

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/017953 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/02, 7/00, 7/035, 7/42, 7/48, C09C 3/10, 3/12 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 憲二 (YAMADA, Kenji) [JP/JP]; 〒802-0837 福岡県 北九州市小倉南区葉山町 3 丁目 1 4-1 5 Fukuoka (JP). 宮崎 巧 (MIYAZAKI, Takumi) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県 北九州市若松区北湊町 1 3-2 触媒化成工業株式会社若松工場内 Fukuoka (JP). 田中 博和 (TANAKA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県 北九州市若松区北湊町 1 3-2 触媒化成工業株式会社若松工場内 Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08539 (74) 代理人: 石田 政久 (ISHIDA, Masahisa); 〒143-0023 東京都 大田区山王 1 丁目 2 8-1 0 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 23 日 (23.08.2002) (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-254992 2001 年 8 月 24 日 (24.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒212-0013 神奈川県 川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: MODIFIED INORGANIC FINE GRAINS FOR COSMETICS AND COSMETICS

(54) 発明の名称: 化粧料用改質無機微粒子および化粧料

(57) Abstract: It is intended to provide fine grains for cosmetics which are excellent in smoothness upon application to the skin or hydrophilic nature and powdery texture. These modified inorganic fine grains comprise, on the surface of inorganic fine grains, a polymer layer (I) prepared by plasma-polymerizing one of monomers selected from among fluorinated monomers, silicone-based monomers, aromatic monomers and alicyclic monomers; a polymer layer (II) obtained by plasma graft-polymerizing a monomer having a functional group; or a polymer layer (III) prepared by plasma graft-polymerizing a monomer having a functional group modified with a functional organic compound(s). The functional organic compound(s) as described above are one or more members selected from among dyes, UV absorbers and skin-chapping inhibitors.

(57) 要約:

皮膚に塗布する際の滑らかさに優れたり、親水性やサラサラ感等に優れた化粧料用微粒子を提供する。化粧料用改質無機微粒子は、無機微粒子の表面に、フッ素系モノマー、シリコン系モノマー、芳香族系モノマーおよび脂環族系モノマーの中のいずれかのモノマーがプラズマ重合してなる重合体層 (I)、官能基を有するモノマーがプラズマグラフト重合してなる重合体層 (II)、または、機能性有機化合物で修飾された官能基を有するモノマーがプラズマグラフト重合してなる重合体層 (III) を有している。前記機能性有機化合物は、染料、紫外線吸収剤および肌荒れ防止剤の中から選ばれる 1 種または 2 種以上である。



WO 03/017953 A1



添付公開書類：  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 化粧料用改質無機微粒子および化粧料

#### 技術分野

本発明は、特定の重合体層を被覆することにより表面改質した化粧料用無機微粒子と、該無機微粒子を配合した化粧料に関するものである。

#### 背景技術

従来より、無機粒子の機能化を図るために種々の表面改質法が行われており、シリコーン処理による撥水处理、フッ素処理による撥水・撥油処理、金属石鹼処理、シランカップリング剤処理等が知られている。これらの処理は処理剤となる有機化合物を無機粒子に含浸させたり、溶媒中で反応させ、必要に応じてその後加熱処理等を行う事により、処理剤を化学的あるいは物理的に無機粒子表面に結合させる方法である。この表面改質の目的はたとえば溶媒成分との相溶性を向上させたり、無機微粒子に撥水性、撥油性をもたせることを目的としている。これらの方法では処理剤となる有機化合物と無機粒子との結合が不均一になったり、また物理的結合の場合は溶媒として表面改質剤と相溶性の高い溶剤と混合して放置すると、結合が外れ表面改質効果が無くなる等の問題があった。

また、無機微粒子に染料や紫外線吸収剤等の機能性を有する有機化合物を固定化した例としては、染料をパール顔料等の無機微粒子に固定化した例がある。酸性染料等の有機染料、有機顔料は非常に彩度が高く鮮やかな色調が得られるが、これらを無機微粒子等へ固定化することなく単独で用いると皮膚への吸着性や吸収性が高く安全性の面で問題がある。この問題を回避するために無機粒子に有機染料や有機顔料を固定化しようとした場合、各種キレート形成反応を利用する以外に方法が無く、例えば、水酸化アルミニウムで各種染料とキレートを形成して染料を固定化させる方法が提案されている（特許第1258216号）。しかしながら、これらの方法では特定の条件下、例えば酸性雰囲気やアルカリ性雰囲気では染料が遊離することがあり完全に固定化することが困難である。

一方、乾燥や洗浄等の処理が不要なドライプロセスとしてプラズマ重合、プラズマグラフト重合等が知られており、例えば、シート状、繊維状等の樹脂基材に各種モノマーをプラズマ重合又はプラズマグラフト重合させ親水性の付与等の改質を行ったり、繊維に同様な処理をして風合いを改良したものがある（特公平5-65618号公報、特開昭61-239083号公報）。また、無機粒子を用いたものとして、本願出願人は平均粒子径 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ の球状シリカの表面を、ポリメタクリル酸グリシジル等をグラフト状に結合した重合体層で被覆した表面改質シリカ球状粒子を提案している（特開2000-143230号公報）。

### 発明の開示

本発明は、無機微粒子の表面を改質することにより、特定の溶剤に対する分散性を向上させ、皮膚に塗布する際の滑らかさに優れた化粧料用微粒子、親水性やサラサラ感等に優れた化粧料用微粒子、および、撥水性、撥油性、着色性、紫外線遮蔽性能、肌荒れ防止性能（保湿性能）に優れた化粧料用微粒子を提供することを目的とする。また、本発明は、当該微粒子が配合された化粧料を提供することを目的とする。

本発明に係る化粧料用改質無機微粒子は、無機微粒子の表面に、フッ素系モノマー、シリコン系モノマー、芳香族系モノマーおよび脂環族系モノマーの中のいずれかのモノマーがプラズマ重合してなる重合体層（I）を有することを特徴とする。前記無機微粒子に対する前記重合体層（I）の重量比は $0.1/99.9 \sim 30/70$ の範囲であることが好ましい。

本発明に係る化粧料用改質無機微粒子は、無機微粒子の表面に、官能基を有するモノマーがプラズマグラフト重合してなる重合体層（II）を有することを特徴とする。前記無機微粒子に対する前記重合体層（II）の重量比は $0.1/99.9 \sim 30/70$ の範囲であることが好ましい。

本発明に係る化粧料用改質無機微粒子は、前記官能基に機能性有機化合物が結合した重合体層（III）を有することが好ましい。前記機能性有機化合物は、染料、紫外線吸収剤および肌荒れ防止剤の中から選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。前記機能性有機化合物の結合量は、前記重合体層（II）を形成し

た無機微粒子の重量に対して1～20重量%の範囲であることが好ましい。

本発明に係る化粧料は、前記した化粧料用改質無機微粒子を1～90重量%配合してなることを特徴とする。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る化粧料用改質無機微粒子と化粧料の好適な実施形態を説明する。

##### 〔無機微粒子〕

本発明に用いる無機微粒子としては、マイカ、タルク、セリサイト、合成マイカ、合成セリサイト、硫酸バリウム、窒化ホウ素、カオリン、ベントナイト等の粘土鉱物粒子、雲母チタン、板状シリカ、板状酸化チタン、板状アルミナ等の板状粒子、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム等或いはこれらの一種以上からなる球状あるいは不定形の混合粒子または複合粒子、さらに金、銀、アルミニウム等の金属粒子が挙げられる。

前記板状粒子の場合、無機微粒子の平均粒子径は、0.1～100 $\mu$ m好ましくは1～50 $\mu$ mであり、平均粒子厚さは0.02～5 $\mu$ m、好ましくは0.1～1 $\mu$ mである。無機微粒子の平均粒子径が0.1 $\mu$ m未満の場合、均一な重合体層による被覆が困難で、平均粒子径が100 $\mu$ mを越えると光沢が強すぎて化粧料に配合して用いることができない場合がある。また、平均粒子厚さが0.02 $\mu$ m未満では粒子が割れやすく、平均粒子厚さが5 $\mu$ mを越えると皮膚への付着性が低下し化粧料の原料としてふさわしくない。その他の形状の場合、例えば球状粒子あるいは不定形粒子の場合の平均粒子径は0.05 $\mu$ m～100 $\mu$ m、好ましくは0.2～20 $\mu$ mである。このときの平均粒子径が0.05 $\mu$ m未満では同様に均一な重合体層による被覆が困難で、平均粒子径が100 $\mu$ mを越えるとざらついた感触でやはり化粧料の原料としてふさわしくない。

##### 〔第1の化粧料用改質無機微粒子〕

本発明に係る第1の化粧料用改質無機微粒子は、表面に、フッ素系モノマー、シリコン系モノマー、芳香族系モノマーおよび脂環族系モノマーの中のいずれ

かのモノマーがプラズマ重合してなる重合体層（１）が形成されている。

本発明に用いるフッ素系モノマーとしては、ヘキサフルオロベンゼン、４フッ化メタン、トリフロロメタン、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロエタン、トリフロロエチレン、フッ化ビニリデン等、各種フッ素化合物が例示できる。

シリコン系モノマーとしてはエチルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルアミノシラン等を使用することが出来る。

芳香族系モノマーとしては、スチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、また、脂環族系モノマーとしては、シクロヘキサン、シクロブタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらのモノマーは単独で用いることも２種以上混合して用いることもできる。

プラズマ重合の方法には特別の制限はなく、従来公知の方法を採用することができるが、低温プラズマ処理方法によれば重合体層（１）を比較的容易に製造することができるので好ましい。

低温プラズマ処理方法では市販のプラズマ処理装置を用いてプラズマ照射を行うことができる。また、プラズマの照射条件は通常の処理条件が採用可能である。例えば、無機微粒子をパイレックス硝子製の回転容器内にセットした後、真空排気し、ついで容器内をモノマーガスで置換して所定の圧力に調整する。容器外周に配置した銅パイプコイルに１３．５６ＭＨｚの高周波電力を印加する事により、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、無機微粒子表面でモノマーをプラズマ重合することができる。プラズマ処理中の容器の回転速度は概ね２０～３０ｒｐｍが好ましい。好適なプラズマ処理条件を次記する。

放電ガス：モノマー

ガス流量：（１～４０）×１０<sup>-２</sup>ｄｍ<sup>３</sup>／分

電力：３０～２００Ｗ

放電時間：５～３０分

圧力：０．００５～１００Ｔｏｒｒ

容器内の圧力と電力は無機微粒子およびモノマーの種類や反応性等を考慮して

適宜選択することができる。水素、アルゴン、酸素など予め特定のガスをプラズマ化させ次いでモノマーを流すアフターグロー法も採用できる。

上記プラズマ重合により形成された重合体層（I）の重量は、被覆される無機微粒子に対する重量比として0.1/99.9～30/70の範囲、特に1/99～10/90の範囲が好ましい。前記重量比が30/70を超えると重合体層（樹脂層）が多すぎて、重合時に凝集し易く均一なものが得られない。また、重量比が0.1/99.9未満では十分な撥水性、撥油性等が得られないことがある。

#### 〔第2の化粧料用改質無機微粒子〕

本発明に係る第2の化粧料用改質無機微粒子は、表面に、官能基を有するモノマーがプラズマグラフト重合してなる重合体層（II）が形成されている。

本発明に用いる官能基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、N, N-メチレン-ビスアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、およびこれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等、グラフト重合が可能でアミド基、グリシジル基、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基等の官能基を有するモノマーが挙げられる。

本発明ではこれらのモノマーを2種以上混合して使用しても良く、また官能基を有さない他のモノマーと混合して使用しても良い。

プラズマグラフト重合方法には特別の制限はなく、前記特開2000-143230号公報で提案した方法は好適である。この方法は低温プラズマ処理技術を用い、重合体層を比較的容易に製造することができる。即ち、無機微粒子粉末にプラズマを照射してラジカルを発生させる。このプラズマ照射は市販のプラズマ処理装置を用いて行う事が出来る。また、プラズマの照射条件はラジカルが発生できれば特に制限はなく通常の照射条件が採用可能である。具体的には、無機微粒子をパイレックス硝子製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をアルゴンガス置換して所定の圧力に調整する。容器外周に配置した銅パイプコイ

ルに 13.56 MHz の高周波電力を印加する事により、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、無機微粒子表面でプラズマを照射してラジカルを発生させる。プラズマ処理中の容器の回転速度は概ね 20 ~ 30 rpm が好ましい。好適なプラズマ照射条件を次記する。

放電ガス：不活性ガス

ガス流量：(1 ~ 40) × 10<sup>-2</sup> dm<sup>3</sup> / 分

電力：50 ~ 300 W

放電時間：1 ~ 30 分

圧力：0.005 ~ 100 Torr

プラズマ照射した無機微粒子は大気に曝すことなくモノマーの入った容器内に移し、ラジカルの発生した無機微粒子とモノマーを接触させて重合させ、該粒子表面にグラフト状に結合した重合体層 (II) を形成する。モノマーを溶液の形で使用する場合の濃度は 10 ~ 50 容量% の範囲に調整して用いるのが好ましく、溶剤は通常使用される有機溶剤、水或いは水と有機溶剤の混合物などが使用できる。重合体層 (II) を形成した後、アルコール等で洗浄し、乾燥することによって重合体層 (II) を形成した無機微粒子を得る。

無機微粒子を被覆する重合体層 (II) の重量は、無機微粒子に対する重量比として 0.1 / 99.9 ~ 30 / 70 の範囲、特に 1 / 99 ~ 10 / 90 の範囲が好ましい。重量比が 30 / 70 を超えると重合体層が多すぎて、重合時に凝集し易く均一なものが得られない。他方、重量比が 0.1 / 99.9 未満では、機能性有機化合物を充分反応させて結合させることができず、紫外線吸収性能、肌荒れ防止性能等の効果が充分得られないことがある。

### 〔第 3 の化粧料用改質無機微粒子〕

本発明に係る第 3 の化粧料用改質無機微粒子は、前記第 2 の化粧料用改質無機微粒子の重合体層 (II) の官能基に、染料、紫外線吸収剤、肌荒れ防止剤の中から選ばれる 1 種または 2 種以上が機能性有機化合物として結合した重合体層 (II-1) が形成されたものである。

染料としては、重合体層 (II) の官能基と結合し得る有機染料であれば良く、

該官能基との反応性の観点からスルホン酸ナトリウム、カルボン酸ナトリウム等の官能基を有する酸性染料が特に好ましい。また、これら染料の1種または2種以上混合して使用することもできる。官能基に結合され重合体層(II)に固定化する染料の量は、重合体層(II)を形成した無機微粒子の重量の1~20重量%、特に5~15重量%の範囲にあることが好ましい。染料の量が1重量%未満では着色効果が低く、20%を越えてもさらに多く染料を固定化することは困難である。

紫外線吸収剤は重合体層(II)の官能基と結合するものであれば良く、官能基との反応性の観点から水酸基、スルホン酸ナトリウム基、カルボン酸基等の官能基を有することが好ましい。但し、それらの官能基が反応し重合体層(II)と結合した後、紫外線吸収能を充分保持する必要がある、このような観点からジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。重合体層(II)に固定化する紫外線吸収剤の量は、重合体層(II)を形成した無機微粒子の重量の1~20重量%の範囲にあることが好ましい。紫外線吸収剤の量が1重量%未満では紫外線遮蔽効果が低く、紫外線吸収剤の量が20重量%を越えてもさらに紫外線吸収剤を多く固定化することは困難である。

肌荒れ防止剤に関しても同様に重合体層(II)の官能基との反応性を考慮して選択でき、カルボン酸基、アミノ基、水酸基等の官能基を有する肌荒れ防止剤が好ましい。具体的には、グリセリン等の多価アルコール類、ヒアルロン酸ナトリウム等のムコ多糖類、水溶性コラーゲン、セリン等の各種アミノ酸等が挙げられる。その他、ビタミン類等の老化防止剤、アルブチン等の美白剤、赤外線吸収能を有する有機化合物等も同様に使用できる。

また、これら肌荒れ防止剤、老化防止剤、美白剤、染料、紫外線吸収剤等の化合物は比較的分子量の大きなもの(概ね分子量が1000以上)があり、この場合は化学結合以外に重合体層(II)の網目に絡めることにより物理的に固定化することもできる。

固定化する肌荒れ防止剤等の量は、重合体層(II)を形成した無機微粒子の重量の0.5~20重量%、特に2~10重量%の範囲にあることが望ましい。肌荒れ防止剤等の量が0.5重量%未満ではその効果が充分得られず、肌荒れ防止

剤等の量が20重量%を越えてもさらに肌荒れ防止剤等を多く固定化することは困難である。

前記重合体層(II)に機能性有機化合物を固定化して重合体層(III)を形成する方法としては、種々の方法を採用する事ができる。プラズマグラフト重合で形成された重合体層(II)と固定化しようとする機能性有機化合物の官能基の組み合わせ例を表1に示す。

表 1

| <u>重合体層(II)の官能基</u> | <u>機能性有機化合物の官能基</u> |
|---------------------|---------------------|
| アミド基                | スルホン酸塩              |
| 〃                   | カルボン酸塩              |
| 〃                   | グリシジル基              |
| グリシジル基              | アミド基                |
| 〃                   | 水酸基                 |
| 〃                   | カルボン酸塩基             |
| カルボン酸基              | 水酸基                 |
| 〃                   | アミド基                |
| 〃                   | アミン基                |
| イソシアナート基            | 水酸基                 |
| 〃                   | アミン基                |
| 〃                   | オキサゾリン化合物           |
| 〃                   | スルホン酸塩              |
| 〃                   | アンモニウム塩             |

上記官能基間の反応を促進するために触媒を使用したり加熱することも出来る。好適な例としてはアクリルアミド等アミド結合を有するモノマーで重合体層(I)を形成し、スルホン酸ナトリウム基を有する染料を固定化するものが挙げられる。重合体層(II)が形成された無機微粒子をたとえば塩酸酸性液で処理した後、染料溶液に混合することにより染料が重合体層に固定化され、本発明における表面改質された無機微粒子を得ることができる。この固定を促進するために加熱処理しても良い。

## 〔化粧品〕

本発明に係る化粧品には前記改質無機微粒子が1～90重量%、特に3～60重量%の範囲で配合されていることが好ましい。改質無機微粒子の配合量が1重量%未満では配合効果が得られず、一方、90重量%を越すと本来化粧品に求められる着色性、油分感等が失われる。

本発明の化粧品は、通常の化粧品に配合されている各種成分、例えば、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、エステル油、パラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グリセリンなどのアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、PCA塩、乳酸塩などの保湿剤、ノニオン系、カチオン系、アニオン系または両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサンタンガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシビニルポリマー、変性又は未変性の粘土鉱物などの増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエンなどの溶剤、無機顔染料、有機顔染料、BHT、トコフェロールなどの酸化防止剤、水、薬剤、紫外線吸収剤、pH緩衝剤、キレート化剤、防腐剤、香料などの少なくとも1種を含んでいる。また、シリカ、タルク、カオリン、マイカなどの無機系充填剤、体質顔料、各種有機樹脂などの少なくとも一種以上を含んでもよい。これらの無機系充填、体質顔料、各種有機樹脂、無機顔染料等の粉末状原料はシリコーン処理、フッ素処理、金属石鹼処理等の表面処理を行っても良い。

本化粧品は常法により製造することができ、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、液状、クリーム状などの各種形態で使用され、具体的には、ファンデーション、クリーム、乳液、アイシャドウ、化粧下地、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラー、口紅、パック、頭髮化粧品などを包含する。

## 〔発明の効果〕

本発明に係る化粧品用改質無機微粒子は、無機微粒子表面にプラズマ重合またはプラズマグラフト重合により重合体層が形成されているために重合体層が均一に形成され、結合が強固である。このため皮膚に付着したり吸収されることがな

く安全性に優れる。

第3の化粧料用改質無機微粒子は、機能性有機化合物の種類によって彩度が高く鮮やかな色調および色調安定性を有し、紫外線遮蔽性能、肌荒れ防止性能（保湿性能）に優れ、撥水性、撥油性を示すため、分散安定性、皮膚に塗布した後のロングラスティング性等に優れた化粧料に好適に用いることができる。

以下に示す実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 〔実施例1〕

平均粒子径  $12\ \mu\text{m}$ 、厚さ  $0.3\ \mu\text{m}$  のマイカ  $10\ \text{g}$  を微粒子表面処理用低温プラズマ装置のパイレックスガラス製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をアルゴンガスで置換して圧力を  $0.1\ \text{Torr}$  に調整した。容器外周に配置した銅パイプコイルに高周波電力を印加することにより、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、マイカ粒子表面にプラズマを照射した。プラズマ照射条件は次のとおりである。

容器回転速度：  $24\ \text{rpm}$

放電ガス：  $\text{Ar}$

ガス流量：  $3.3 \times 10^{-2}\ \text{dm}^3/\text{分}$

電力：  $200\ \text{W}$

放電時間：  $5\ \text{分}$

圧力：  $0.1\ \text{Torr}$

プラズマ照射後のマイカを大気に曝すことなくアクリルアミド（ $1\ \text{mol/l}$ ）、メタクリル酸グリシジル（ $1\ \text{mol/l}$ ）のイソプロピルアルコール溶液  $350\ \text{ml}$  の入った容器内に移した後、油浴上で  $70^\circ\text{C}$  に加熱して反応させ、アクリルアミドとメタクリル酸グリシジルのグラフト共重合させてマイカ粒子表面に重合体層（II）を形成した。その後室温にて真空乾燥した。アクリルアミドとメタクリル酸グリシジルの共重合体を被覆したマイカを  $700^\circ\text{C}$  で3時間焼成し強熱減量法によって重合体層（II）の重量割合を求めた結果、 $11.5\%$  であった。重合体層（II）を形成したマイカ粒子  $5\ \text{g}$  を  $\text{pH } 3$  以下に調整した塩酸酸性

溶液に5分間浸漬したあと純水洗浄を行い、染料として赤色227号（8-アミノ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸のジナトリウム塩）の1重量%水溶液500mlに入れ1時間攪拌を続けた後、濾過、乾燥し、ついで200℃で1時間熱処理を行い赤色227号を固定した改質無機微粒子（A）を得た。赤色227号を固定化する前後の重量変化から固定化された赤色227号は得られた改質無機微粒子（A）に対して12重量%であった。改質無機微粒子（A）を水に懸濁して激しく攪拌したが、上澄み液は無色透明のままで赤色227号は重合体層（II）に強固に固定されていることが分かった。

#### 〔実施例2〕

実施例1のマイカの代わりに平均粒子径15μm、厚さ0.2μmのセリサイトを用い、赤色227号の代わりに紫外線吸収剤としてジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムを使用した以外は同様な方法で、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムを重合体層（II）に固定した改質無機微粒子（B）を得た。アクリルアミドとメタクリル酸グリシジルの共重合体を被覆したセリサイトを700℃で3時間焼成し、強熱減量法によって重合体層（II）の重量割合を求めた結果13.2重量%であった。また改質無機微粒子（B）中のジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムを実施例1と同様にして求めた結果7重量%であった。

改質無機微粒子（B）の分散濃度が10重量%になるように水に懸濁し、10分間激しく攪拌してろ過し、ろ液中のジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムの濃度を液体クロマトグラフィー／質量分析計（GCMS）で測定したところ5ppm以下であった。

改質無機微粒子（B）の分散濃度が1重量%となるようにグリセリンに加えて均一に分散させ、厚み1mmの石英セルで290～700nmの波長での分光透過率を測定したところ波長330nmに吸収ピークが確認され、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウムによる紫外線吸収性能を有していることがわかった。なお、セリサイト及びアクリルアミドとメタクリル酸グリシジルの共重合体を被覆したセリサイトについて同様に分光透過率を測定したと

ころ、いずれも 330 nm にピークは確認されなかった。

〔実施例 3〕

平均粒子径 5  $\mu$ m の球状シリカ微粒子 10 g を微粒子表面処理用低温プラズマ装置のパイレックスガラス製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をアルゴンガスで置換して圧力を 0.1 Torr に調整した。容器外周に配置した銅パイプコイルに高周波電力を印加することにより、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、球状シリカ微粒子表面をプラズマ処理した。プラズマ処理条件は次のとおりである。

容器回転速度：24 rpm

放電ガス：Ar

ガス流量：3.3  $\times 10^{-2}$  dm<sup>3</sup> / 分

電力：200 W

放電時間：5 分

圧力：0.1 Torr

処理後の球状シリカ微粒子を大気に曝すことなくメタクリル酸グリシジル（1 mol / l）のイソプロピルアルコール溶液 750 ml の入った容器内に移した後、油浴上で 70 °C に加熱して反応させ、メタクリル酸グリシジルの重合体層（II）を球状シリカ微粒子表面に形成した。その後室温にて真空乾燥した。メタクリル酸グリシジルの重合体層（II）を形成した球状シリカ微粒子を 700 °C で 3 時間焼成し、強熱減量法によって重合体層（II）の重量割合を求めた結果 8.2 重量%であった。この重合体層（II）を形成した球状シリカ微粒子 5 g を中性アミノ酸であるセリンの 5 重量%水溶液 80 ml に加え、ついでエバポレーターにて水を除去し、固形となったものを 170 °C で 1 時間加熱した。その後純水で未反応のセリンを洗い落として乾燥し、保湿剤としてのセリンを重合体層（II）に固定化した改質無機微粒子（C）を得た。改質無機微粒子（C）中のセリンの割合は 6 重量%であった。この改質無機微粒子（C）を皮膚に塗布したところ、滑らかでしっとりした感触が得られた。

なお、球状シリカ微粒子を皮膚に塗布したところ異物感があった。また球状シ

リカ微粒子にメタクリル酸グリシジル重合体を被覆した球状シリカ微粒子を皮膚に塗布したところしっとり感はないがサラサラとしたドライな感触であった。

〔実施例 4〕

平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  の米粒状ベンガラ粒子  $10 \text{ g}$  を微粒子表面処理用低温プラズマ装置のパイレックスガラス製の回転容器内にセットした後、真空排気し、装置内をヘキサフルオロベンゼンの流量を圧力が  $0.1 \text{ Torr}$  になるよう調整してガス置換を行った。容器外周に配置した銅パイプコイルに高周波電力を印加することにより、誘導方式で回転容器内にプラズマを発生させ、ベンガラ粒子表面を下記の条件でプラズマ処理して、ヘキサフルオロベンゼンのプラズマ重合による重合体層 (I) が形成された改質無機微粒子 (D) を得た。

容器回転速度 :  $24 \text{ rpm}$

電力 :  $50 \text{ W}$

放電時間 :  $30 \text{ 分}$

圧力 :  $0.05 \text{ Torr}$

得られた改質無機微粒子 (D) について熱重量分析により求めた重合体層 (I) の重量割合は  $6.8 \text{ 重量}\%$  であった。

改質無機微粒子 (D) の撥水性を評価するため、この粒子をガラス板状に平坦になるよう成形したものを試料とし、接触角計を用いて水の液滴法により接触角を求めた結果  $128^\circ$  であった。

同様に平均粒子径  $0.4 \mu\text{m}$  の米粒状黄色酸化鉄、平均粒子径  $0.25 \mu\text{m}$  の不定形黒色酸化鉄粒子を用いて、ヘキサフルオロベンゼンがプラズマ重合された改質無機微粒子 (E)、改質無機微粒子 (F) を得た。接触角はそれぞれ  $125^\circ$ 、 $135^\circ$  で、各々、高い撥水性を示した。

なお、米粒状ベンガラ粒子、米粒状黄色酸化鉄粒子、不定形黒色酸化鉄粒子について、ヘキサフルオロベンゼンのプラズマ重合を行うことなく接触角を測定したが、水滴を落とした瞬間に各試料に吸収され接触角は測定できなかった。すなわち接触角は計るまでもなく  $0^\circ$  で、各々、高い親水性を示した。

## 〔実施例 5〕

実施例 4 の米粒状ベンガラ粒子の代わりに平均粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  の不定形酸化チタン粒子を使用し、ヘキサフルオロベンゼンの代わりにエチルトリメチルシランを使用した以外は同様にして、エチルトリメチルシランのプラズマ重合体層 (I) が形成された改質無機微粒子 (G) を得た。この粒子について接触角を測定した結果  $131^\circ$  で、高い撥水性を示した。なお、不定形酸化チタン粒子の場合は接触角は  $0^\circ$  であり、高い親水性を示した。

## 〔実施例 6〕

次の原料 A～原料 C を、各原料に対応して記載した配合割合 (重量%) で混合して淡いピンク色の乳液を調製した。

原料 A、原料 B とともに  $80^\circ\text{C}$  で加温して溶解し、原料 B を原料 A に攪拌しながら徐々に加えて乳化した。ついで、攪拌しながら冷却し、 $40^\circ\text{C}$  になったところで原料 C を加え、均一化した後、攪拌を止め、放置して淡いピンク色の乳液を調製した。

|                           |      |
|---------------------------|------|
| A. モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン | 1.0  |
| テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビトール   | 1.5  |
| モノステアリン酸グリセリル             | 1.5  |
| ステアリン酸                    | 0.5  |
| ビフェニルアルコール                | 1.0  |
| パルミチン酸セチル                 | 0.5  |
| スクワラン                     | 5.0  |
| 2-エチルヘキサン酸セチル             | 4.0  |
| メチルポリシロキサン                | 0.5  |
| 防腐剤                       | 適量   |
| B. 1,3-ブチレングリコール          | 10.0 |
| キサンタンガム                   | 0.1  |
| 精製水                       | 69.4 |
| C. 改質無機微粒子 (A)            | 5.0  |

この乳液を皮膚に塗布したところ淡いピンク色で自然な光沢をもつ仕上がりとなった。従来有機染料は皮膚への浸透性をはじめとした安全性の問題があったが、マイカに固定化することによって配合できる化粧料の幅が広がった。

#### 〔実施例 7〕

次の原料 A、原料 B を、各原料に対応して記載した配合割合（重量％）で混合してパウダーファンデーションを調製した。

原料 A を均一に混合し、原料 B は 70℃ に加熱しながら十分に攪拌混合する。原料 B に原料 A を加えて均一に混合した後、この混合物を粉碎し、圧縮成型してパウダーファンデーションを調製した。

|              |      |
|--------------|------|
| A. 酸化チタン     | 10.7 |
| ベンガラ         | 0.55 |
| 黄色酸化鉄        | 2.5  |
| 黒酸化鉄         | 0.15 |
| タルク          | 22.0 |
| マイカ          | 22.1 |
| 改質無機微粒子（B）   | 28.0 |
| B. シリコンオイル   | 9.0  |
| スクアラン        | 3.2  |
| エステル油        | 1.6  |
| ソルビタンセスキオレート | 0.2  |
| 香料           | 適量   |
| 防腐剤          | 適量   |

このパウダーファンデーションの日焼け防止効果（SPF）を SPF アナライザー（Optometrics USA, Inc. SPF-290）で測定したところ 14.2 であり、優れた紫外線遮蔽効果を示した。

#### 〔比較例 1〕

実施例 7 において、改質無機微粒子（B）の代わりに実施例 2 で使用したセリ

サイトを用いた以外は同様にしてパウダーファンデーションを調製した。このパウダーファンデーションのSPFを実施例7と同様な方法で測定したところ4.5であり、十分な紫外線遮蔽効果は得られなかった。

#### 〔実施例8〕

次の原料A、原料Bを、各原料に対応して記載した配合割合（重量％）で混合してパウダーファンデーションを調製した。

原料Aを均一に混合し、原料Bは70℃に加熱しながら十分に攪拌混合する。原料Bに原料Aを加えて均一に混合した後、この混合物を粉碎し、圧縮成型してパウダーファンデーションを調製した。

|                  |      |
|------------------|------|
| A. 改質無機微粒子（G）    | 10.7 |
| 改質無機微粒子（D）       | 0.55 |
| 改質無機微粒子（E）       | 2.5  |
| 改質無機微粒子（F）       | 0.15 |
| タルク（2％シリコーン処理）   | 22.0 |
| マイカ（2％シリコーン処理）   | 22.1 |
| セリサイト（2％シリコーン処理） | 28.0 |
| B. シリコーンオイル      | 9.0  |
| スクアラン            | 3.2  |
| エステル油            | 1.6  |
| ソルビタンセスキオレート     | 0.2  |
| 香料               | 適量   |
| 防腐剤              | 適量   |

このパウダーファンデーションをパネラーの顔面に塗布し、26℃、相対湿度78％に調整した部屋で3時間を過ごし、色調の経時変化を調べたところ殆ど色調の変化は無かった。

#### 〔比較例2〕

実施例8において、改質無機微粒子（G）の代わりに実施例5で使用した酸化

チタンを用い、改質無機微粒子（D）、改質無機微粒子（E）、改質無機微粒子（F）の代わりに実施例 4 で使用した米粒状ベンガラ粒子、米粒状黄色酸化鉄粒子、不定形黒色酸化鉄粒子をそれぞれ使用した以外は同様にしてパウダーファンデーションを調製した。このパウダーファンデーションについて実施例 8 と同様にして色調の経時変化を調べたところ、1 時間後で色調が暗色化し、3 時間後にはかなりくすんだ色調になった。

## 請 求 の 範 囲

1. 無機微粒子の表面に、フッ素系モノマー、シリコン系モノマー、芳香族系モノマーおよび脂環族系モノマーの中のいずれかのモノマーがプラズマ重合してなる重合体層（I）を有する化粧料用改質無機微粒子。
2. 前記無機微粒子に対する前記重合体層（I）の重量比が0.1／99.9～30／70の範囲である請求項1記載の化粧料用改質無機微粒子。
3. 無機微粒子の表面に、官能基を有するモノマーがプラズマグラフト重合してなる重合体層（II）を有する化粧料用改質無機微粒子。
4. 前記無機微粒子に対する前記重合体層（II）の重量比が0.1／99.9～30／70の範囲である請求項3記載の化粧料用改質無機微粒子。
5. 前記官能基に機能性有機化合物が結合した重合体層（III）を有する請求項3または請求項4記載の化粧料用改質無機微粒子。
6. 前記機能性有機化合物が染料、紫外線吸収剤および肌荒れ防止剤の中から選ばれる1種または2種以上である請求項5記載の化粧料用改質無機微粒子。
7. 前記機能性有機化合物の結合量が、前記重合体層（II）を形成した無機微粒子の重量に対して1～20重量％の範囲である請求項5または請求項6記載の化粧料用改質無機微粒子。
8. 請求項1～請求項7のいずれか記載の化粧料用改質無機微粒子を1～90重量％配合してなる化粧料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08539

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/02, 7/00, 7/035, 7/42, 7/48, C09C3/10, 3/12

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)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/02, 7/00, 7/035, 7/42, 7/48, C09C3/10, 3/12

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

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | GB 2252559 A (Tioxide Group Services Ltd.),<br>12 August, 1992 (12.08.92),<br>Full text<br>(Family: none)                    | 1-8                   |
| X<br>Y    | EP 212870 A2 (Shiseido Co., Ltd.),<br>04 March, 1987 (04.03.87),<br>Full text<br>& JP 3-163172 A                             | 1-8<br>1-8            |
| Y         | JP 2000-143230 A (Catalysts & Chemicals<br>Industries Co., Ltd.),<br>23 May, 2000 (23.05.00),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-8                   |

☒ 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 document 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  
28 November, 2002 (28.11.02)Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08539

## 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 7-118123 A (Pola Chemical Industries Inc.),<br>09 May, 1995 (09.05.95),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                     | 5-8                   |
| A         | JP 7-291845 A (Soken Chemical & Engineering Co.,<br>Ltd.),<br>07 November, 1995 (07.11.95),<br>Full text<br>(Family: none)                                                    | 5-8                   |
| A         | JP 6-336558 A (Kose Corp.),<br>06 December, 1994 (06.12.94),<br>Full text; particularly, page 2, Par. No. [0006]<br>to<br>page 3, Par. No. [0019]; examples<br>(Family: none) | 1-8                   |
| A         | EP 574352 A1 (Ciba-Geigy AG),<br>15 December, 1993 (15.12.93),<br>Full text<br>& JP 6-49251 A                                                                                 | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/02, 7/00, 7/035, 7/42, 7/48, C09C3/10, 3/12

## 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<sup>7</sup> A61K7/02, 7/00, 7/035, 7/42, 7/48, C09C3/10, 3/12

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

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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | GB 2252559 A(TIOXIDE GROUP SERVICES LIMITED)1992. 08. 12<br>全文献を参照 (ファミリーなし)。   | 1-8              |
| X,<br>Y         | EP 212870 A2(SHISEIDO COMPANY LIMITED)1987. 03. 04<br>全文献を参照。<br>&JP 3-163172 A | 1-8<br>1-8       |
| Y               | JP 2000-143230 A(触媒化成株式会社)2000. 05. 23<br>全文献を参照。 (ファミリーなし)                     | 1-8              |

☒ 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

28. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

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)

齋藤 恵

4P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                            |                  |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 7-118123 A (ポーラ化成工業株式会社) 1995. 05. 09<br>全文献を参照。 (ファミリーなし)                              | 5-8              |
| A                     | JP 7-291845 A (綜研化学株式会社) 1995. 11. 07<br>全文献を参照。 (ファミリーなし)                                 | 5-8              |
| A                     | JP 6-336558 A (株式会社コーセー) 1994. 12. 06<br>全文献、特に、第2頁[0006]～第3頁[0019]や実施例などを参照。<br>(ファミリーなし) | 1-8              |
| A                     | EP 574352 A1 (CIBA-GEYGY AG) 1993. 12. 15<br>全文献を参照。<br>&JP 6-49251 A                      | 1-8              |