

(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2018-83759

(P2018-83759A)

(43) 公開日 平成30年5月31日(2018.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/25 (2006.01)	A 6 1 K 8/25	4 C 0 8 3
A 6 1 Q 1/02 (2006.01)	A 6 1 Q 1/02	
A 6 1 Q 17/04 (2006.01)	A 6 1 Q 17/04	
A 6 1 Q 19/00 (2006.01)	A 6 1 Q 19/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-218064 (P2015-218064)	(71) 出願人	000000044
(22) 出願日	平成27年11月6日 (2015.11.6)		旭硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-60674 (P2015-60674)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(32) 優先日	平成27年3月24日 (2015.3.24)	(71) 出願人	390005728
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		A G Cエスアイテック株式会社
			福岡県北九州市若松区北湊町13番1号
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化粧料

(57) 【要約】

【課題】遮蔽性が高く、光の乱反射作用によって、シワを目立たなくする化粧料を提供する。

【解決手段】平均粒子径が0.1 μm以上30 μm以下であり、外殻の厚さが5 nm以上500 nm以下である中空シリカ粒子を含む、化粧料である。この空シリカ粒子のカーボン含有率が3質量%以上であることが好ましい。また、トリメチルシロキシケイ酸中に20質量%の中空シリカ粒子を含む組成物を用いて厚さ30 μmの塗膜を作製した場合に、中空シリカ粒子を含まない塗膜に対して、塗膜のヘイズ値が50%以上であり、全光線透過率が90%以下であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、外殻の厚さが $5\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である中空シリカ粒子を含む、化粧料。

【請求項 2】

前記中空シリカ粒子のカーボン含有率が 3 質量% 以上である、請求項 1 に記載の化粧料。

【請求項 3】

トリメチルシロキシケイ酸中に 20 質量% の前記中空シリカ粒子を含む組成物を用いて厚さ $30\ \mu\text{m}$ の塗膜を作製した場合に、前記中空シリカ粒子を含まない塗膜に対して、前記塗膜のヘイズ値が 50 % 以上であり、全光線透過率が 90 % 以下である、請求項 1 または 2 に記載の化粧料。

10

【請求項 4】

前記中空シリカ粒子の強度が $3\ \text{MPa}$ 以上である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【請求項 5】

前記中空シリカ粒子が球状である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

【請求項 6】

$25\ ^\circ\text{C}$ において、前記中空シリカ粒子をエタノールに添加した場合に、中空シリカの沈殿量が投入量の 70 質量% 以上であり、前記中空シリカ粒子をデカメチルシクロペンタシロキサンに添加した場合に、中空シリカの沈殿量が投入量の 30 質量% 以下である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の化粧料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧料、詳しくは中空シリカ粒子を含む化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧料に配合する添加剤として、シリカは一般的に使用される物質の一つであり、形状、細孔物性などの特性の異なる種々のシリカが、その使用目的に応じて配合されている。

30

化粧料に配合されるシリカ粉末としては、不定形シリカ、球状シリカ、中実シリカ、多孔質シリカ、中空シリカ等の各種例が知られている。

【0003】

中空シリカ粒子は、外殻がシリカで、内核が空洞で空気層を有する。中空シリカ粒子が化粧料として皮膚に塗布されることで、光の乱反射作用によって、皮膚のしわや毛穴を目立たなくすることができる。また、粒子の見た目上の密度が小さいことから、皮膚に塗布時の感触を軽くするという特徴を持たせることもできる。

【0004】

特許文献 1 には、二次粒子への凝集が少なく分散性が高いシリカ殻からなるナノ中空粒子及びその製造方法の提供が提案される。

40

特許文献 1 では、外径が $30\sim 300\ \text{nm}$ であり、シリカ殻の厚さが $1\sim 5\ \text{nm}$ 、厚くても $5\sim 30\ \text{nm}$ であるナノ中空粒子が開示されている（段落 0063）。

【0005】

特許文献 2 には、平均凝集粒子径が $60\sim 400\ \text{nm}$ であり、平均 1 次粒子径が $5\sim 50\ \text{nm}$ である中空状 SiO_2 を配合した塗料組成物が提案される。特許文献 3 には、外殻が SiO_2 であるコアシェル型微粒子からコアを除去することによって、中空状 SiO_2 を製造することが提案される。

【0006】

特許文献 3 には、化粧品処方において、特定の狭い粒度分布を有し、平均粒子径が 20

50

0～700 nmの中空粒子であって、低い透過性を示し、高い被覆率に加えてより自然な外観である中空粒子が提案される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】再表2012-121130号公報

【特許文献2】特許第4883383号公報

【特許文献3】特表2009-504632号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

人肌の表面は色彩を有しており、またその構造は単純な平面ではなく、多数の平均的な深さが約10 μmの溝をもった特異的な構造及び性質を有しており、この肌目の粗さはきれいなメイクアップ効果を演出することの妨げとなっている。特に、年齢を重ねることにより、その表面に存在する溝は深くなり、光に対して影をつくり、しわや毛穴を目立ちやすくする。したがって、このような人肌の表面を改善することができる化粧料の開発が求められている。

【0009】

特許文献1及び2では、中空シリカ粒子の製造方法が開示されているが、化粧料用途として、中空シリカ粒子の形状等の物性が遮蔽性や光の乱反射作用にどのように影響するかについては検討されていない。

20

また、特許文献1～3では、いずれもシリカの粒子径が小さいため、粉体としての取り扱いが難しく、化粧料に配合しにくいという問題がある。

大粒径の中空シリカ粒子では、光の乱反射の作用を得るために、外殻のシリカの厚さや、水や皮脂への耐性、化粧料の溶媒への親和性が重要になる。

本発明の目的は、遮蔽性が高く、光の乱反射作用によって、シワを目立たなくする化粧料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一側面としては、平均粒子径が0.1 μm以上30 μm以下であり、外殻の厚さが5 nm以上500 nm以下である中空シリカ粒子を含む、化粧料である。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、遮蔽性が高く、光の乱反射作用によって、シワを目立たなくする化粧料を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明に係る一実施形態について説明するが、以下の説明における例示によって本発明は限定されない。

本発明の一実施形態による化粧料としては、平均粒子径が0.1 μm以上30 μm以下であり、外殻の厚さが5 nm以上500 nm以下である中空シリカ粒子を含むことを特徴とする。

40

本実施形態によれば、遮蔽性が高く、光の乱反射作用によって、シワを目立たなくする化粧料を提供することができる。

【0013】

本実施形態によれば、中空シリカ粒子の平均粒子径が上記範囲であることで、皮膚のシワ部分を覆うように中空シリカ粒子が塗布されて、シワ等の凹凸形状を目立たなくすることができる。

本実施形態によれば、中空シリカ粒子の外殻の厚さが上記範囲であることで、中空シリカの中空部の空気層と、外殻のシリカ層との間で光が乱反射して、シワをより目立たなく

50

することができる。

シリカ粒子が中実であったり、中空シリカ粒子の内部に液体が浸入したりすると、シリカ粒子が光を反射しにくくなる。

また、大粒径の中空シリカ粒子を用いる場合に、中空シリカ粒子の外殻の厚さが上記範囲であることで、中空シリカ粒子の強度を高めるとともに、内核の空気層を適正に維持し軽い感触を付与することができる。

【0014】

＜中空シリカ粒子＞

中空シリカ粒子の形状としては、中空状粒子であれば特に限定されず、球状、立方体状、ラグビーボール状、棒状、紡錘形状、柱状、チューブ状、シート状等、またはこれらの組み合わせとすることができる。中空シリカ粒子は、化粧品としての肌触りの観点から、全体的に真球体及び楕円体を含めた球状とすることが好ましい。また、中空粒子であることで、軽い感触を付与することができる。

【0015】

中空シリカ粒子は、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。

中空シリカ粒子の平均粒子径が上記範囲であることで、化粧料を皮膚に塗布する場合に、皮膚のシワを覆うように中空シリカ粒子を塗布することができる。また、中空シリカ粒子を粉体として取り扱いしやすくなる。

中空シリカ粒子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満で小さい場合は、粉体として非常に取り扱いづらい。また、中空シリカ粒子が皮膚のシワの深くまで入り込んで、中空シリカ粒子の光の乱反射の作用を十分に得ることができないことがある。また、中空シリカ粒子の平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であることで、皮膚のシワ等の凹凸部分に粒子が嵌って、塗布後に剥がれ落ちることを防止することができる。

【0016】

中空シリカ粒子の平均粒子径は、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。

中空シリカ粒子の平均粒子径は、より好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。

ここで、中空シリカ粒子の平均粒子径は、レーザー式光散乱法による測定方法での体積換算の平均粒子径である。

【0017】

中空シリカ粒子は、外殻の厚さが 5nm 以上 500nm 以下である。

中空シリカ粒子の外殻の厚さが上記範囲であることで、皮膚の表面上で、中空シリカ粒子の中空部が空気層を保持して、外殻のシリカ層が外光に対して乱反射し、シワ等の凹凸形状を目立たなくすることができる。

また、中空シリカ粒子の外殻の厚さが 5nm 以上であることで、中空シリカ粒子の粒子強度を十分に得て、化粧料の使用中和、化粧料の製造工程での混合において、中空シリカ粒子が割れることを防止して、化粧料の感触が低下することを防ぐことができる。

一方で、中空シリカ粒子の外殻の厚さが 500nm 以下であることで、中空部の大きさを適正にして、空気層による乱反射の作用を十分に得ることができる。

また、中空シリカ粒子の外殻の厚さが 500nm 以下であることで、粒子の見かけ上の密度を小さくし、化粧料を塗布する際の感触のよさを付与することができる。

【0018】

中空シリカ粒子の外殻の厚さは、より好ましくは 10nm 以上であり、より好ましくは 50nm 以上であり、さらに好ましくは 70nm 以上である。

中空シリカ粒子の外殻の厚さは、より好ましくは、 400nm 以下であり、さらに好ましくは 300nm 以下である。

中空シリカ粒子の外殻の厚さの測定方法としては、試料粒子の断面を得て走査型電子顕微鏡を用いて測定する方法がある。試料粒子の断面を得る方法としては、例えば、クロスセクションポリッシャを用いる方法や、粒子を圧壊させる方法等を用いることができる。

中空シリカ粒子の外殻の厚さは、レーザー式光散乱法で測定した平均粒子径の50～150%に相当する大きさの粒子を任意に5個計測したものの平均値とする。

【0019】

中空状シリカ粒子の外殻の厚さは、上記した平均粒子径に対して0.5～20%であることが好ましく、より好ましくは1～15%であり、さらに好ましくは2～10%である。

この範囲で、中空シリカ粒子の光学特性、保存安定性、良好な感触とともに強度を十分に得ることができる。

【0020】

中空シリカ粒子は、カーボン含有率が、中空シリカ粒子全量に対して3質量%以上であることが好ましい。

中空シリカ粒子に有機成分が含まれることで、中空シリカ粒子が水分をはじきやすくなる。そして、中空シリカ粒子の外殻の微細な穴から中空部へ水分が浸入することを防ぐことができる。これによって、皮膚の表面で、中空シリカ粒子の中空部に水分が浸入して光散乱性能が低下することを防止することができる。

同様に、中空シリカ粒子に有機成分が含まれることで、化粧品に含まれる液状成分、及び皮脂等が中空シリカ粒子の中空部への浸入することを防止して、より高い光散乱性能を得ることができる。

中空シリカ粒子の有機成分の量はカーボン含有率として測定することができる。カーボン含有率は、中空シリカ粒子全量に対して5質量%以上であることがより好ましく、さらに8質量%以上であることが好ましい。

【0021】

一方、中空シリカ粒子中のカーボン成分量が過剰になると、中空シリカ粒子の外殻の強度が低下し、化粧品を使用する際に中空シリカ粒子が割れることがある。また、化粧料の作製工程において、中空シリカ粒子を混合する際に、中空シリカ粒子が割れることがある。

中空シリカ粒子のカーボン含有率は、中空シリカ粒子全量に対して25質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下である。

【0022】

中空シリカ粒子のカーボン含有率の測定方法としては、少量の試料を1000℃に加熱した炉で燃焼させ、生成した二酸化炭素の量を質量分析しカーボン量を測定する方法がある。質量分析装置には、パーキンエルマー社「2400II、CHN計」を用いることができる。

【0023】

中空シリカ粒子は、トリメチルシロキシケイ酸中に20質量%の中空シリカ粒子を含む組成物を用いて厚さ30μmの塗膜を作製した場合に、中空シリカ粒子を含まない塗膜に対して、塗膜のヘイズ値が50%以上であり、全光線透過率が90%以下であることが好ましい。

詳しくは、トリメチルシロキシケイ酸中に20質量%の中空シリカ粒子を含む組成物を用いて、透明な基材に塗膜の厚さが30μmになるように組成物を塗布して、乾燥して、厚さ30μmの塗膜を形成する。透明な基材としては、PETフィルム等を用いることができる。

また、トリメチルシロキシケイ酸のみで中空シリカ粒子を含まない組成物を用いて、同様にして、基準塗膜を形成する。

この塗膜について、JIS K7105に準拠した方法によってヘイズ値及び全光線透過率を測定することができる。塗膜のヘイズ値及び全光線透過率は、基準塗膜100%に対する相対値で表す。

【0024】

このヘイズ値が50%以上であり、かつ、この全光線透過率が90%以下であることで

10

20

30

40

50

、皮脂や、化粧品中の油分が中空シリカ粒子の中空部に浸入することを防止して、化粧料を皮膚に塗布後、長時間にわたり高い光乱反射作用を維持することができる。

本実施形態による中空シリカ粒子では、平均粒子径、外殻の厚さ、カーボン含有率、粒子形状等を適宜調整することで、ヘイズ値及び全光線透過率を上記範囲とすることができる。

【0025】

このヘイズ値は、光拡散性の観点から、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。ヘイズの値が原理上の上限である100%に近い方が、直線透過光を遮る能力が高く、しわやしみをばかすという目的で好ましい。

この全光線透過率は、遮蔽性の観点から、90%以下であることが好ましく、85%以下であることがより好ましい。

この全光線透過率の下限値としては、化粧品塗布時の外観の観点から、30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。

【0026】

中空シリカ粒子の強度は、3MPa以上であることが好ましい。

中空シリカ粒子の強度が十分でないと、化粧料を使用中、または化粧料の製造工程で、中空シリカ粒子が割れて、光学特性が得られなくなる可能性がある。また、割れた粒子が粒子状ではなくなるために感触が悪化することがある。

中空シリカ粒子の強度は、より好ましくは5MPa以上であり、さらに好ましくは10MPa以上である。中空シリカ粒子の強度は高いほど好ましく、上限値に制限は無いが、例えば100MPa以下が例示できる。

微小粒子状シリカゲル等の機械的強度に関しては、例えば、球形粒子の場合の機械的強度の一般式として、次の平松らの式が知られている（平松ら：日本鉱業会誌，81，10，24（1965））。

$$S_p = 2.8 \times S_c / (\pi \times d \times d)$$

上記式において、 S_p (MPa)：パウダー強度、 S_c (N)：圧縮強度、 d (mm)：粒子径である。

本実施形態による中空シリカ粒子の機械的強度は、上記式にしたがって、株式会社島津製作所製、微小圧縮試験機「MCTM-500型」によって測定することができる。詳しくは、粒子径 d の粒子に一定速度で負荷をかけていくと、負荷の変化が急激に増加する点で試料粒子が圧裂したことが示され、この点の負荷を圧縮強度 S_c として、粒子強度 S_p を求めることができる。このようにして粒子径 d_1 ， d_2 ， $\dots$ ， d_n についてそれぞれ測定を行い、平均値を求める。本実施形態では、30個の粒子の平均値から、粒子強度を求める。粒子強度の測定において、粒子径 d は、光学顕微鏡で測定した値を用いる。

【0027】

中空シリカ粒子は、25℃で、エタノールに沈降することが好ましい。

このように中空シリカ粒子がエタノールに沈降することによって、中空シリカ粒子の外殻のシリカがエタノールを透過することを確認することができる。

中空シリカ粒子がエタノールに沈降しない場合は、エタノール中でも中空シリカ粒子の中空部が空気層のままの状態であり、中空シリカ粒子の外殻のシリカが緻密であるといえる。このような状態では、分散液タイプの化粧品において、中空シリカ粒子の比重が小さくて溶媒に分散または沈降しにくく、各成分に中空シリカ粒子を均一に分散することが難しくなる。

エタノールが中空シリカ粒子に透過することで、粒子の見かけ密度を溶媒の密度に近づけることができるため、エタノール等の低分子量有機溶媒に中空シリカ粒子を分散させやすくなる。

また、エタノール等の低分子量有機溶媒は、化粧品を皮膚に塗布後に、空気中に蒸発するため、中空シリカ粒子は、皮膚表面で、中空部が空洞になって、優れた光学特性を得ることができる。

【0028】

ここで、中空シリカ粒子が上記条件でエタノールに沈降するとは、25℃において、液面から底面までが深さ3cmのエタノールの上部から中空シリカ粒子を大気圧下にて添加し、攪拌せずに1時間静置した場合に、投入量の70質量%以上の中空シリカ粒子が容器底面に沈殿していることを、目視で確認できる状態である。

【0029】

中空シリカ粒子は、25℃で、デカメチルシクロペンタシロキサンに沈降しないことが好ましい。

このように中空シリカ粒子がデカメチルシクロペンタシロキサンに沈降しないことによって、中空シリカ粒子の外殻のシリカがデカメチルシクロペンタシロキサンを透過しないことを確認することができる。

デカメチルシクロペンタシロキサンは皮脂を模擬したものである。デカメチルシクロペンタシロキサンがシリカに透過しないことで、中空シリカ粒子を皮膚に塗布した場合に、中空シリカ粒子の中空部に皮脂が浸透しないことを確認することができる。

中空シリカ粒子の中空部に皮脂が浸透すると、中空粒子としての光の乱反射作用が低下することがある。そのため、中空シリカ粒子は、デカメチルシクロペンタシロキサンを透過しないで、皮脂の浸透を防ぐことが好ましい。

【0030】

ここで、中空シリカ粒子が上記条件でデカメチルシクロペンタシロキサンに沈降しないことは、25℃において、液面から底面までが深さ3cmのデカメチルシクロペンタシロキサンの上部から中空シリカ粒子を添加し、攪拌せずに24時間静置した場合に、中空シリカ粒子が容器底面に沈殿した量が投入した量の30質量%以下であることを、目視で確認できる状態である。このとき、沈殿していない粒子は液に分散していてもよいし、浮遊していてもよい。

【0031】

中空シリカ粒子は、25℃で、水に沈降しないことが好ましい。

このように中空シリカ粒子が水に沈降しないことによって、中空シリカ粒子の外殻のシリカが水を透過しないことを確認することができる。

中空シリカ粒子の中空部に汗等として水分が浸透すると、中空粒子としての光の乱反射作用が低下することがある。そのため、中空シリカ粒子は、水分の浸透を防ぐことが好ましい。

【0032】

ここで、中空シリカ粒子が上記条件で水に沈降しないことは、25℃において、液面から底面までが深さ3cmの水の上部から中空シリカ粒子を添加し、攪拌せずに24時間静置した場合に、中空シリカ粒子が容器底面に沈殿した量が投入した量の30質量%以下であることを、目視で確認できる状態である。

沈殿しない状態は、分散液が白濁している状態、または、分散液に粒子が浮遊している状態である。

【0033】

中空シリカ粒子は、上記した条件において、エタノールに沈降するとともに、デカメチルシクロペンタシロキサンに沈降しないことが好ましい。

これによって、化粧料の保存の際に、中空シリカ粒子がエタノール等の揮発性の溶媒に沈降している状態になることで容器を軽く振り混ぜることで均一な組成の化粧料を取り出すことが可能となる。化粧料を皮膚に塗布した後は、中空シリカ粒子にエタノール等は蒸発するが、その後に、皮脂が中空シリカ粒子の中空部に浸入することを防止して、光学特性の低下を防ぐことができる。

さらに中空シリカ粒子がエタノールに沈降するとともに、デカメチルシクロペンタシロキサン及び水に沈降しないことで、汗等の水分によって光学特性が低下することをさらに防ぐことができる。

【0034】

<中空シリカ粒子の製造方法>

10

20

30

40

50

次に、中空シリカ粒子の製造方法の一例について説明する。

本実施形態による中空シリカ粒子は、例えば、内核がコア粒子であり外殻が SiO_2 であるコアシェル型粒子を作製し、このコアシェル型粒子からコア粒子を除去することによって製造することができる。なお、本実施形態による中空シリカ粒子は、この製造方法によって製造されたものに限定されない。

【0035】

(コア粒子)

コア粒子としては、熱、酸、または光によって溶解、分解または昇華し、外殻のシリカを残して除去されるものを好ましく用いることができる。

コア粒子としては、例えば、界面活性剤ミセル、水溶性有機重合体、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の熱分解性有機重合体粒子；アルミン酸ナトリウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛等の酸溶解性無機粒子；硫化亜鉛、硫化カドミウム等の金属カルコゲナイド半導体、酸化亜鉛等の光溶解性無機粒子等より選ばれる1種または2種以上の混合物を用いることができる。

【0036】

コア粒子の粒子形状は、中空シリカ粒子の最終的な形状に影響するため、目的とする中空シリカ粒子の粒子形状に応じて決定することが好ましい。コア粒子の粒子形状としては、例えば、球状、立方体状、ラグビーボール状、紡錘形状、棒状、無定型、円柱状、針状、扁平状、鱗片状、葉状、チューブ状、シート状等、またはこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0037】

コア粒子の平均粒子径、及び粒度分布は、目標とする中空シリカ粒子とほぼ同等であることが好ましい。

【0038】

コア粒子は分散体として用いることが好ましい。

コア粒子を分散媒体に分散させるには、種々の方法を採用することができ、例えば、溶媒中で合成する方法、コア粒子粉末に、後記するような分散媒体及び分散剤を加えてボールミル、サンドミル、ホモミキサー、ペイントシェーカー等の分散機で解膠する方法等が挙げられる。

コア粒子分散液の固形分濃度は、50質量%以下の範囲であることが好ましい。固形分濃度が50質量%を超えると分散液の安定性が低下するため好ましくない。

【0039】

(シリカ前駆物質)

中空シリカ粒子を得るためには、まず初めに、外殻がシリカであるコアシェル型粒子を製造する。

【0040】

具体的には、コア粒子またはコア粒子の原料とシリカの前駆物質とを反応させることによって、または、コア粒子の存在下にシリカの前駆物質を分解反応させることによって、コア粒子の表面にシリカの外殻を析出、形成することによって、コアシェル型粒子を得ることができる。このようにして、コアシェル型粒子を製造する方法は、液相法を用いることができる。

【0041】

液相法による方法では、コア粒子の存在下に、酸、アルカリ等の加水分解触媒を添加することでシリカ前駆物質を加水分解して、コア粒子の周り（外表面）にシリカを析出させることができる。シリカ前駆物質は、アルカリ条件において3次元的に重合しシェルを形成しやすい。すなわち、pHが高いほど、シリカ前駆物質等のケイ素化合物の加水分解・重縮合反応速度が速いので、シリカ外殻が短時間で形成できるため好ましい。したがって、溶液のpHは7以上、より好ましくはpH8以上、最も好ましくはpH=9~11の範囲である。pHが11を超えると、加水分解速度があまり速すぎて、生成されるシリカ自体の凝集が生じ、コア粒子外表面への均質な外殻の形成が困難となるため好ましくない。

また、当該形成されたシリカ外殻を有するコアシェル型粒子は、これをさらに、熱を加えて熟成させ、この外殻をより緻密にすることもできる。

【0042】

シリカ前駆物質としては、ケイ酸、ケイ酸塩、及びケイ酸エステルより選ばれる1種または2種以上の混合物が挙げられ、それらの加水分解物または重縮合物であってもよい。

具体的には、ケイ酸としては、アルカリ金属ケイ酸塩を酸で分解した後、透析する方法、アルカリ金属ケイ酸塩を解膠する方法、アルカリ金属ケイ酸塩を酸型のカチオン交換樹脂と接触させる方法等によって得られるケイ酸が挙げられる。

ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリケイ酸塩、アンモニウムケイ酸塩、テトラエチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩、エタノールアミン等のアミン類等のケイ酸塩が挙げられる。

ケイ酸エステルとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン（TEOS）、メチルトリメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン等が挙げられる。また、これらのケイ酸エステルの加水分解物及び重縮合物を用いることができる。

【0043】

なお、コア粒子として炭酸カルシウム等の酸溶解性無機粒子を使用する場合には、シリカ被覆反応中のコア粒子溶出防止の観点から、pH 8以上とすることが好ましい。

【0044】

（分散媒体）

コアシェル型粒子分散液を液相法により製造する際、コア粒子を分散させ、かつ、シリカ前駆物質の分解反応が行われる分散媒体としては、特に限定するものではなく、例えば、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、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、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、シクロペンタノール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサノール等のアルコール類；

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；

グライム、ジグライム、イソプロピルエーテル、イソブチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；

酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル等のエステル類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；

N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、2-ピロリジノン、N-メチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物類；

ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物類等を用いることができる。

これらは、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

ただし、シリカ前駆物質を加水分解・重縮合して外殻を形成する工程においては、水の存在が必須であるため、全溶媒中において、5～100質量%の水を含むませることが好ましい。水の含有量が5質量%未満であると反応が充分進行しないため好ましくない。なお、分散媒体中のシリカ前駆物質中のSi量に対して、少なくとも化学量論以上の水を系内に存在させることが好ましい。

【0046】

また、コアシェル型粒子分散液を製造する際の固形分濃度は、30質量%以下、0.1質量%以上の範囲であることが好ましく、20質量%以下、1質量%以上の範囲である

ことがより好ましい。30質量%を超えると粒子分散液の安定性が低下するため、好ましくなく、0.1質量%未満では、得られる中空シリカ粒子の生産性が非常に低くなり、好ましくない。

【0047】

また、コアシェル型粒子分散液を製造する際に、イオン強度を高めてシリカ前駆物質からシェルを形成しやすくするために、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、アンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化マグネシウム等の電解質を添加してもよく、これらの電解質を用いてpHを調整することができる。

10

【0048】

(コア粒子の除去)

次に、コアシェル型粒子からコア粒子を除去することで、中空シリカ粒子を得ることができる。

【0049】

コアシェル型粒子のコア粒子からコア粒子を除去する方法としては、コア粒子の種類に応じて、熱による分解、酸による分解、光による分解から選ばれる1種または2種以上の方法を用いることができる。

【0050】

コア粒子が熱分解性有機樹脂の場合、気相もしくは液相中で加熱することによってコア粒子を除去することができる。加熱温度は200～1000℃の範囲とすることが好ましい。200℃未満ではコア粒子が残存するおそれがあり、1000℃を超えるとSiO₂が溶融するおそれがあるため好ましくない。

20

【0051】

コア粒子が酸溶解性無機化合物の場合、液相中で酸もしくは酸性カチオン交換樹脂を加えることによってコア粒子を除去することができる。

酸としては、特に限定するものではなく、無機酸であっても、有機酸であってもよい。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、亜硝酸等があげられ、有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、グルコン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸等が挙げられる。

30

【0052】

酸性カチオン交換樹脂としては、カルボン酸基を有するポリアクリル樹脂系またはポリメタクリル樹脂系のものでもよいが、より強酸性であるスルホン酸基を有するポリスチレン系のものがより好ましい。

なお、コア粒子として酸溶解性無機化合物を使用する場合には、除去工程では、pH5以下とすることが好ましい。

【0053】

コア粒子が光溶解性無機化合物の場合、液相中で光を照射することによってコア粒子を除去することもできる。光の波長はよりエネルギーの高い380nm以下の紫外線が好ましい。

40

【0054】

コアシェル型粒子からコア粒子を除去した後は、中空シリカ粒子を洗浄することが好ましい。洗浄は、メタノール、エタノール、アセトン等の溶媒を用いて行うことができる。洗浄後は、乾燥して溶媒を除去し、中空粒子を得ることができる。

【0055】

中空シリカ粒子は、洗浄及び乾燥後に、必要に応じて焼成してもよい。

焼成温度は、100～800℃であることが好ましく、100～500℃であることがより好ましい。

50

焼成によって、シリカの外殻が緻密化するとともに、シリカ外殻内の有機成分を除去することができる。また、焼成後にシランカップリング剤、シリコンオイル等の表面処理剤にてシリカの外殻表面のみに疎水化処理をすることも可能である。

【0056】

一方で、中空シリカ粒子は、洗浄及び乾燥した状態で、焼成をしないで提供することもできる。

200℃以上の高温で中空シリカ粒子を焼成すると、高いエネルギーが必要になり、また、中空シリカ粒子同士が凝集することがある。また、シリカ被覆工程で外殻中に導入した有機成分が消失し、カーボン率低下にもつながることがある。

焼成をしないことで、中空シリカ粒子の感触をより滑らかにすることができる。また、焼成をしないことで、原料の有機成分を残して、撥水性を得ることができる。

10

【0057】

以上の方法において、コアシェル型粒子からコア粒子が除去されたかどうかは、粒子を圧壊後に走査型電子顕微鏡により観察することで、または、得られた粒子の元素分析を行うことで確認することができる。

【0058】

<化粧品>

本実施形態による化粧品としては、上記した中空シリカ粒子を含むことを特徴とする。

上記した中空シリカ粒子を含む化粧品は、

パウダーファンデーション、クリーム状ファンデーション、油性ファンデーション、両用ファンデーション、粉白粉（こなおしろい）、ほお紅、アイシャドウ、アイブロウ等のメイクアップ化粧品；

20

ボディーパウダー・クリーム、ベビーパウダー・クリーム等のボディー化粧品；

化粧水、乳液、サンスクリーン剤等の皮膚化粧品等として用いることができる。

【0059】

化粧品には、必要に応じて、通常の化粧品に配合される他の成分を本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

他の成分としては、例えば、

ワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール等の固形または半固形油分；

30

スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセリド、トリグリセリド、シリコン油等の流動油分；

パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタン等のフッ素系油剤；

水溶性または油溶性ポリマー；界面活性剤；

無機または有機顔料、タール色素、天然色素等の色剤；

エタノール、防腐剤、酸化防止剤、色素、増粘剤、pH調節剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷寒剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤、水等を、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

化粧品中の中空シリカ粒子の配合量は、化粧品の剤形に応じて、適宜調整すればよい。

40

【実施例】

【0060】

以下、本発明を実施例を用いて説明する。なお、本発明は、以下の例示に限定されない。

表1に、実施例及び比較例の評価結果を示す。

【0061】

（実施例1）

（1）エタノール480g、水320g、平均粒径2μmの球状炭酸カルシウム（堺化学工業株式会社製「かるまるSCS」）200g、テトラエトキシシラン（TEOS）178g、及びメチルトリメトキシシラン29.1gを混合後、アンモニア水溶液を添加し

50

、 $pH = 10$ として、 $30^{\circ}C$ で6時間攪拌して、シリカ被覆炭酸カルシウム分散液を得た。この分散液は、コアシェル型粒子分散液の形態である。

【0062】

(2) 得られたシリカ被覆炭酸カルシウム分散液に、強酸性カチオン交換樹脂(三菱化学株式会社製「ダイヤイオン」、総交換容量 2.0 (meq/ml) 以上)を 4000 ml 加え、5時間攪拌し、 $pH = 4$ となった後、ろ過により強酸性カチオン交換樹脂を除去することで、球状炭酸カルシウムを除去して、中空状の SiO_2 を含む中空シリカ粒子分散液を得た。

【0063】

(3) 中空シリカ粒子分散液をろ過し、エタノールで洗浄後、 $100^{\circ}C$ で乾燥し、中空シリカ粒子を得た。

【0064】

(評価)

得られた中空シリカ粒子の平均粒子径をレーザー散乱法で求めたところ、 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。外殻の厚さは 120 nm であった。また、全ての粒子の形状は球状であった。カーボン率は4質量%であった。

この中空シリカ粒子をエタノールに添加すると沈降し、デカメチルシクロペンタシロキサンに添加すると浮遊した。また、水にも浮遊した。

実施例1の塗膜の光学特性評価は、ヘイズ値 80.0% 、全光線透過率 83.1% であった。粒子強度は 29.3 MPa であった。

【0065】

得られた中空シリカ粒子は、以下に従って評価した。

(1) 中空シリカ粒子の平均粒子径は、粒子をエタノールに分散させてレーザー散乱型粒度分析装置(日機装社製「MICROTRAC HRA DHSX100」)にて測定した。

(2) 中空シリカ粒子の外殻の厚さは、走査型電子顕微鏡により観察した。断面試料測定装置(日本電子株式会社製「クロスセクションポリッシャ」)を用いて断面を得た後に、走査型電子顕微鏡(株式会社キーエンス製「VE-8800」)により、粒子径 $1.1\sim 3.2\text{ }\mu\text{m}$ の任意の5粒について外殻の厚さを測定し、平均値を求めた。粒子形状も走査型電子顕微鏡により確認した。

(3) 中空シリカ粒子のカーボン含有率は、少量の試料を $1000^{\circ}C$ に加熱した炉で燃焼させ、生成した二酸化炭素の量を質量分析しカーボン量を測定した。質量分析装置には、パーキンエルマー社製「2400II、CHN計」を用いた。

【0066】

(4) 溶媒への沈降

中空シリカ粒子がエタノールに沈降したことは、 $25^{\circ}C$ において、液面から底面までが深さ 3 cm のエタノールの上部から中空シリカ粒子を大気圧下にて添加し、攪拌せずに1時間静置した後に、全ての中空シリカ粒子が容器底面に沈殿していることを、目視で観察して確認した。

中空シリカ粒子がデカメチルシクロペンタシロキサンに沈降しないことは、 $25^{\circ}C$ において、液面から底面までが深さ 3 cm のデカメチルシクロペンタシロキサンの上部から中空シリカ粒子を添加し、攪拌せずに24時間静置した後に、中空シリカ粒子が容器底面に全体量の約10質量%しか沈殿していないことを、目視で観察して確認した。

中空シリカ粒子が水に沈降しないことは、 $25^{\circ}C$ において、液面から底面までが深さ 3 cm の水の上部から中空シリカ粒子を添加し、攪拌せずに24時間静置した後に、全ての中空シリカ粒子が容器底面に沈殿していないことを、目視で観察して確認した。

【0067】

(5) 光学特性測定法

トリメチルシロキシケイ酸50%とデカメチルシクロペンタシロキサン50%の混合物であるシリコーン(信越化学工業株式会社製、商品名:KF-7312J) 0.45 g と

10

20

30

40

50

、中空シリカ粒子 0.05 g とを混合後、スピンコーター（アクティブ社製、商品名：A C T-300A）を用いて、厚み 0.1 mm の P E T フィルム（P L U S 社製、商品名：I T-125PF）上に塗膜厚みが 30 μ m になるように製膜し、50 $^{\circ}$ C で 30 分間乾燥させ、光学特性測定用の塗膜を得た。ヘイズメーターでヘイズ値、及び、全光線透過率を測定した。シリカ粒子を入れずにシリコーン（K F-7312J）のみで作製した塗膜の値を基準とした。

（6）粒子強度は、株式会社島津製作所製、微小圧縮試験機（M C T M-500 型）により測定した。

【0068】

（実施例 2）

（1）エタノール 480 g、水 320 g、平均粒径 5 μ m の球状炭酸カルシウム（堺化学工業株式会社製「かるまる S C S」）200 g、テトラエトキシシラン 68 g、及びジメトキシジメチルシラン 14 g を混合後、アンモニア水溶液を添加し、p H = 10 として、30 $^{\circ}$ C で 6 時間攪拌した。その後、ヘキサメチルジシラザンを 10 g 添加し、30 $^{\circ}$ C で 1 時間攪拌した。

【0069】

（2）得られたシリカ被覆炭酸カルシウム分散液に塩酸をゆっくり添加し、炭酸カルシウムを溶解させた。次いで、水分 30 質量%、ヘキサメチルジシラザン 0.1 質量%を含むエタノール溶液でろ過洗浄を行った。得られたケーキを 100 $^{\circ}$ C で減圧乾燥を行い、中空シリカ粒子を得た。

【0070】

得られた中空シリカ粒子の平均粒子径をレーザー散乱法で求めたところ、5 μ m であった。外殻の厚さは 150 nm であった。また、全ての粒子の形状は球状であった。カーボン率は 11.1 質量%であった。

この中空シリカ粒子をエタノールに添加すると沈降し、デカメチルシクロペンタシロキサンに添加すると浮遊した。

実施例 2 の塗膜の光学特性評価は、ヘイズ値 79.5%、全光線透過率 82.8% であった。粒子強度は、26.1 MPa であった。

【0071】

（実施例 3）

炭酸カルシウム微粒子を水／エタノール = 50% の液に分散させビーズミルを用いて平均粒子径が 0.19 μ m の固形分濃度 20 質量%の分散液を得た。この分散液の 336 g をよく攪拌しながら、分散液に、水の 491 g、エタノール 506 g を加え、分散液を 30 $^{\circ}$ C まで昇温した。ついで、この分散液の p H を、28 質量%アンモニア水（関東化学社製）を用いて 9.5 に調整した後、分散液を攪拌しながら、分散液にテトラエトキシシラン（関東化学社製）の 29.0 g を加えた。ついで、この分散液の p H が 9.4 から 9.6 となるように、分散液に 28 質量%アンモニア水（関東化学社製）を加えながら、分散液を 8 時間攪拌し、T E O S を加水分解して炭酸カルシウム粒子の表面にシリカを析出させた。次いで、この分散液の 90 g を 60 $^{\circ}$ C まで昇温した後、分散液に、テトラエトキシシラン（関東化学社製）の 22.6 g、イソブチルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニングシリコーン社製、A Y 43-048）の 2.8 g をほぼ同時に加えた。この分散液の p H が 9.5 から 9.6 となるように、分散液に 1 N アンモニア水（関東化学社製）を加えながら、分散液を 20 分間攪拌し、テトラエトキシシランおよびイソブチルトリメトキシシランを加水分解させた。

【0072】

得られたシリカ被覆炭酸カルシウム分散液に、強酸性カチオン交換樹脂（三菱化学社製「ダイヤイオン」、総交換容量 2.0 (m e q / m l) 以上) を 4000 m l 加え、50 w t % のエタノール水混合液を 4000 m l 加え、5 時間攪拌し、p H = 4 となった後、ろ過により強酸性カチオン交換樹脂を除去することで、球状炭酸カルシウムを除去して、中空状の S i O₂ を含む中空シリカ粒子分散液を得た。

10

20

30

40

50

この分散液に、ヘキサメチルジシラザン（GE東芝シリコン社製、TSL8802）の20gを加え、分散液を1時間攪拌した。

この分散液をスプレードライにて乾燥し、中空シリカ粒子粉体を得た。

中空粒子の粒径測定は、メタノールに分散し、超音波処理後にレーザー散乱法（日機装社製、マイクロトラック9340UPA）にて測定した。平均粒子径は0.19 μm であった。また、任意の5粒子で測定した外殻の厚さの平均値は11nmであった。カーボン率は5%であった。

この中空シリカ粒子をエタノールに添加すると沈降し、デカメチルシクロペンタシロキサンに添加すると浮遊した。

実施例3の塗膜の光学特性評価は、ヘイズ値76.5%、全光線透過率83.1%であった。

10

【0073】

（比較例1）

平均粒径2.9 μm の非中空の球状多孔質シリカ粒子（AGCエスアイテック社製「サンスフェアH32」）について、エタノール、デカメチルシクロペンタシロキサン、及び水への沈降性試験を行った。その結果、いずれの場合でも沈降した。また、塗膜の光学特性評価は、ヘイズ値18.5%、全光線透過率98.4%であった。

【0074】

（比較例2）

平均粒径4.5 μm の非中空である球状中実シリカ粒子（AGCエスアイテック社製「サンスフェアNP30」）について、上記した比較例1と同様に評価した。その結果、エタノール、デカメチルシクロペンタシロキサン、及び水すべてに沈降した。また、塗膜の光学特性評価は、ヘイズ値41.4%、全光線透過率99.9%であった。

20

【0075】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
光散乱平均粒子径(μm)	2.1	5	0.19	2.9	4.5
外殻の厚さ(nm)	120	150	11	多孔質 シリカ粒子	中実 シリカ粒子
カーボン率(質量%)	4	11.1	5	0.1%未満	0.1%未満
エタノール中の沈降	沈降した	沈降した	沈降した	沈降した	沈降した
デカメチルシクロ ペンタシロキサン中の沈降	浮遊した	浮遊した	浮遊した	沈降した	沈降した
水中の沈降	浮遊した	浮遊した	浮遊した	沈降した	沈降した
中空シリカ粒子含有 塗膜のヘイズ値(%)	80.0	79.5	76.5	18.5	41.4
中空シリカ粒子含有 塗膜の全光線透過率(%)	83.1	82.8	83.1	98.4	99.9
粒子強度(MPa)	29.3	26.1	測定不可	12.1	1300
粒子を肌に塗布する際の 感触	非常に軽い	非常に軽い	非常に軽い	軽い	(基準)

【0076】

表 1 に示す通り、実施例 1 及び 2 では、中空シリカ粒子を用いており、ヘイズ値及び全光線透過率の結果から、遮蔽率が高く、光散乱性能に優れる塗膜が得られた。

また、実施例 1 及び 2 では、エタノールに沈降するが、デカメチルシクロペンタシロキサンと水には沈降せずに浮遊した。これより、実施例 1 及び 2 の中空シリカ粒子は、化粧品用組成物としてエタノール中で保存しやすく、肌に塗布された後には、中空シリカ粒子中のエタノールが蒸発し、中空状を保ち、皮脂や汗等の水分が浸入することを防止することがわかる。

【0077】

比較例 1 では、球状の多孔質シリカ粒子を用いており、光学特性が十分に得られなかった。また、比較例 1 では、多孔質シリカ粒子がデカメチルシクロペンタシロキサン及び水に沈降するため、肌に塗布された後に、多孔質シリカ粒子が皮脂や汗等の水分によって浸食されて、十分な光散乱特性を得られないと考えられる。

比較例 2 では、球状の中実シリカ粒子を用いており、光学特性が十分に得られなかった。また、比較例 2 では、中実シリカ粒子がデカメチルシクロペンタシロキサン及び水に沈降するため、肌に塗布された後に、多孔質シリカ粒子が皮脂や汗等の水分によって浸食されて、十分な光散乱特性を得られないと考えられる。

【0078】

また、乾燥した粉末を指先につけ手の甲に塗布する際の軽さを評価した。被験者は 10 名で、一番多かった基準を評価結果とした。評価結果を表 1 に併せて示す。

評価基準を次に示す。

比較例 2 の中実シリカ粒子の評価結果を基準として、非常に軽い、軽い、重い、非常に重い の 4 つの基準で評価した。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 及び 2 の中空シリカ粒子は、比較例 1 の多孔質シリカ粒子及び比較例 2 の中実シリカ粒子に比べて、非常に軽い感触である結果が得られた。

フロントページの続き

- (72)発明者 松原 俊哉
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 舟木 宙
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 片山 肇
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 井上 真樹
福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 A G C エスアイテック株式会社内
- Fターム(参考) 4C083 AB171 AB172 BB21 BB25 BB26 CC04 CC05 CC12 CC14 CC19
DD17 DD23 DD31 EE06 EE07