-ブチル、アクリル酸*sec*-ブチル、メタクリル酸*sec*-ブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられ、ほとんどが市販品として入手可能である。この場合、コポリマーが有する構成単位(II)は1種のみでもよいが、2種以上を組み合わせてもよい。本発明では構成単位(II)の割合は、コポリマーBを構成する全構成単位に対して総量で5~95質量%であり、好ましくは10~90質量%であり、さらに好ましくは15~85質量%であることが重要である。構成単位(II)を上記割合で含有することにより、化粧料の形成する化粧膜に被膜強度を付与でき、物理的な耐久性を向上させることができる。更に、本発明の水性ポリマー組成物で用いるコポリマーBは、上記の必須構成単位(II)から誘導される構成単位以外に、通常共重合体を構成しうるモノマーから誘導される任意の構成単位を、本発明の化粧料の機能や効果を損なわない範囲で有することができる。かかる任意の構成単位としては、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリル酸モノアルキルアミド、メタクリル酸モノアルキルアミド等の(メタ)アクリル酸アミド；(メタ)アクリル酸-*n*デシル(メタ)アクリル酸-*n*ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル等の炭素数9以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル；酢酸ビニル；ビニルピロリドン；スチレン；*n*-メチルスチレン；アクリロニトリル等が例示できる。これらのモノマーの殆どは市販品として入手可能である。

【0020】

(6) 本発明の水性ポリマー組成物に用いられるコポリマーB

本発明に用いられる水性コポリマーは、上記構成単位(II)から誘導される構成単位、及び他の任意の構成単位を、その骨格中に含有する共重合体である。上記コポリマーは通常はその構成単位がランダムに結合したランダム共重合体であるが、ブロック共重合体又はグラフト共重合体であってもよい。本発明に用いられるコポリマーBの分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションカラムを装着した高速液体クロマトグラフィーで測定したポリエチレングリコール換算重量平均分子量が5000~200000000の範囲であることが好ましく、10000~150000000であることがさらに好ましい。本発明におけるコポリマーBの製造方法は特に限定されないが、例えばコポリマーAを水性溶媒中に混合し、コポリマーBの構成成分を滴下して重合させるといふ、多層重合で通常用いられる方法に従って重合反応を行う方法により得ることができる。

【0021】

## (7) 本発明の水溶性ポリマー組成物及び水溶性ポリマー組成物分散物

本発明の水溶性ポリマー組成物は上記コポリマーAの1種又は2種以上とコポリマーBの1種又は2種以上とを含有する。本発明の水溶性ポリマー組成物分散物に於けるコポリマーA及びコポリマーBの含有量は総量で1～50質量%であり、好ましくは2～45質量%であり、より好ましくは3～40質量%である。水溶性ポリマー組成物におけるコポリマーAとコポリマーBの含有量が少なすぎると、調整した水溶性ポリマー組成物が被膜を形成できない場合があり、多すぎると製剤化が困難になる場合がある。さらにコポリマーAとコポリマーBの比が90：10～10：90、好ましくは80：20～20：80さらに好ましくは70：30～30：70の範囲にあることが重要である。コポリマーAの比率がこの範囲より大きすぎると形成する膜の水に対する耐久性が低下し、膜が物理的に弱くなる  
10  
ことがあり、小さすぎると反応途中で不溶化を起し、製造することができない場合があり好ましくない。本発明の水溶性ポリマー組成物にはコポリマーA及びコポリマーB以外にも、更に必要に応じエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、イソプレングリコール、1,2ペンタンジオール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール、増粘剤、pH調整剤、可塑剤、防腐剤、抗酸化剤等を含んでいても良い。本発明の水溶性ポリマー組成物は、前記コポリマーAからなる層と、コポリマーBからなる層との少なくとも2つの層を有する多層構造を取ることが好ましい。この場合に於いて、コポリマーAからなる層が、コポリマーBからなる層の外側に位置するような多層構造を取ることが好ましい。この様  
20  
な水溶性ポリマー組成物の好ましい形態としては、コポリマーBからなるコアと、コポリマーAからなるシェルを有するコアシェル構造を取ることが特に好ましい。

## 【0023】

## (7) 本発明の化粧品

本発明の化粧品は、上記本発明の水溶性ポリマー組成物、すなわち上記コポリマーAの1種又は2種以上とコポリマーBの1種又は2種以上とを含有する。上記本発明の水溶性ポリマー組成物を含有する形態としては、前記水溶性ポリマー組成物分散物の形態で含有することが、安定性の面で好ましい。かかる水溶性ポリマー組成物を、水溶性ポリマー組成物分散物の形態で含有する、化粧品は、水に対する十分な溶解性を有し、且つ塗布時のべたつきがなく、被膜強度に優れた被膜を形成することができる。本発明の化粧品に於ける水溶性ポリマー組成物の好ましい含有量は、高分子のみの質量の総量で0.1～50質量%であり、より好ましくは1～35質量%である。水溶性ポリマー組成物分散物の含有量が少なすぎると、形成する化粧被膜が被膜強度を充分付与できない場合があり、多すぎると製剤化が困難になる場合がある。  
30

## 【0024】

本発明の化粧品には、水溶性ポリマー組成物分散物以外にも、通常、化粧品に配合し得る任意の成分を配合することが可能である。これらの任意の成分としては、例えば、スクワラン、流動パラフィン、軽質流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、マイクロクリスタリンワックス、固形パラフィンなどの炭化水素類；ジメチコン、フェメチコン、シクロメチコン、アモジメチコン、ポリエーテル変性シリコーンなどのシリコーン類；ホホバ油、カルナウバワックス、モクロウ、ミツロウ、ゲイロウ、オレイン酸オクチルドデシル、イソプロピルミリスレート、ネオペンチルグリコールジイソステアレート、リンゴ酸ジイソステアレートなどのエステル類；ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、イソパルミチン酸、ベヘン酸、オレイン酸などの脂肪酸類；ベヘニルアルコール、セタノール、オレイルアルコール、オクタデシルアルコールなどの高級アルコール類；ヒマシ油、椰子油、水添椰子油、椿油、小麦胚芽油、イソステアリン酸トリグリセライド、イソオクタン酸トリグリセライド、オリーブオイル等のトリグリセライド類；1,3-ブタンジオール、グリセリン、ジグリセリン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキシレングリコール、イソプレングリコールなどの多価アルコール；ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタ  
40  
50

ンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステル、ポリエキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等の非イオン界面活性剤；ソジウムラウリルステアレート、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのアニオン界面活性剤；4級アルキルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤類；アルキルベタイン等の両性界面活性剤類；結晶セルロースや架橋型メチルポリシロキサン、ポリエチレン粉末、アクリル樹脂粉体等の有機粉体類；タルク、マイカ、セリサイト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化鉄、紺青、群青、チタンマイカ、チタンセリサイト、シリカ等の、表面処理されていてもよい粉体類；アクリル酸・メタクリル酸アルキルコポリマー及び/又はその塩、カルボキシビニルポリマー及び/又はその塩、キサンタンガムやヒドロキシプロピルセルロースなどの増粘剤；レチノール、レチノイン酸、トコフェロール、リボフラビン、ピリドキシン、アスコルビン酸、アスコルビン酸リン酸エステル塩などのビタミンやグリチルリチン酸塩、グリチルレチン、ウルソール酸、オレアノール酸などのテルペン類、エストラジオール、エチニルエストラジオール、エストリオールなどのステロイド類などの有効成分；、フェノキシエタノール、パラベン類、ヒビテングルコネート、塩化ベンザルコニウム等の防腐剤；ジメチルアミノ安息香酸エステル類、桂皮酸エステル類、ベンゾフェノン類などの紫外線吸収剤、水などが好ましく例示できる。これらは用途などに応じて適宜選択される。

10

## 【0025】

20

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、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。

## 【実施例1】

## 【0026】

構成単位(1)を誘導する一般式(1)で表される親水性モノマーの製造例1

ポリエチレングリコール化合物としてのポリエチレングリコール#1000を103g及びトリエチルアミン50gをテトラヒドロフラン500mlに溶解した。得られた溶液を氷冷、攪拌しながら、この溶液に酸クロライドとしてのメタクリル酸クロライド5.2gをテトラヒドロフラン100mlに溶解してなる溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、生成した白色沈澱を濾過し、ロータリーエバポレーターを用いて濾液からテトラヒドロフラン及びトリエチルアミンを除去して生成物を得た。NMR測定により、得られた化合物が上記一般式(I)で表される親水性モノマーであるポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートであることが確認された。

30

## 【0027】

構成単位(1)を誘導する一般式(1)で表される親水性モノマーの製造例2、3

親水性モノマーの製造例1において、ポリエチレングリコール化合物及び酸クロライドの種類及び量を表1に示すように変更した以外は、上記製造例1と同様の方法により上記一般式(II)で表される親水性モノマーを得た。

## 【0028】

## 【表1】

40

表1：製造例の原料

	ポリエチレングリコール化合物 /使用量	酸クロライド/使用 量	得られた化合物
製造例1	ポリエチレングリコール#1000 /103g	メタクリル酸クロ ライド/5.2g	ポリエチレングリコール(23)モ ノメタクリレート
製造例2	ポリエチレングリコール(18)モ ノオレイルエーテル/106g	メタクリル酸クロ ライド/10.5g	オレイロキシポリエチレングリ コール(18)モノメタクリレート
製造例3	ポリエチレングリコール(10)モ ノラウレート	アクリル酸クロライ ド/13.6g	ラウロキシポリエチレングリ コール(10)モノアクリレート

## 【0029】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30g、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製)60.0g、メトキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート(日本油脂(株)製

50

、商品名「ブレンマーPME-400」) 20.0 g、メタクリル酸(東京化成工業(株)製) 10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業(株)製) 10 g、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物1を得た。還流冷却機、滴下10  
 ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物1を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 100 g、2-エチルヘキシルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 20 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製) 0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物1を得た。

#### 【0030】

(被膜の強度試験)

上記水性ポリマー組成物分散物1、タルク及び水を、コポリマー濃度が10質量%、タルク濃度が20質量%となるように混合し、コーティング組成物を調製した。刷毛を用いてこのコーティング組成物をスライドガラス上に塗布し、60℃で8時間乾燥して試験用塗膜とした。得られた試験用塗膜上に目の粗い麻布を置き、麻布の上に更に種々の重さの分銅を軽いものから順に置いた。このような荷重条件下、塗膜上で麻布を動かし、塗膜に傷が生じる荷重を求め被膜強度とした。結果を表2に示す。20

#### 【0031】

(被膜の柔軟性試験)

上記水性ポリマー組成物分散物1、タルク及び水を、コポリマー濃度が10質量%、タルク濃度が30質量%となるように混合し、コーティング組成物を調製した。刷毛を用いてこのコーティング組成物を厚さ0.2 mmのスチレンフィルム上に2回重ねて塗布し、40℃で12時間乾燥して試験用塗膜とした。この試験用塗膜を折り曲げたり伸ばしたりする作業を繰り返し、スチレンフィルム上のコーティング面に亀裂が生じるまでの折り曲げ回数を求めた。結果を表2に示す。コーティング膜に亀裂が生じるまでの回数が多いほどそのコーティング膜の柔軟性が高いことを示す。30

#### 【0032】

(被膜のべたつき感評価)

上記水性ポリマー組成物分散物1、タルク及び水を、コポリマー濃度が10質量%、タルク濃度が20質量%となるように混合し、コーティング組成物を調製した。内側上腕部に、指で0.1 gを10平方センチメートルに塗布をし、塗布時におけるべたつき感を評価パネルにより官能評価した。5名の熟練評価者により、以下に示した5段階の評価基準により、べたつき感を評価した。評価スコアは5名の平均値とした。すなわち、このスコア値が高いほど塗布時にべたつかないことを表している。結果を表2に示す。40

評価基準

- 1 非常にべたつく。
- 2 明らかにべたつく。
- 3 ややべたつく。
- 4 ほとんどべたつかない。
- 5 まったくべたつかない。

#### 【0033】

(被膜の粘着性評価)

上記組成物 1、タルク及び水を、コポリマー濃度が 10 質量%、タルク濃度が 20 質量%となるように混合し、コーティング組成物を調製した。刷毛を用いてこのコーティング組成物をスライドガラス上に塗布し、40 相対湿度 30%で一時間乾燥し試験膜を作成した。この試験膜の粘着性をハンディー圧縮試験器 KES-G5（（株）カトーテック製）を用いて評価した。粘着性は装置のヘッドを塗布膜から引き剥がす際の粘着力（g）で表した。すなわち、この値が高いほど塗布膜の粘着性が高いことを表している。結果を表 2 に示す。

【0034】

【表 2】

表 2：評価結果

	被膜強度 (g)	柔軟性 (回)	べたつき感	粘着性 (g)		被膜強度 (g)	柔軟性 (回)	べたつき感	粘着性 (g)
分散組成物 1	230	113	4.5	2.9	分散組成物 7	200	113	4.2	3.2
分散組成物 2	210	98	4.2	3.2	分散組成物 8	225	112	4.3	3.0
分散組成物 3	225	105	4.3	3.3	分散組成物 9	210	101	4.2	3.4
分散組成物 4	205	100	4.5	3.1	分散組成物 10	200	105	4.1	3.0
分散組成物 5	215	95	4.1	3.4	分散組成物 11	220	102	4.4	3.1
分散組成物 6	200	120	3.9	3.0					

【実施例 2】

【0035】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール 400 g を秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール 30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、メトキシポリエチレングリコール（4）メタクリレート（日本油脂（株）製、商品名「ブレンマー PME-200」）20.0 g、アクリル酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 g を、攪拌下 80 まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後 2 時間 80 で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 g をイソプロピルアルコール 10 g に溶解させた液を滴下した。3 時間 80 で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 g をイソプロピルアルコール 10 g で溶解させた液を滴下し、更に 5 時間 80 で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分 20 質量%の親水性樹脂分散組成物 2 を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物 2 を 240 g、水 60 g を秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルアクリレート（東京化成工業（株）製）70 g、2-エチルヘキシルメタクリ

10

20

30

40

50

レート（東京化成工業（株）製）50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物2を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物2について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例3】

【0036】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、ポリエチレングリコール（4.5）モノアクリレート（日本油脂（株）製、商品名「プレナーAE-200」）20.0 g、マレイン酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物3を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物3を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）70 g、ノルマルブチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物3を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物3について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例4】

【0037】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、ポリエチレングリコール（10）モノアクリレート（日本油脂（株）製、商品名「プレナーAE-400」）20.0 g、クロトン酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物4を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物4を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）70 g、イソプロピルメタクリレート（東京化

10

20

30

40

50

成工業（株）製）50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物4を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物4について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例5】

【0038】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、メトキシポリエチレングリコール（23）メタクリレート（日本油脂（株）製、商品名「プレンマーPME-1000」）20.0 g、イタコン酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物5を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物5を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）70 g、イソプロピルアクリレート（東京化成工業（株）製）50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物5を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物5について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例6】

【0039】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、プロピレングリコール（6）モノアクリレート（日本油脂（株）製、商品名「プレンマーAP-400」）20.0 g、フマル酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物6を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物6を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルアクリレート（東京化成工業（株）製）70 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（

10

20

30

40

50

株)製) 50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製) 0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物6を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物6について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例7】

【0040】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 60.0 g、ポリプロピレングリコール(13)モノメタクリレート(日本油脂(株)製、商品名「ブレンマーPP-800」) 20.0 g、アクリル酸(東京化成工業(株)製) 10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業(株)製) 10 g、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物7を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物7を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 70 g、2-エチルヘキシルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製) 0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物7を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物7について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例8】

【0041】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 60.0 g、ラウロキシポリエチレングリコール(18)アクリレート(日本油脂(株)製、商品名「ブレンマーALE-800」) 20.0 g、メタクリル酸(東京化成工業(株)製) 10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業(株)製) 10 g、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物8を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物8を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルアクリレート(東京化成工業(株)製) 70 g、ノルマルブチルメタクリ

10

20

30

40

50

レート（東京化成工業（株）製）50 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物8を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物8について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例9】

【0042】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、ポリエチレングリコール（23）モノメタクリレート（上記製造例1で得られた化合物）20.0 g、マレイン酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物9を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物9を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルアクリレート（東京化成工業（株）製）100 g、ノルマルブチルアクリレート（東京化成工業（株）製）20 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物9を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物9について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例10】

【0043】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）60.0 g、オレイロキシポリエチレングリコール（18）モノメタクリレート（製造例2の化合物）20.0 g、クロトン酸（東京化成工業（株）製）10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート（東京化成工業（株）製）10 g、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、  
、  
、  
アゾビスイソブチロニトリル（ナカライテスク（株）製）0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水（ナカライテスク（株）製）を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物10を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物10を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、エチルメタクリレート（東京化成工業（株）製）100 g、ノルマルブチルメタクリレート（東京化成工業（

10

20

30

40

50

株)製) 20 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製) 0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物10を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物10について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【実施例11】

【0044】

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 60.0 g、ラウロキシポリエチレングリコール(10)モノアクリレート(上記製造例3で得られた化合物) 20.0 g、イタコン酸(東京化成工業(株)製) 10.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業(株)製) 10 g、  
、  
' アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、  
、  
' -アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、  
、  
' アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、28%アンモニア水(ナカライテスク(株)製)を加えて中和し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物11を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物11を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルアクリレート(東京化成工業(株)製) 100 g、2-エチルヘキシルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 20 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株)製) 0.5 gを溶かしたものを滴下し、4時間反応させた。更に、90℃で加熱し、反応終了後、反応液を室温に戻し、本発明の水性ポリマー組成物分散物11を得た。得られた水性ポリマー組成物分散物11について、実施例1と同様に被膜の強度試験、柔軟性試験、べたつき官能評価試験、及び粘着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0046】

<比較例2>

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、イソプロピルアルコール400 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートよりイソプロピルアルコール30 g、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 60.0 g、メトキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート(日本油脂(株)製、商品名「ブレンマーPME-400」) 30.0 g、2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業(株)製) 10 g、  
、  
' アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 2 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した。モノマー滴下終了後2時間80℃で攪拌し、  
、  
' -アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gに溶解させた液を滴下した。3時間80℃で攪拌を続けた後、  
、  
' アゾビスイソブチロニトリル(ナカライテスク(株)製) 0.2 gをイソプロピルアルコール10 gで溶解させた液を滴下し、更に5時間80℃で攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温に戻し、水を加え、減圧濃縮し固形分20質量%の親水性樹脂分散組成物13を得た。還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた反応器に、この親水性樹脂分散組成物13を240 g、水60 gを秤込み、窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除去した。滴下ロートより、メチルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 100 g、2-エチルヘキシルメタクリレート(東京化成工業(株)製) 20 gを、攪拌下80℃まで昇温した反応器に滴下した、同時に水15 gに過

10

20

30

40

50

硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製）0.5gを溶かしたものを滴下したが、反応途中で全体が固化し水性ポリマー組成物分散物は得られなかった。

【実施例12】

【0047】

下記に示す処方に従って、本発明の化粧品であるメイク用下地クリームを作製した。即ち、表3に示す成分No. 1～8の混合物（イ）及び成分No. 9～20の混合物（ロ）をそれぞれ80に加熱し、（イ）に（ロ）を加えて乳化し、攪拌冷却してメイク用下地クリーム1を得た。なお、下記表3に化粧品の処方を示すが、表中の数値はいずれも質量%である。

【0048】

【表3】

表3：処方

No	成分名	実施例			
		12	13	14	15
イ	1 シクロジメチコン	4	4	4	4
	2 オクタン酸セチル	3	3	3	3
	3 セタノール	1	1	1	1
	4 スクワラン	1	1	1	1
	5 ステアリン酸	1	1	1	1
	6 タルク	5	5	5	5
	7 ジステアリン酸ソルビタン	0.8	0.8	0.8	0.8
	8 ステアリン酸グリセリル	1	1	1	1
ロ	9 アクリル酸アルキル共重合体エマルジョン	0.6	0.6	0.6	0.6
	10 キサンタンガム	0.2	0.2	0.2	0.2
	11 水性ポリマー組成物分散物2	28			
	12 水性ポリマー組成物分散物5		28		
	13 水性ポリマー組成物分散物9			28	
	14 水性ポリマー組成物分散物10				28
	15 グリセリン	6	6	6	6
	16 1,3ブタンジオール	2	2	2	2
	17 精製水	45.7	45.7	45.7	45.7
	18 トリエタノールアミン	0.3	0.3	0.3	0.3
	19 防腐剤	0.4	0.4	0.4	0.4

【0049】

（化粧品と肌との親和性評価）

得られたクリーム1を手首内側に塗布した。手首の屈伸を激しく繰り返しながら、肌上の化粧膜の状態を拡大ビデオスコープにて観察した。これより、肌上の化粧膜に亀裂が生じる、又は化粧膜がしわ部分に偏在し始めるまでの手首の屈伸回数を求めた。この回数が多いほど、化粧膜が強固でかつ柔軟性に富み、肌の動きよって破壊され難いことを示している。結果を表6に示す。

【実施例13】

【0050】

処方を表3に示すように変更した以外は、上記実施例12と同様の方法を用いて本発明の化粧品であるメイク用下地クリーム2を作製した。得られたクリーム2と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例14】

【0051】

処方を表3に示すように変更した以外は、上記実施例12と同様の方法を用いて本発明の化粧料であるメイク用下地クリーム3を作製した。得られたクリーム3と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例15】

【0052】

処方を表3に示すように変更した以外は、上記実施例12と同様の方法を用いて本発明の化粧料であるメイク用下地クリーム4を作製した。得られたクリーム4と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例16】

【0054】

下記に示す処方に従って、本発明の化粧料であるファンデーションを作製した。即ち、表4に示す成分No. 1~8の混合物(イ)を80に加熱し、成分No. 9~12(ロ)を添加し、ディスペー(高速分散機)で強力に攪拌混合した。温度を80に保ちながら、(イ)と(ロ)の混合物に成分No. 13~20の混合物(ハ)を80に加熱したものを徐々に加えて乳化し、攪拌冷却してクリーム状のファンデーション1を得た。得られたファンデーション1と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例17】

【0055】

処方を表4に示すように変更した以外は、上記実施例16と同様の方法を用いて本発明の化粧料であるファンデーション2を作製した。得られたファンデーション2と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例18】

【0056】

処方を表4に示すように変更した以外は、上記実施例16と同様の方法を用いて本発明の化粧料であるファンデーション3を作製した。得られたファンデーション3と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【実施例19】

【0057】

処方を表4に示すように変更した以外は、上記実施例16と同様の方法を用いて本発明の化粧料であるファンデーション4を作製した。得られたファンデーション4と肌との親和性評価を実施例12と同様に行った。結果を表6に示す。

【0059】

10

20

30

【表 4】

表 4：処方

	N o	成分名	実施例			
			1 6	1 7	1 8	1 9
イ	1	トリ 2 エチルヘキサン酸グリセリン	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
	2	ホホバ油	2. 5	2. 5	2. 5	2. 5
	3	スクワラン	7. 5	7. 5	7. 5	7. 5
	4	バチルアルコール	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
	5	モノステアリン酸グリセリン	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5
	6	モノステアリン酸ポリエチレングリコール (2 5)	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4
	7	ステアリン酸	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4
	8	パラベン	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
ロ	9	黄色酸化鉄	1. 7	1. 7	1. 7	1. 7
	10	ベンガラ	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
	11	酸化チタン	3. 2	3. 2	3. 2	3. 2
	12	タルク	9. 6	9. 6	9. 6	9. 6
ハ	13	キサンタンガム	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
	14	水性ポリマー組成物分散物 1	56. 3			
	15	水性ポリマー組成物分散物 4		56. 3		
	16	水性ポリマー組成物分散物 7			56. 3	
	17	水性ポリマー組成物分散物 1 1				56. 3
	18	1, 3 ブタンジオール	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
	19	トリエタノールアミン	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6

10

20

## 【実施例 2 0】

## 【0 0 6 0】

下記に示す処方に従って、本発明の化粧品であるアイカラーを作製した。即ち、表 5 に示す成分 N o . 1 ~ 1 4 の混合物 (イ) を攪拌混合して均一溶液とした後、成分 N o . 1 5 ~ 1 9 の成分 (ロ) を添加し、ディスパー (高速分散機) で強力に攪拌混合した。成分 N o . 2 0 と 2 1 を混合して均一溶液としたもの (ハ) を、攪拌を行いながら、(イ) と (ロ) の混合物に加えた後静置し、水性ゲル型のアイカラー 1 を得た。得られたアイカラー 1 と肌との親和性評価を実施例 1 2 と同様に行った。結果を表 6 に示す。

30

## 【実施例 2 1】

## 【0 0 6 1】

処方を表 5 に示すように変更した以外は、上記実施例 2 0 と同様の方法を用いて本発明の化粧品であるアイカラー 2 を作製した。得られたアイカラー 2 と肌との親和性評価を実施例 1 2 と同様に行った。結果を表 6 に示す。

40

## 【実施例 2 2】

## 【0 0 6 2】

処方を表 5 に示すように変更した以外は、上記実施例 2 0 と同様の方法を用いて本発明の化粧品であるアイカラー 3 を作製した。得られたアイカラー 3 と肌との親和性評価を実施例 1 2 と同様に行った。結果を表 6 に示す。

## 【実施例 2 3】

## 【0 0 6 3】

処方を表 5 に示すように変更した以外は、上記実施例 2 0 と同様の方法を用いて本発明の化粧品であるアイカラー 4 を作製した。得られたアイカラー 4 と肌との親和性評価を実施例 1 2 と同様に行った。結果を表 6 に示す。

50

【 0 0 6 5 】

【表 5】

表 5 : 処方

	N o	成分名	実施例			
			2 0	2 1	2 2	2 3
イ	1	カルボマー	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
	2	1, 3ブタンジオール	6. 0	6. 0	6. 0	6. 0
	3	PEG-150	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
	4	PEG-60水添ヒマシ油	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
	5	ジメチコン	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
	6	シコロメチコン	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4
	7	セテス-30	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
	8	水性ポリマー組成物分散物 3	20. 0			
	9	水性ポリマー組成物分散物 6		20. 0		
	10	水性ポリマー組成物分散物 8			20. 0	
	11	水性ポリマー組成物分散物 10				20. 0
	12	パラベン	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
	13	精製水	38. 9	38. 9	38. 9	38. 9
ロ	14	タルク	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
	15	チタンマイカ	8. 0	8. 0	8. 0	8. 0
	16	酸化チタン	8. 5	8. 5	8. 5	8. 5
	17	グンジョウ	1. 9	1. 9	1. 9	1. 9
	18	酸化鉄	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9
ハ	19	水酸化カリウム	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
	20	精製水	10. 0	10. 0	10. 0	10. 0

10

20

【 0 0 6 6 】

【表 6】

表 6 : 評価結果

	化粧膜/肌親和性 (回)		化粧膜/肌親和性 (回)
実施例 1 2	4 2	実施例 1 8	5 9
実施例 1 3	6 3	実施例 1 9	6 2
実施例 1 4	4 7	実施例 2 0	6 6
実施例 1 5	6 1	実施例 2 1	5 9
実施例 1 6	6 4	実施例 2 2	5 8
実施例 1 7	4 8	実施例 2 3	6 0

30

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 7 】

本発明は化粧料に応用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 栄治

神奈川県横浜市戸塚区560番地 ポーラ化成工業株式会社 戸塚研究所内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平05-117344(JP,A)

特開2003-128979(JP,A)

特開平11-021210(JP,A)

特開2000-143483(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251-289, 291-297

A61K8, A61Q1-99