

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510123798.X

[51] Int. Cl.

A61K 8/02 (2006.01)

B01F 3/12 (2006.01)

C09D 5/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100398085C

[22] 申请日 2002. 1. 18

[21] 申请号 200510123798.X

分案原申请号 02803896.7

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 18 [33] JP [31] 10739/2001

[73] 专利权人 株式会社资生堂

地址 日本东京都

[72] 发明人 冈隆史 古贺信义 高须惠美子
梁木利男

[56] 参考文献

JP2000 - 247823A 2000. 9. 12

JP2000 - 264813A 2000. 9. 26

JP2000 - 309506A 2000. 11. 7

JP2000 - 309505A 2000. 11. 7

JP6 - 211620A 1994. 8. 2

CN1194824A 1998. 10. 7

JP11 - 333275A 1999. 12. 7

CN1140099A 1997. 1. 15

审查员 王 宏

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田 欣

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

干式水的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种干式水的制备方法，该方法是将水性成分用疏水性粉末被覆而成的粉末状形态的，使用时一旦涂擦就液化的干式水的制备方法，包括向具有在内部形成疏水性密闭空间的中空圆筒状容器的震荡机内投入疏水性粉末和水性成分，然后，在密闭容器为 10 ~ 500mL 的情况下，通过使上述震荡机以相当于振荡数 100 ~ 600rpm 的振荡数在上下方向或者左右方向振荡，使上述水性成分微小水滴化，并使该微小水滴表面均匀的吸附疏水性粉末而形成平均直径 5mm 或其以下的干式水。

1. 一种干式水的制备方法,是将水性成分用疏水性粉末被覆形成的粉末状形态的,使用时一旦涂擦就液化的干式水的制备方法,包括向具有在内部形成疏水性密闭空间的中空圆筒状容器的振荡机内投入疏水性粉末和水性成分,疏水性粉末:水性成分的重量比 = 0.1:99.9 ~ 20:80,然后,在密闭容器为 10 ~ 500mL 的情况下,通过使上述振荡机以相当于振荡数 100 ~ 600rpm 的振荡数在上下方向或者左右方向振荡,使上述水性成分微小水滴化,并使该微小水滴表面均匀的吸附疏水性粉末而形成平均直径 5mm 或其以下的干式水。

2. 权利要求 1 所述的干式水的制备方法,其特征在于,上述疏水性粉末是二甲基硅酮油处理的硅酸酐。

3. 含有通过权利要求 2 所述的制备方法得到的干式水的粉末状化妆品。

干式水的制备方法

技术领域

本发明涉及可以简便且大量制备的干式水的制备方法，该干式水是在微小水滴状的水性成分的表面使疏水性粉末定向并均匀被覆而成的粉末状态的，使用时一旦涂擦就液化的干式水。

背景技术

过去，所谓被称为干式水的粉末状物质，是将水或，水以外的水性成分用疏水性粉末或疏水化处理过的粉末等被覆并粉末化，使用时一旦涂擦就可液化。该干式水，在化妆品领域作为粉末状化妆品使用，另外，在油墨，印刷业界正处于作为粉末状水性绘画颜料等的实用化阶段。

但是，过去，在将两种或以上的粉末成分，例如为消除各粉末成分的凝集，在粉碎粉末成分后的混合搅拌中使用混合器等密闭系混合机。用该密闭系混合机，混合及搅拌水与粉末那样相互不溶合性质的内容物在本领域根本没有进行过，因为这样的混合从劳动力，经济，资源等的方面被认为是浪费的，这是广泛渗透于本领域内的一般看法，这种混合及搅拌甚至未进行过尝试。

在这种状态下，上述干式水，在将水性成分用疏水性粉末均匀地被覆并粉末化的构成上，难以将两者均匀混合，例如，在粉末状化妆品中，使用样品磨，磁力搅拌器，分散机，均化混合机，均质器（Polytron），Three-one 电动机（スリーワンモーター）等小型混合机每次少量制备。由于这些混合机全部通常在开放系中使用，因此为防止内容物向容器外飞出，搅拌混合速度等有界限，难以大量制备。

另外，过去，在化妆水，美容液等水性化妆品中将金属薄片剂（ラメ剤），珠光剂等粉末（疏水性粉末）分散性良好地均匀混合到水性成分中是困难的，在混合量高的情况下这些成分会沉淀或漂浮，在制剂上存在问题。

人们期望大量生产即使在配合有水存在下不稳定的成分，或在溶解在水中的状态下对制品的物理性能产生恶化影响的成分（下面，总称为“水存在下不稳定的成分”）的情况下，这些成分也可以稳定地配合，并充分发挥该成分性能的粉末状化妆品。该在水存在下不稳定的成分，在化妆品，药品中作为药剂等被混合，是一种为了发挥其机能水的存在是不可缺的水溶性成分，但由于与水的接触，光，热等的影响而产生分解，失活，结晶析出，变褪色，异臭等，在水存在下不稳定，若将其直接混合到水性或乳化型化妆品中则会发生所谓分离，凝集，增稠等。作为该成分，可以列举例如美白剂，抗炎剂，抗菌剂，激素制剂，维生素类，酶，抗氧化剂，植物提取液等药剂。

发明的公开

本发明的目的在于提供一种鉴于上述事实，可以大量且简便地制备的干式水的制备方法，该干式水是粉末状态的，且使用时通过涂擦就可液化的干式水。

本发明者们为解决上述课题进行了反复深入的研究，结果是，用过去从劳动力，经济，资源等观点出发认为是浪费甚至未曾尝试过的将水和粉末，相互不溶性质的内容物在特定条件下用密闭系混合机混合和搅拌，令人惊异地发现与现有的一般观念完全不同，可以简便地将水滴状的水性成分表面用疏水性粉末均匀地被覆，并可大量制备干式水，至此完成了本发明。

即，根据本发明，提供一种干式水的制备方法，该方法是将水性成分用疏水性粉末被覆而成的粉末状形态的，使用时一旦涂擦就可液化的干式水的制备方法，包括在内部形成疏水性密闭空间的中空容器内投入疏水性粉末和水性成分，然后，在上述疏水性中空容器内通过高速搅拌使上述水性成分微小水滴化，从而使疏水性粉末均匀地吸附在该微小水滴的表面。

上述制备方法中，干式水的平均粒径优选在 5mm 或以下，更优选在 1mm 或以下，特别优选为 10nm ~ 1mm。

另外在上述制备方法中，为了在上述密闭的疏水性中空容器内进行高

速搅拌使水性成分微小水滴化，优选使用均化器，摇摆式混合机，附带粉碎机能的摇摆混合机，震荡机，V形混合机，气流搅拌型混合机，水平圆筒型混合机，二重圆锥形混合机，螺条形混合机或高速流动型混合机。

根据本发明，还提供混合了通过上述制备方法得到的干式水的粉末状化妆品。

根据本发明，进一步提供混合了通过上述制备方法得到的干式水的粉末状绘画颜料。

实施发明的最佳方式

下面，对本发明进行详细描述。

本发明中所谓“干式水”，广义地是指可以将水，或水性成分用疏水性粉末或疏水化处理过的粉末等被覆后粉末状化，使用时一旦涂擦就可液化的粉末形状的物质或其集合体。

本发明中使用的疏水性粉末，不仅包括粉末本身是疏水性的物质，而且也包括将亲水性粉末等的粉末表面疏水化处理过的疏水化处理粉末。此处所谓疏水性是指与水相互作用小，与水的亲和性小的性质，本发明中使用的疏水性粉末平均一次粒径优选在50nm或以下，更优选为10~30nm，表面积优选在50m²/g或以上，更优选为60~1000m²/g。

作为本发明中使用的疏水性粉末，具体地，可以列举聚酰胺树脂粉末（尼龙粉末），聚乙烯粉末，聚甲基丙烯酸甲酯粉末，聚苯乙烯粉末，苯乙烯和丙烯酸的共聚物树脂粉末，6-苯基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺，聚四氟乙烯粉末，纤维素粉末等有机粉末，或三甲基倍半硅氧烷粉末等硅粉末等。

作为本发明中可以使用的疏水化处理粉末的粉末成分，可以列举例如滑石，高岭土，云母，绢云母，白云母，金云母，合成云母，红云母，黑云母，锂云母，蛭石，碳酸镁，碳酸钙，硅酸铝，硅酸钡，硅酸钙，硅酸镁，硅酸锶，钨酸金属盐，镁，二氧化硅，沸石，硫酸钡，烧结硫酸钙（烧结石膏），磷酸钙，氟代磷石灰，羟基磷石灰，陶瓷粉，金属皂石（肉豆蔻酸锌，棕榈酸钙，硬脂酸铝等），氮化硼等无机粉末；二氧化钛，氧化锌等

无机白色颜料；氧化铁（氧化铁红），钛酸铁等无机红色系颜料； γ -氧化铁等无机褐色系颜料；黄氧化铁，黄土等无机黄色系颜料；黑氧化铁，碳黑，低级氧化钛等无机黑素系颜料；芒果紫罗兰，巴特紫罗兰（バルトバイオレット）等无机紫色系颜料；氧化铬，氢氧化铬，钛酸钴等无机绿色系颜料；群青，紺青等无机蓝色系颜料，氧化钛涂层云母，氧化钛涂层氟氧化钛，氧化钛涂层滑石，着色氧化钛涂层云母，氟氧化钛，鱼鳞片等珠光颜料，铝粉，铜粉等金属粉末颜料等。本发明中可以使用将这些粉末疏水化处理过的物质。

上述疏水性粉末中，特别是作为金属薄片剂，珠光剂使用的疏水性光亮成分，可以列示氧化钛涂层云母，氧化钛涂层氟氧化钛，氧化钛涂层滑石，着色氧化钛涂层云母，氟氧化钛，鱼鳞片等珠光颜料或，其他的，聚邻苯二甲酸乙二醇酯，聚甲基丙烯酸甲酯层压薄膜等。

其中，作为疏水性粉末优选使用将微粒硅酸酐疏水化表面处理的疏水化硅酸酐。该疏水化硅酸酐，从将水性成分均匀被覆的观点出发特别优选表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 或以上的。

作为疏水化处理方法，只要是可以赋予粉末防水性的方法，任意一种都可以，该方法不用说，可以使用例如气相法，液相法，高压釜法，机械化学法等常规的表面处理方法。

例如将疏水化处理剂添加到原料粉末中进行处理的情况下，可以用适宜的溶剂（二氯甲烷，氯仿，己烷，乙醇，二甲苯，挥发性硅酮等）稀释后添加，也可以直接添加。将粉末与处理剂搅拌混合时，也可以使用球磨机，八面沸石球磨机，振动球磨机，超微磨碎机，灌磨机，棒型粉碎机，碾盘式碾磨机，均化混合机，分散器，亨舍尔混合机，诺塔混合器等。另外，也可利用粉末表面的活性，通过气相反应在 100°C 或以下的低温度下使环状有机硅氧烷在粉末表面上聚合的方法（参照日本专利公开平 1-54380 号公报），或在上述方法之后在表面的聚硅氧烷聚合物的 Si-H 部分加成甘油单烯丙基醚等外悬侧基的方法（参照日本专利公开平 1-54381 号公报）等。

作为疏水化处理剂，没有特别限制，但是可以列举脂肪酸糊精处理粉

末, 三甲基甲硅烷氧基硅酸处理粉末, 氟改性三甲基甲硅烷氧基硅酸处理粉末, 甲基苯基甲硅烷氧基硅酸处理粉末, 氟改性甲基苯基甲硅烷氧基硅酸处理粉末, 甲基聚硅氧烷, 二甲基聚硅氧烷, 三甲基聚硅氧烷, 二苯基聚硅氧烷, 甲基苯基聚硅氧烷等低粘度~高粘度油状聚硅氧烷处理粉末, 胶状聚硅氧烷处理粉末, 甲基氢聚硅氧烷处理粉末, 氟改性甲基氢聚硅氧烷处理粉末, 甲基三氯硅烷, 甲基三烷氧基硅烷, 六甲基二硅烷, 二甲基二氯硅烷, 二甲基二烷氧基硅烷, 三甲基氯硅烷, 三甲基烷氧基硅烷等有机硅化合物或由它们的氟置换体的处理粉末, 乙基三氯硅烷, 乙基三烷氧基硅烷, 丙基三氯硅烷, 丙基三烷氧基硅烷, 己基三氯硅烷, 己基三烷氧基硅烷, 长链烷基三氯硅烷, 长链烷基三乙氧基硅烷等有机改性硅烷或由它们的氟置换体的处理粉末, 氨基改性聚硅氧烷处理粉末, 氟改性聚硅氧烷聚硅氧烷处理粉末, 氟代烷基磷酸酯处理粉末等。另外, 也可以使用全氟烷基磷酸酯·二乙醇胺盐类, 全氟烷基硫酸酯·二乙醇胺盐类, 全氟烷基羧酸酯·二乙醇胺盐类, 全氟聚醚二烷基磷酸酯及其盐, 全氟聚醚二烷基硫酸及其盐, 全氟聚醚二烷基羧酸及其盐等。

这些疏水性粉末可以使用 1 种或以上, 另外, 根据干式水适用的领域(例如粉末状化妆品, 粉末状水性绘画颜料等), 可以配合分别在各领域中可使用的粉末成分, 并不限于上述列示的粉末成分。

作为水性成分, 除水以外, 根据干式水适用的领域(例如粉末状化妆品, 粉末状水性绘画颜料等), 可以使用在各自的领域中使用的任意的的水溶性成分。

如果以将干式水适用在粉末状化妆品中的情况为例, 可以任意使用作为一般化妆品使用的水溶性成分。作为该水溶性成分, 虽然可以列举例如水溶性高分子, 水溶性药剂成分等, 但并不限于这些举例。另外也可以使用水包油型乳化组合物, 或在水性成分内将油分包胶后内包的物质等。

作为水溶性高分子, 只要是可以在化妆品中混合的就没有特别限制, 可以列举例如天然的水溶性高分子, 半合成的水溶性高分子, 合成的水溶性高分子, 无机的水溶性高分子等。

作为天然水溶性高分子, 可以列举例如阿拉伯胶, 黄蓍胶, 半乳糖胶,

愈疮胶，刺槐胶，角豆胶，梧桐胶，角叉菜胶，果胶，甘露聚糖，琼脂，榲桲籽（榲桲），藻类胶体（褐藻提取物），淀粉（米，玉米，马铃薯，小麦）等植物系水溶性高分子；黄原胶，透明质酸，葡聚糖，琥珀酰葡聚糖， β -葡聚糖，淀粉酶等微生物系水溶性高分子；胶原蛋白，酪蛋白，白蛋白，明胶等动物系水溶性高分子等。

作为半合成的水溶性高分子，可以列举例如乙酰化的透明质酸；羧甲基淀粉，甲基羟丙基淀粉等淀粉系水溶性高分子；甲基纤维素，硝酸纤维素，乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟乙基纤维素，纤维素硫酸钠，羟丙基纤维素，羧甲基纤维素钠（CMC），结晶纤维素，纤维素粉末等纤维素系水溶性高分子；海藻酸钠，海藻酸丙二醇酯等海藻酸系水溶性高分子等。

作为合成的水溶性高分子，可以列举例如聚乙烯基醇，聚乙烯基甲醇，聚乙烯基吡咯烷酮，羧基乙烯基聚合物（商品名“ハイビスワコー”（和光纯药制））等乙烯系水溶性高分子；聚乙二醇（分子量 20,000、600,000、4,000,000）等聚氧乙烯系水溶性高分子；聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物共聚物系水溶性高分子；聚丙烯酸钠，聚丙烯酸乙酯，聚丙烯酰胺等丙烯酸系水溶性高分子；聚乙烯亚胺，阳离子聚合物等。

作为无机的水溶性高分子，可以列举例如皂土，硅酸 AlMg （商品名“ビーガム”），硅酸镁钠，针钠钙石等。

水溶性高分子可以使用 1 种或以上。其中，优选使用黄原胶，透明质酸，葡聚糖，琥珀酰葡聚糖， β -葡聚糖，淀粉酶等微生物系水溶性高分子；甲基纤维素，硝酸纤维素，乙基纤维素，甲基羟丙基纤维素，羟乙基纤维素，纤维素硫酸钠，羟丙基纤维素，羧甲基纤维素钠（CMC），结晶纤维素，纤维素粉末等纤维素系水溶性高分子；海藻酸钠，海藻酸丙二醇酯等海藻酸系水溶性高分子。

将干式水适用在化妆品中的情况下，在不损害本发明效果的范围内，也可以配合除上述成分以外通常在化妆品中使用的各种任意添加成分，例如保湿剂，香料，防腐剂，盐类等。另外也可以配合水溶性药剂成分。作为该成分，可以列举水存在下不稳定的成分，可以列举例如，美白剂，抗

炎剂，抗菌剂，激素制剂，维生素类，酶，抗氧化剂，植物提取液等药剂。由本发明方法得到的粉末状化妆品，可以长时间稳定地含有该水存在下不稳定的成分。

作为美白剂，可以例示熊果苷等氢醌衍生物，曲酸，L-抗坏血酸及其衍生物，凝血酸及其衍生物等。L-抗坏血酸，一般被称为维生素C，由于其强的还原作用，而具有细胞呼吸作用，酶激活作用，胶原形成作用，而且具有黑色素还原作用。作为L-抗坏血酸衍生物，可以列举例如L-抗坏血酸单磷酸酯，L-抗坏血酸-2-硫酸酯等L-抗坏血酸单酯类，或L-抗坏血酸-2-葡萄糖苷等L-抗坏血酸葡萄糖苷类或它们的盐（L-抗坏血酸磷酸镁等）等。

作为凝血酸衍生物，可以列举凝血酸的二聚体（例如盐酸反-4-（反-氨基甲基环己烷羧基）氨基甲基环己烷羧酸等），凝血酸与氢醌的酯体（例如反-4-氨基甲基环己烷羧酸4'-羟基苯酯等），凝血酸与龙胆酸的酯体（例如2-（反-4-氨基甲基环己烷羧基氧）-5-羟基苯甲酸及其盐等），凝血酸的酰胺体（例如反-4-氨基甲基环己烷羧酸甲基酰胺及其盐，反-4-（对-甲氧基苯甲酰基）氨基甲基环己烷羧酸及其盐，反-4-胍基甲基环己烷羧酸及其盐等）等。

作为抗炎剂，可以列举例如甘草酸盐（例如甘草酸二钾，甘草酸铵等），尿囊素等。

作为抗菌剂，可以列举例如间苯二酚，硫，水杨酸等。

作为激素制剂，可以列举例如催产素，促肾上腺皮质激素，加压素，肠促胰液肽，胃泌激素，降钙素等。

作为维生素类，可以列举维生素B₆，维生素B₆盐酸盐等维生素B₆衍生物，烟酸，烟酰胺等烟酸衍生物，泛乙醚等。

作为酶，可以列举例如胰蛋白酶，氯化溶菌酶，糜蛋白酶，半碱性蛋白酶，蛋白分解酶，脂肪酶，透明质酸酶等。

作为抗氧化剂，可以列举例如硫代牛磺酸，谷胱甘肽，儿茶素，白蛋白，铁蛋白，金属硫蛋白等。

作为植物提取液，可以列举例如茶提取物，缬丝花提取物，黄芩提取

物，蕺菜提取物，黄柏提取物，草木犀提取物，野芝麻提取物，萱草提取物，芍药提取物，肥皂草提取物，丝瓜提取物，金鸡纳提取物，虎耳草提取物，苦参提取物，萍蓬草提取物，茴香提取物，报春花提取物，玫瑰提取物，地黄提取物，柠檬提取物，紫草提取物，芦荟提取物，菖蒲根提取物，桉树提取物，木贼提取物，鼠尾草提取物，百里香提取物，海藻提取物，黄瓜提取物，丁香提取物，悬钩子提取物，蜂花提取物，胡萝卜提取物，七叶树提取物，桃提取物，桃叶提取物，桑提取物，矢车菊提取物，金缕梅提取物，甘草提取物，银杏提取物，鹿蹄提取物等。另外，也优选使用胎盘提取物，胶原蛋白。除上述药剂成分以外，本发明中可以配合常规的各种药剂成分。

本发明中，可以使用水包油型乳化组合物。此时，外相（水相）中，优选使用上述各水溶性高分子，其中还可以进一步配合 1, 3-丁二醇，甘油等保湿剂；偏磷酸盐，地衣酸盐等螯合剂；洋蓍草提取液，金缕梅提取液等植物提取液。另外，可以配合通常的水溶性的任意成分。

另一方面，内相（油相）中，只要是可以在一般化妆品中使用的油性成分就没有特别限制，可以列举例如鳄梨油，山茶油，海龟油，马卡达姆果油，玉米油，水貂油，橄榄油，菜籽油，蛋黄油，芝麻油，楸木油，小麦胚芽油，山茶花油，蓖麻油，亚麻子油，藏红花油，棉籽油，巴豆油，大豆油，花生油，茶籽油，榧籽油，米糠油，桐油，日本泡桐油，霍霍巴油，胚芽油，三甘油，三辛酸甘油酯，四辛酸季戊四醇酯，三异棕榈酸甘油酯等液体油脂；可可脂，椰子油，硬化椰子油，棕榈油，棕榈核油，木蜡核油，硬化油，木蜡，硬化蓖麻油等固体油脂；蜂蜡，小烛树蜡，棉蜡，巴西棕榈蜡，月桂油，中国蜡，鲸蜡，褐煤蜡，米蜡，羊毛脂，木棉蜡，醋酸羊毛脂，液体羊毛脂，甘蔗蜡，羊毛脂脂肪酸异丙酯，月桂酸己酯，还原羊毛脂，西蒙德木蜡，硬质羊毛脂，虫胶，POE 羊毛脂醇醚，POE 羊毛脂醇乙酸酯，POE 胆甾醇醚，羊毛脂脂肪酸聚乙二醇，POE 氢化羊毛脂醇醚等蜡类；液体石蜡，地蜡，角鲨烯，林日斯烷，石蜡，精制地蜡，角鲨烷，凡士林，微晶蜡等烃油；肉豆蔻酸异丙酯，辛酸鲸蜡酯，肉豆蔻酸辛基十二醇酯，棕榈酸异丙酯，硬脂酸丁酯，月桂酸己酯，肉豆蔻酸十

四烷基酯，油酸癸基酯，二甲基辛酸己基癸酯，乳酸鲸蜡酯，乳酸十四烷基酯，醋酸羊毛脂，硬脂酸异鲸蜡酯，异硬脂酸异鲸蜡酯，12-羟基硬脂酸胆甾酯，二-2-乙基己酸乙二醇酯，二季戊四醇脂肪酸酯，单异硬脂酸N-烷基二醇酯，二癸酸辛戊二醇酯，苹果酸二异硬脂酸酯，二-2-庚基十一烷酸甘油酯，三-2-乙基己酸三羟甲基丙烷，三异硬脂酸三羟甲基丙烷，四-2-乙基己酸季戊四酯，三-2-乙基己酸甘油酯，三异硬脂酸三羟甲基丙烷，2-乙基己酸鲸蜡酯，棕榈酸2-乙基己酯，三肉豆蔻酸甘油酯，三-2-庚基十一烷酸甘油酯，蓖麻油脂肪酸甲酯，油酸油基酯，十八醇十六醇混合物，乙酰甘油酯，棕榈酸2-庚基十一烷基酯，N-月桂酰基-L-谷氨酸-2-辛基十二烷基酯，月桂酸乙酯，肉豆蔻酸2-己基癸基酯，棕榈酸2-己基癸基酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙酸戊酯，柠檬酸三乙酯等合成脂油；二甲基聚硅氧烷，甲基苯基聚硅氧烷，甲基氢化聚硅氧烷等链状聚硅氧烷；八甲基环四硅氧烷，十甲基环五硅氧烷，十二甲基环六硅氧烷等环状硅酮等。但不限于这些举例。油性成分可以使用1种或以上。

油相中进一步，可以结合使用有机改性粘土矿物，淀粉脂肪酸酯，二甲基聚硅氧烷聚合物等油性凝胶化剂等。而且作为油性成分，可以使用将微晶蜡等高熔点蜡微粉化的产品，或者使油性成分在碳酸镁等多孔质粉末体，丙烯酸酯均聚物等高凝集性聚合物等中载持吸收，并粉末化的产品，用聚甲基丙烯酸甲酯，硬化明胶，琼脂等将油性成分包胶化的产品等。

特别地，通过使用将油性成分包胶化的物质，具有(i)可以配合多种类油分并调节，改善化妆品的使用性，(ii)通过使油溶性药剂，香料等包含在胶囊内，可以使药剂成分，香料成分在直到使用时维持稳定等的效果。

作为胶囊化成分，具体地可以列举明胶，琼脂，藻酸钠，琼脂糖，松香，阿拉伯胶，环氧(树脂)，聚丙烯酰胺，虫胶，羧甲基纤维素，聚乙烯醇，聚氨基甲酸酯，聚苯乙烯，聚酯，聚酰胺，尿素等作为优选实例。

作为被包含在胶囊内的油性成分，只要是可以配合在化妆品中的油分就没有特别限制而可以使用，例如视黄醇，乙酸生育酚酯，1-薄荷醇，日柏醇，炔雌醇，橄榄油，紫外线吸收剂等油溶性药剂成分，或香料等，但

不限于这些。这些油成分可以使用1种或以上。油成分的胶囊化，可以用例如凝聚法（日本专利公开平1-266846号公报等）等已知方法制备。

水包油型乳化组合物，可以通过常规方法配制，乳化的方法没有特别限制。可以列举例如，将油相与水相分别加热至70℃左右，将加热的水相缓缓添加到油相中，用乳化机乳化，然后，冷却至室温等的方法，但不限于此。

水性成分可以使用1种或以上。

本发明的制备方法，特征在于将疏水性粉末和水性成分投入形成疏水性密闭空间的中空容器内，然后，在该密闭的疏水性中空容器内高速搅拌使上述水性成分微小水滴化，使疏水性粉末均匀地吸附在该微小水滴表面成为微小粉末状物质。

此处所谓疏水性密闭空间是指，不仅用于搅拌混合材料的中空容器本身是疏水性的（例如聚四氟乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚邻苯二甲酸乙二醇酯等树脂等），而且搅拌混合材料接触的容器内壁也可以是疏水性面，另外，可以密闭到高速搅拌混合时内容物不向外飞散的程度。由于为这样的疏水性空间，搅拌混合疏水性粉末与水性成分时，可以防止由于水性成分引起容器内壁的润湿性提高而导致的脱水，提高搅拌混合力，可以充分地粉末化。

形成上述疏水性密闭空间的中空容器，在使内容物水性成分微小水滴化，使其表面均匀吸附疏水性粉末的条件下，内部空间内高速度下搅拌。该高速度搅拌，在例如线速度（或周速度）在100m/sec或以下，进一步优选在10~50m/sec下搅拌。水性成分微小水滴化，可以认为是通过高速搅拌在内部空间引起湍流，水性成分冲撞容器内壁等而飞溅，这样反复进行而被微小水滴化的，或者，通过水滴之间冲撞而被微小水滴化的。本发明，微小水滴化，优选在吸附了后述的疏水性粉末的状态下的平均直径（粒径）5mm左右或以下微小水滴化。由于疏水性粉末的吸附为以极薄的膜的状态被覆，在本发明中，微小水滴直径和微小粉末状物质的粒径可以看作大致相同，该粒径即是干式水的平均直径（粒径）。上述直径如果超过5mm，则向水滴表面定向的疏水性粉末的均匀定向难以进行，难以得到干式水。

另外,所谓“平均直径(粒径)为5mm或以下”,也包括在各个微小水滴在高速搅拌·混合时复合成为一个水滴的情况下,该复合水滴全部吸附了疏水性粉末状态的微小粉末状物质的直径为5mm或以下。在本发明,成为该复合水滴的情况下,该复合水滴作为一个微小水滴在其表面被疏水性粉末均匀地被覆。

高速搅拌中,与微小水滴化几乎同时,该微小化的无数水滴表面均匀地被覆地吸附着疏水性粉末。水滴表面不必与疏水性粉末完全接触,只要可以保持该水滴的形状,在部分表面可以存在空隙。通过该高速搅拌力,可以大量制备微小水滴表面均匀地被覆了疏水性粉末的干式水。另外,如果搅拌力过强,或搅拌时间过长,由于不能形成粉末状,因此优选在起上述作用范围内的搅拌力下进行搅拌混合。

作为在密闭的疏水性中空容器内使水性成分微小水滴化的高速搅拌的方法,可以列举例如,通过外力使直接强制地高速搅拌该内部空间的搅拌叶片构件,或者,容器本身摇动,旋转,振动等从而高速搅拌容器内部空间内的内容物的方法等。具体地,可以列举例如均化器(通过带刀片的轴高速旋转来搅拌),摇摆混合机(旋转摇动型混合机。没有粉碎叶片),带有粉碎机能的摇摆混合机(旋转摇动型混合机。有粉碎叶片),震荡机,V型混合机(通过V字型容器旋转来搅拌),气流搅拌型混合机,水平圆筒型混合机,二重圆锥形混合机,螺条型混合机,高速流动型混合机等。其中,优选使用带有粉碎机能的摇摆混合机,震荡机。使用这些混合机等时,可认为通过粉碎叶片或搅拌板等附属构件,在容器内引起湍流,内容物冲撞容器内壁或上述构件等而飞溅,此时,水性成分被微小水滴化。或者还可认为水滴之间冲撞而进一步被微小化。

因此例如仅通过内部空间没有粉碎叶片或搅拌板等附属构件的中空圆筒状的滚筒沿一个方向(正方向,逆方向)旋转的搅拌,由于不产生湍流,水性成分不冲撞圆筒内壁等而飞溅,不能微小水滴化,水性成分和疏水性粉末仅沿着中空圆筒内壁旋转,因此不包含在本发明方法中。

另外,除了使没有上述附属构件的中空圆筒状滚筒沿一个方向旋转,再结合使用使滚筒本身摇动的操作的情况,由于通过摇动,作为内容物的

水性成分冲撞滚筒上下内壁等而飞溅，由此可以水滴化，这种情况包含在本发明方法中。

另外，即使容器内部空间没有粉碎叶片或搅拌板等附属构件，使用如V型混合机那样，容器内壁之间至少有一个地方形成不连续的面的容器，或者内壁面具有凸凹部分形状的容器的情况等，即使使该容器沿一个方向旋转搅拌的情况下，内部空气或内容物碰撞该不连续面，水性成分冲撞内壁而飞溅，可以被微小水滴化，因此这种情况也包含在本发明方法中。

另外，具有粉碎叶片或搅拌板等附属构件的中空圆筒状滚筒，不使滚筒旋转，而驱动粉碎叶片，搅拌板等附属构件的情况，由于通过该构件的驱动，引起滚筒内部的湍流，内容物冲撞滚筒内壁，水性成分可以被微小水滴化，因此这种情况也包含在本发明方法中。

附带粉碎机能的摇摆混合机，优选使用具有形成疏水性密闭空间的中空圆筒状旋转滚筒，和在该旋转滚筒至少一端朝向上述疏水性密闭空间内的方向设置的粉碎叶片构件的混合机。而且，例如使用10~3000L容积的旋转滚筒的情况下，优选使旋转滚筒以周速度0.1~10m/s左右旋转，使粉碎叶片构件在与上述旋转滚筒逆旋转方向以周速度5~100m/s左右旋转的混合机。另外滚筒的摇动，摇动数优选为2~100spm左右。通过使用这样的附带粉碎机能的摇摆混合机，在中空圆筒内部可以有效地引起湍流，水性成分被微小水滴化，该微小水滴表面吸附疏水性粉末。另外，在旋转滚筒内壁，在轴方向上突出设置多个搅拌板等，该滚筒旋转时，如果设置成可将搅拌材料搅拌起来，在滚筒内可以更有效地产生湍流，因此优选。此时，粉碎叶片构件，以及搅拌板，可以使用疏水性构件，或者表面疏水化处理过的构件。作为该附带粉碎机能的摇摆混合机，优选使用例如RMD系列等市售的干式粉末体混合机（爱知电机社制）等，但不限于此。

震荡机，优选使用在形成疏水性密闭空间的中空圆筒状容器至少在上下左右中任何一个方向上可以振荡的机器。震荡机，通常在其外部安装密闭容器（中空圆筒状容器），震荡机的振荡可以直接传导至密闭容器。因此将疏水性粉末和水性成分投入疏水性的该密闭容器内，密闭容器10~500mL容积左右的情况下，使震荡机以振荡数100~600rpm左右在上下方

向或者左右方向振荡。通过这样的振荡，内部空气和材料一起碰撞上下内壁面，或者左右内壁面而产生湍流，水性成分微小水滴化，优选微小水滴化成平均粒径 5mm 或以下的程度，该水滴表面吸附疏水性粉末。此时，密闭容器可使用由疏水性树脂（例如聚四氟乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚邻苯二甲酸乙二醇酯等）制造的容器，或者至少内壁面是疏水性面的容器。作为该振荡机，优选使用例如 AW 系列，AS 系列等市售的万能振荡机（井内盛荣堂制）等，但不限于此。

附带粉碎机能的摇摆混合机和振荡机，在干式水的制备中，由于如果上述搅拌力过强不能形成粉末状，因此通过进行适宜地可进行微小水滴化程度的搅拌，可以得到均匀被覆的良好的粉末状制剂。

另外，在干式水的制备方法中，由于制备时必须要有高速搅拌的空间，而疏水性粉末一般体积大，相对于制备容器的容积（L）优选使用原料的重量（kg）为 5~50% 左右。例如，10L 容积的容器原料重量优选为 0.5~5kg 左右。

过去，该附带粉碎机能的摇摆混合机等搅拌混合机，通常，旋转滚筒是由 SUS 等金属制成的，不形成疏水性空间，用于凝集粉或吸湿粉末体的粉碎混合，或不同粉末体间的混合，但在混合·搅拌疏水性粉末和水性成分这样的相互不溶性质的内容物，以制备在微小水滴表面均匀被覆疏水性粉末的干式水中未曾使用。

另外，本发明的制备方法中，疏水性粉末体与水性成分的搅拌混合比，根据使用的疏水性粉末，水性成分，制造规模等不能一概而论，但优选疏水性粉末（疏水化硅酸酐等）：水性成分 = 0.1:99.9~20:80 左右，更优选为 0.1:99.9~7:93。疏水性粉末如果过少，就不能被覆水性成分表面而进行粉末化，存在得不到期望的粉末形态的危险。另一方面，疏水性粉末如果过多，虽然可以被覆大量的水性成分表面而形成粉末形态，但使用时即使涂擦也难以液化，功能上不优选。另外，配合金属薄片剂，珠光剂时，相对于 100 重量份全部疏水性粉末优选配合 2~50 重量份左右，更优选为 5~20 重量份。

将干式水适用于粉末状水性绘画颜料的情况，具有如下优点。例如使

用色素作为水性成分，通过将其用疏水性粉末均匀被覆，仅用笔等将该粉末形态的绘画颜料涂擦在墙壁，纸等，就可以简便地涂色等。

本发明首次采用了所谓将疏水性粉末与水性成分在疏水性密闭空间内高速搅拌混合，将水性成分微小水滴化，该微小水滴表面均匀地被覆疏水性粉末这一本领域完全没有想到的技术方法，与过去相比显然可以大量且简便地制造干式水。

另外使用通过该方法得到的干式水，可以提供例如制品的长期保存稳定性优异，而且，向现有的化妆品中配合困难的在水存在下不稳定的成分在组合物中可以长时间保持稳定的粉末状化妆品，或仅用刷子或笔等将其直接涂擦在纸面上墙面上就可以简便且方便地使用的粉末状绘画颜料等。

实施例

下面，基于实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于下列实施例。另外，配合量全部用重量%表示。

在实施例之前，说明本发明使用的试验方法和评价方法。

制剂化评价

在按照下表中所示处方制备实施例制品的情况下，根据下列标准从外观评价是否制剂为粉末状。

评价

O: 制剂化为粉末状

△ : 成为干酪状的制剂

x: 粉末相与水相分离成两层制剂化不完全

药剂（水存在下不稳定成分）稳定性试验

对于下表所示处方的实施例制品，在 40℃保存（1 个月，3 个月及 6 个月）后通过高效液相色谱（HPLC）测定药剂成分的残存量，由此研究残存率。

制品的长期保存稳定性试验

对于将下表所示处方的实施例制品在 0℃，室温，40℃，曝光条件下（日光照射）保存 6 个月的样品按照下列标准评价。

评价

- ：化妆品没有变化
- ：容器中吸附很多粉末或水滴
- △：发生若干脱水
- x：脱水显著且制剂发生破坏

实施例 1

按下表 1 所示组成制备粉末状化妆品。通过上述试验方法评价制剂化。结果示于表 1，另外，表 1 中，二甲基硅酮油处理的硅酸酐(*)，使用“**エアロジル R-812S**”(日本**エアロジル(株)**社制；表面积 220m²/g)。

表 1

配合成分		实施例 1
(1) 二甲基硅酮油处理的硅酸酐(*)		5.00
(2)依地酸盐		0.20
(3)1,3 - 丁二醇		20.00
(4)防腐剂		适量
(5)凝血酸		1.00
(6)(纯净水)		残量
制剂化	高速搅拌时间 10 分钟	×
	20 分钟	×
	30 分钟	○
	60 分钟	○
	90 分钟	○

制法

通过常规方法将成分(2)~(6)混合配制化妆水(水性成分)后，将该化妆水(水性成分)与成分(1)投入疏水性容器(容积 0.2L)中，将其用手振动混合。然后，将该容器放置在荡筛器(井内盛荣堂制)，以振荡速度 350rpm 运转，使其沿上下方向高速搅拌，基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状化妆品是否制剂化。

从表 1 的结果可知，实施例 1 的粉末状化妆品，高速搅拌 30 分钟就可

以制剂化。另外，所得粉末状化妆品，是直径为 0.3mm 左右的无数微小粉末状物质的集合体（干式水）。

实施例 2

按下表 2 所示组成制备粉末状化妆品。通过上述试验方法评价制剂化。结果示于表 2，另外，表 2 中，二甲基硅酮油处理的硅酸酐（*），使用“アエロジル RY-200S”（日本アエロジル（株）社制；表面积 $80\text{m}^2/\text{g}$ ），另外硅酮系化合物（**）使用“硅酮粉末-E506-W”（东丽・ダウコーニング・シリコン（株）制）。

表 2

配合成分		实施例 2
(1) 二甲基硅酮油处理的硅酸酐 (*)		4.00
(2) 硅酮系化合物 (**)		5.00
(3) 依地酸盐		0.10
(4) 柠檬酸		0.08
(5) 柠檬酸钠		0.12
(6) 1,3-丁二醇		10.00
(7) 甘油		10.00
(8) 防腐剂		适量
(9) 黄原胶		0.05
(10) L-抗坏血酸-2-葡萄糖苷		2.00
(11) 苛性碱		0.40
(12) 纯净水		残量
制剂化	高速搅拌时间 3 分钟	×
	5 分钟	○
	10 分钟	○
	15 分钟	○
	20 分钟	△

制法

通过常规方法将成分 (2) ~ (11) 混合配制化妆水（水性成分）后，

将该化妆水（水性成分）与成分（1）投入附带粉碎机能的摇摆混合机（爱知电机制）的滚筒（容量 10L）内，然后，使附带粉碎机能的摇摆混合机的该滚筒以周速度 0.5m/s 旋转，将其摇动，进一步驱动粉碎叶片，将滚筒内高速搅拌，基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状化妆品是否制剂化。

从表 2 的结果可知，实施例 2 的粉末状化妆品，高速搅拌 5~15 分钟就可以制剂化。另外，所得粉末状化妆品，是直径为 0.2mm 左右的无数微小粉末状物质的集合体（干式水）。

实施例 3

按下表 3 所示组成制备粉末状化妆品。通过上述试验方法评价制剂化。结果示于表 3，另外，表 3 中，二甲基硅酮油处理的硅酸酐（*），使用“アエロシル R202”（日本アエロシル（株）社制；表面积 100m²/g）。

表 3

配合成分		实施例 3
(1) 二甲基硅酮油处理的硅酸酐（*）		6.00
(2)依地酸盐		0.05
(3)柠檬酸		0.02
(4)柠檬酸钠		0.12
(5)1,3 - 丁二醇		15.00
(6)聚乙二醇 400		5.00
(7)防腐剂		适量
(8)熊果苷		5.00
(9)纯净水		残量
制剂化	高速搅拌时间 5 分钟	×
	20 分钟	○
	30 分钟	○
	60 分钟	○
	90 分钟	△

制法

通过常规方法将成分(2)~(9)混合配制化妆水(水性成分)后,将该化妆水(水性成分)与成分(1)投入摇摆混合机(没有粉碎机能。爱知电机制)的滚筒(容量10L)内,然后,使摇摆混合机的该滚筒以周速度0.6m/s旋转,并且使其摇动,将滚筒内高速搅拌,基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状化妆品是否制剂化。

从表3的结果可知,实施例3的粉末状化妆品,高速搅拌20~60分钟就可以制剂化。另外,所得粉末状化妆品,是直径为0.2mm左右的无数微小粉末状物质的集合体(干式水)。

实施例4

按下表4所示组成制备粉末状化妆品。通过上述试验方法评价制剂化。结果示于表4,另外,表4中,二甲基硅酮油处理的硅酸酐(*),使用“アエロジル RY-200S”(日本アエロジル(株)社制;表面积 $80\text{m}^2/\text{g}$)。

表4

配合成分		实施例4
(1) 二甲基硅酮油处理的硅酸酐(*)		10.00
(2) 依地酸盐		0.10
(3) 柠檬酸		0.05
(4) 柠檬酸钠		0.15
(5) 1,3-丁二醇		10.00
(6) 甘油		3.00
(7) 防腐剂		适量
(8) 黄原胶		0.01
(9) 泛乙醚		0.05
(10) 苛性碱		0.38
(11) 纯净水		残量
制剂化	高速搅拌时间 10 分钟	×
	25 分钟	○
	40 分钟	○
	60 分钟	○
	90 分钟	△

制法

通过常规方法将成分（2）～（11）混合配制化妆水（水性成分）后，将该化妆水（水性成分）与成分（1）投入 V 型混合机（入江制作所制）的 V 字滚筒（容量 3L）内使其混合，然后，将 V 字滚筒以旋转速度 30rpm 运转，基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状化妆品是否制剂化。

从表 4 的结果可知，实施例 4 的粉末状化妆品，高速搅拌 25～60 分钟就可以制剂化。另外，所得粉末状化妆品，是直径为 0.3mm 左右的无数微小粉末状物质的集合体（干式水）。

实施例 5

按下表 5 所示组成，制备作为疏水性粉末配合了金属薄片剂的粉末状化妆品。通过上述试验方法评价制剂化。结果示于表 5，另外，表 5 中，二甲基硅酮油处理的硅酸酐（*），使用“**アエロジル R202**”（日本**アエロジル**（株）社制；表面积 100m²/g），硅酸酐（**）使用**シルデックス L-51**（旭硝子（株）制）。

表 5

配合成分		实施例 5
(1) 二甲基硅酮油处理的硅酸酐 (*)		5.00
(2) 硅酸酐 (**)		7.00
(3) 云母		适量
(4) 一缩二丙二醇		10.00
(5) 离子交换水		残量
(6) 甘油		5.00
(7) 依地酸盐		0.01
(8) 柠檬酸		适量
(9) 柠檬酸钠		适量
制剂化	高速搅拌时间 10 分钟	×
	25 分钟	○
	40 分钟	○
	60 分钟	○
	90 分钟	△

制法

通过常规方法将成分（4）～（9）混合配制化妆水（水性成分）后，将该化妆水（水性成分）与成分（1）～（3）投入附带粉碎机能的摇摆混合机（爱知电机（株）制）的密封容器（容量 60L）内，然后，使该密封容器以周速度 0.6m/s 旋转，并且使其摇动，驱动粉碎叶片，在容器内高速搅拌，基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状化妆品是否制剂化。

从表 5 的结果可知，实施例 5 的粉末状化妆品，高速搅拌 20～60 分钟就可以制剂化。另外，所得粉末状化妆品，是直径为 0.2mm 左右的无数微小粉末状物质的集合体（干式水）。

将该粉末化妆品通过配合到例如爽身粉中，可以得到娇嫩，湿润感优异的爽身粉。另外，通过配合在水相中，看不到现有的经过一段时间后金属薄片剂沉淀，分离等现象，得到具有均匀分散优异的水相的水性化妆品。

制品的长期保存稳定性

对于实施例 5 配制的本发明粉末状化妆品，通过上述长期保存稳定性试验方法评价制品的长期保存稳定性。结果示于表 6。

表 6

	实施例 5
0℃保存	○
室温保存	●
40℃保存	○
暴光条件下保存	○

从表 6 的结果可以看出，实施例 5 的粉末状化妆品，在各保存条件下经过 6 个月后制剂的形态几乎没有变化，经时的制品保存稳定性是没有问题的。

药剂（水存在下不稳定成分）的稳定性

对于实施例 1 和 2 配制的本发明粉末状化妆品，通过上述制剂（水存在下不稳定成分）的稳定性试验方法，评价水存在下不稳定成分的稳定性。结果示于表 7。

表 7

	制剂中水存在下不稳定成分*的残存率(重量%)		
	1 个月	3 个月	6 个月
实施例 1	100	98	98
实施例 2	100	99	99

*: 实施例 1 = 凝血酸

实施例 2 = L-抗坏血酸-2-葡糖苷

从表 7 的结果可以看出, 实施例 1 和 2 的粉末状化妆品的任何一个, 即使在 40℃ 经过 6 个月后不稳定有效成分几乎全部残存, 经时的药剂稳定性没有问题。

制品的长期保存稳定性

对于实施例 1 和 2 配制的本发明粉末状化妆品, 通过上述长期保存稳定性试验方法, 评价制品的长期保存稳定性。结果示于表 8。

表 8

	实施例 1	实施例 2
0℃ 保存	○	○
室温保存	●	●
40℃ 保存	○	○
暴光条件下	○	○

从表 8 的结果可以看出, 实施例 1 和 2 的粉末状化妆品中的任何一个, 在各保存条件下经过 6 个月后制剂的形态也几乎不变, 经时的制品保存稳定性没有问题。

实施例 6

按下表 9 所示组成制备粉末状水性绘画颜料。通过上述试验方法评价实施例 6 的制剂化。结果示于表 9, 另外, 表 9 中, 二甲基甲硅烷基化处理的硅酸酐(*), 使用“アエロジル R-972”(日本アエロジル(株)社制; 表面积 110m²/g)。

表 9

配合成分		实施例 6
(1) 二甲基甲硅烷基化处理的硅酸酐(*)		10.00
(2) 色素		适量
(3) 水		残量
制剂化	高速搅拌时间 10 分钟	×
	25 分钟	×
	40 分钟	○
	60 分钟	○
	90 分钟	○

制法

将成分 (2) 和 (3) 混合配制水性绘画颜料后, 将其水溶液与成分 (1) 投入疏水性容器 (容积 0.2L) 中, 将其用手振动混合。然后, 将该容器放置在荡筛器内 (井内盛荣堂制), 以振荡速度 300rpm 运转, 使其沿上下方向高速搅拌, 基于上述评价法通过目视判定经过一定时间后粉末状水性绘画颜料是否制剂化。

从表 9 的结果可知, 实施例 6 的粉末状水性绘画颜料, 高速搅拌 40 分钟就可以制剂化。另外, 所得粉末状水性绘画颜料, 是直径为 0.2mm 左右的无数微小粉末状物质的集合体 (干式水)。

工业上的可利用性

如上所详细描述, 根据本发明, 可大量且简便地制备过去大量生产困难的干式水。根据本发明, 可大量制造制品的长期保存稳定性优异, 而且, 向现有化妆品中配合困难的在水存在下不稳定的成分在组合物中可以稳定地保持很长时间的粉末状化妆品。另外, 本发明也可适用于粉末状绘画颜料并可以期待其的大量制备。