

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7523220号
(P7523220)

(45)発行日 令和6年7月26日(2024.7.26)

(24)登録日 令和6年7月18日(2024.7.18)

(51)国際特許分類	F I
A 6 1 K 8/25 (2006.01)	A 6 1 K 8/25
A 6 1 K 8/02 (2006.01)	A 6 1 K 8/02
A 6 1 K 8/19 (2006.01)	A 6 1 K 8/19
A 6 1 K 8/26 (2006.01)	A 6 1 K 8/26
A 6 1 K 8/27 (2006.01)	A 6 1 K 8/27
請求項の数 12 (全24頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-571673(P2019-571673)	(73)特許権者	391023932 ロレアル L' O R E A L フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14 14 Rue Royale, 75008 PARIS, France
(86)(22)出願日	平成30年6月26日(2018.6.26)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65)公表番号	特表2020-525463(P2020-525463 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和2年8月27日(2020.8.27)	(74)代理人	100133086 弁理士 堀江 健太郎
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/067083	(72)発明者	ローラン・ヴィダル フランス・93600・オーネー・スー ・ボア・アヴニユ・ウージェーン・シュ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2019/002275		
(87)国際公開日	平成31年1月3日(2019.1.3)		
審査請求日	令和2年2月25日(2020.2.25)		
審査番号	不服2022-7373(P2022-7373/J1)		
審査請求日	令和4年5月17日(2022.5.17)		
(31)優先権主張番号	17305792.8		
(32)優先日	平成29年6月26日(2017.6.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 皮膚の視覚的及び/または触覚的不規則性を低減するための規則配列多孔質材料を含む化粧品組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

起伏を有する皮膚、斑点または加齢に関連する不規則性を有する皮膚の表面外観を改善するための美容方法であって、球状の細孔を含む三次元規則配列多孔質構造を有する粒子から成る無機材料を含む組成物を、これを必要とするヒトの皮膚に適用する工程を含み、

- ・前記細孔は、50nm～500nmの範囲の平均細孔径を有し、
- ・細孔径は、15%以下で変化し、
- ・前記粒子は、1～50µmの範囲の平均最大寸法を有し、
- ・前記粒子が、疎水性成分で被覆されていないことを条件とし、

前記無機材料は、

共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワークから得られ、前記ネットワークは(a) 1～6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属酸化物、及び(b)少なくともSiO₂またはSi_xO_y(x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)である、連続相を含む、方法。

【請求項2】

前記方法が、皮膚の視覚的及び/または触覚的な不規則性を低減する方法であり、前記組成物をこれを必要とするヒトの皮膚に適用する工程を含む方法である、請求項1に記載の美容方法。

【請求項3】

前記無機材料の平均細孔径が、120nm～380nmの範囲である、請求項1または2に記載

載の美容方法。

【請求項 4】

前記無機材料の平均細孔径が、150nm～280nmの範囲である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 5】

前記無機材料の細孔径が、10%以上は変化しない、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 6】

前記無機材料の粒子の平均最大寸法が、1～20 μmの範囲である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の美容方法。

10

【請求項 7】

前記無機材料の粒子の平均最大寸法が、5～10 μmの範囲である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 8】

前記無機材料の粒子の金属酸化物が、ZnO、TiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、またはこれらの混合物から選択される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 9】

前記連続相が、(a) TiO₂と(b) SiO₂またはSi_xO_y (x及びyが互いに独立して0.1～2の間に含まれる)との混合物から得られる、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の美容方法。

20

【請求項 10】

前記連続相が、無機材料の総体積に対して1～26体積%の範囲の量で前記無機材料中に存在する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 11】

前記無機材料が、組成物総質量に対して0.1～30質量%の範囲の量で前記組成物中に存在する、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の美容方法。

【請求項 12】

前記組成物が、老化防止活性剤及び/または脂性肌に作用する活性剤、UVフィルタ剤、色素脱失活性剤、または保湿剤をさらに含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の美容方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、起伏、色の不規則性、または加齢に関連する不規則性または欠陥、より具体的には、視覚的及び/または触覚的な不規則性を有する皮膚の表面外観を改善する美容方法に関する。

【0002】

本発明はまた、球状の細孔を含む三次元規則配列多孔質構造の粒子を含む、新規な無機材料に関する。本発明はまた、これらの粒子を含む化粧品組成物に関する。これらの組成物は、改善されたソフトフォーカス効果特性を有する組成物と呼称される。

40

【背景技術】

【0003】

日焼けした皮膚(helioderma)、ざ瘡痕、または老化に関する皮膚の欠陥及び不規則性、例えば、皺、小じわ、拡張した毛穴、過角化を持つ人々が、これらの欠陥をマスクすることを願い、この目的のために化粧品もしくは皮膚科組成物、または抗老化プロトコルを用いることは一般的である。

【0004】

したがって、これらの人々は、毛穴からの皮脂の過剰分泌の結果を低減することを可能にするか、あるいは、表皮の死亡細胞を剥離するか、または、損傷した表皮もしくは真皮の表面層を制御された方法で破壊することを意図した剥離効果を誘発させることを可能に

50

する化粧品組成物を使用する可能性がある。これらの人々は、破壊された層が再生し、その下の層の弾性線維及びコラーゲンが再生されて、皮膚が緻密化されるのを待つ。例えば、これらの組成物は、AHA、例えば、グリコール酸またはトクロール酢酸などの誘導体を含む。

【 0 0 0 5 】

残念ながら、得られるのは即時効果ではなく、その効果は比較的不十分であり、皮膚不耐性の望ましくない反応が起こる場合もある。

【 0 0 0 6 】

別の解決策は、例えば、ボツリヌス毒素（ボトックス）の注射により既知の筋緊張亢進に対抗すること、または、ヒアルロン酸の注射により体積の喪失を補うことなどのプロトコルを使用することである。これらの注射は専門家によって行われ、不規則な外観に明らかに視認できる効果を引き起こす。一方、これらのプロトコルは長く、侵襲性であり、即時の効果が得られず、患者自身が適用することができない。

10

【 0 0 0 7 】

別の解決策は、サーマティンクを使用することであり、これは、高周波を用いて、コラーゲンの産生を熱的に刺激し、エラスチン線維の引き締めを促進するプロトコルである。これもまた、医療従事者の監督下で実施され、即時にまた自ら実施して効果を得ることができない。

【 0 0 0 8 】

皺の視認性を制限したい人は、また、レチノイド、例えばレチノールを含む化粧品組成物を使用してコラーゲンの産生を刺激することも検討し得る。別の化粧品組成物は、成長因子またはビタミンCに作用する薬剤を含む。ただし、その効果は6～9週間後に初めて得られる。

20

【 0 0 0 9 】

迅速に認識される効果を提供する化粧品組成物の分野では、その作用方式が毛穴及び小じわによって形成された領域を埋めることであるシリコン誘導体が、すでに使用されている。かくして、有力かつ透明なマスキングを提供することはないものの、起伏の不規則性の認識は、低減される。

【 0 0 1 0 】

皮膚の非常に冴えない外観をもたらす、かくして人工的に老化した皮膚の認識に寄与する化粧品組成物の使用を回避するために、保湿剤を含む化粧品組成物は、皮膚の乾燥による皺の過剰な視認性に対抗することを可能にする。

30

【 0 0 1 1 】

別の解決策は、化粧品組成物、例えば、小じわの被覆をもたらすファンデーションを使用することである。効果は即時であるが、かくして提供される被覆は、顔もしくはより一般的に皮膚の自然な外観を維持しようとする人々にとって、不自然な外観及び望ましくらぬマスク効果をその顔にもたらす。

【 0 0 1 2 】

多くの化粧品組成物は、皮膚の欠陥または欠点、例えば、皺、小じわ、毛穴、粗さなどを隠そうとする目的で開発されてきた。こうした試みには、光を反射及び/または拡散する成分を組成物に組み込んで、微粒子の形態で欠陥及び欠点を目立たなくすることが含まれる。Emmert, "Quantification of the Soft-Focus Effect," *Cosmetics and Toiletries*, 111, 57-61 (1996)には、こうした光拡散/散乱成分を使用してソフトフォーカス効果を生み出そうとする試みが説明されている。ソフトフォーカス指数が高い場合、組成物は、大きなソフトフォーカス効果を生み、起伏の認識を変更することにより欠陥のマスキングに役立つ。

40

【 0 0 1 3 】

粒子は、(1)可視領域での最小の光吸収、(2)皮膚の自然な外観を生み出さないための高い総透過率を有していなければならない、(3)この透過光は、皮膚による光線の反射により生まれる後方散乱が、均一に分布して見えるように拡散され、(4)最小鏡面反射

50

が起こって、皺の外観を増加させる光沢が最小限にされ、且つ、(5)高散乱による反射のため、その下にある皺とは独立した領域に亘って均一な光分布を有する。

【0014】

通常、こうした化粧品組成物は、窒化ホウ素粒子またはナイロン粒子、ポリマー被覆アルミニウム板、球状シリカ粒子、シリコーンエラストマー、平面粉末、球状粉末、例えばPMMA、硫酸バリウム等、及び/または高屈折率の粉末、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、及び酸化鉄のいずれかを含んで、ソフトフォーカス効果の達成を目指す。しかしながら、こうした製品には、例えば、高度に不透明な材料の使用による皮膚の不自然な外観、及び平面材料の使用による皮膚欠陥の強調といった欠点が存在した。さらにまた、こうした製品は一般に、最適な、もしくは望ましいソフトフォーカス効果特性を備えていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【文献】米国特許出願公開第10/733,467号明細書

【文献】米国特許第6,680,013号明細書

【文献】国際公開公報第2016/198537

【非特許文献】

【0016】

【文献】Emmert, "Quantification of the Soft-Focus Effect," *Cosmetics and Toiletries*, 111, 57-61 (1996)

20

【文献】International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (9th ed. 2002)

【文献】A. Stein and al., *Materials Views*, 2010, 20, 2565-2578

【文献】"Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals" Schrodin and al, *Chem. Mater.* 2002, 14, 3305-3315

【文献】"Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered porous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications" Blanford and al, *Advanced Materials*, 2001,13, 1, 26-29

【文献】*J. Polym. Chem.*, 1992, 30, 137

【文献】"Model Filled Polymers. V. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polymethacrylate Beads", Zou and al, *J. Polym Sci Part A Polym Chem* 1992, 30, 137

30

【文献】"Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer", Klein et al., *Colloid Polym Sci* 2003, 282: 7-13

【文献】International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (9th ed. 2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

したがって、シミなどを被覆せずに皮膚の非常に自然な外観を維持する一方で、小じわ及びより目立つ皺、例えば表情じわのレベルを含む、起伏のある皮膚の不規則性、色の不規則性、例えば、斑点または加齢に関連する不規則性のマスキングを、即時の耐久性ある方法で提供する、新規な美容方法を提供する必要がある。

40

【0018】

特に、起伏、色の不規則性を有する皮膚、例えば、皮膚の斑点、または加齢に関連する不規則性を有する皮膚に適用された際に、自然で、くすみのない、または被覆された外観を確実にする、目に見える、無色、または有色の中でもさらに透明のものを含む、非常に不鮮明な外観を付与し、起伏、色の不規則性、または加齢に関連する不規則性の視認性を、耐久性のある方法で実際に低減するものなどの、化粧品組成物に配合される材料への真の需要が存在する。

50

【0019】

こうした不規則性欠陥または欠点を有する皮膚上に化粧品フィルムであって、可視領域において完全に透明であるか、または透明でありつつ自然な外観を付与することが可能なものを得ようとする需要もまた存在する。

【0020】

改善されたソフトフォーカス効果特性を有する化粧品組成物を提供する、適切な美容方法に対する需要も依然として存在する。

【0021】

本発明の課題は、正確には、上述の欠点を解消することにより、これら全てまたはいくつかの需要を満たすことである。

【課題を解決するための手段】

【0022】

予期せぬことに、また有利なことに、本願の発明者は、これらの不利益を、球状の細孔を含む三次元規則配列多孔質構造の粒子を含む無機材料、及びこれらを含む組成物によって、解消し得ることを見出した。

【0023】

本発明者らは、実施例に示されるように、特許請求される材料が、その透明性によって、起伏、皮膚斑点、または加齢に関連する不規則性を有する皮膚の表面外観を改善する能力を呈することを特に実証した。

【0024】

より具体的には、本発明者らは、驚くべきことに、(a) 1~6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属酸化物、(b) 少なくともSiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)、または(c) 共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワークから得られる連続相を含む無機材料が、皮膚に適用される化粧品組成物中に使用されると、特に光学現象によって陰影を消去することにより、皮膚に自然な効果をもたらすことを発見した。前記環境におけるこうした無機材料は、最小量の可視光の後方散乱及びその適切な量の透過により、こうしたカモフラージュ効果を生み出すことができる。

【0025】

第一の態様によれば、本発明の主題の一つは、起伏を有する皮膚、斑点または加齢に関連する不規則性を有する皮膚の表面外観を改善するための美容方法であって、球状の細孔を含む三次元規則配列多孔質構造を有する粒子から成る無機材料を含む組成物を、これを必要とするヒトの皮膚に適用する工程を含み、

・前記細孔は、50nmから500nmの範囲の平均細孔径を有し、

・細孔径は、15%以下で変化し、

・前記粒子は、1~50µmの範囲の平均最大寸法を有し、

前記無機材料は、

(a) 1~6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属酸化物、

(b) 少なくともSiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)、または

(c) 共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワーク (金属酸化物と半金属は(a)と(b)である)

から得られる連続相を含む、方法に関する。

【0026】

特に、本発明は、好ましくは改善されたソフトフォーカス効果特性を有する、上述の組成物を、これを必要とするヒトの皮膚に適用することによって、起伏を有する皮膚の表面外観を改善する美容方法に関する。

【0027】

とりわけ、本発明は、特に日焼けした皮膚、ざ瘡痕、または老化に関する少なくとも一つの皮膚起伏欠陥もしくは不規則性、例えば、皺、小じわ、拡張した毛穴、過角化を有する皮膚の表面外観の改善に関する。

10

20

30

40

50

【0028】

本発明による美容方法は、日焼けした皮膚、ざ瘡痕、または老化に関する皮膚の欠陥及び不規則性、例えば、皺、小じわ、拡張した毛穴、過角化があり、これらの欠陥をマスクすることを望む個人の、ヒト皮膚への適用に特に好適である。

【0029】

本発明の別の主題は、球状の細孔を含む三次元規則配列マクロ多孔質構造を有する粒子を含む無機材料であって、

- ・前記細孔は280nmより大きく500nmより小さい平均細孔径を有し、
- ・細孔径は15%以下で変化し、
- ・前記粒子は1~50 μ mの範囲の平均最大寸法を有し、

ここで、前記無機材料は、共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワークからなる連続相を含み、前記金属酸化物及び半金属は、

(a) 1~6の原子価を有する金属Mの少なくとも一つの金属酸化物、及び(b)少なくともSiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)であって、質量比で、Siと(a)で言及されるMとのモル比(a)/(b)が5/95から80/20である材料である。

【0030】

しかるに、前記無機材料は、以上に定義されるより具体的な無機材料であり、本発明の一部を成す。

【0031】

別の態様によれば、本発明の主題は、固形連続相及び球状の細孔を含む三次元規則配列多孔質構造を有する粒子を含む無機材料の製造方法であって、

- (i) テンプレートとして単分散有機ポリマー粒子の規則的配列構造で形成されたコロイド結晶を提供し、前記有機ポリマー粒子の直径が65nm及び650nmの間で変化する工程、
 - (ii) 連続相の前駆体を添加して、コロイド結晶の単分散粒子間の隙間内に非晶質固体を生成させ、前記固体連続相及びその複合コロイド結晶を形成させる工程、及び
 - (iii) 単分散粒子を除去して、前記固体連続相中に細孔の規則的配列構造を形成させる工程、
- を含み、

前記連続相の前記前駆体は、

(a) 1~6の原子価を有する金属の金属酸化物の少なくとも一つの前駆体と(b) SiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)の少なくとも一つの前駆体との、質量比で、Siと(a)で言及されるMとのモル比(a)/(b)が5/95から80/20である混合物を含む、方法である。

【0032】

本発明はさらに、皮膚欠陥のカモフラージュ及び/または偽装の方法に関し、本発明に記載されるかまたは特許請求される無機材料を含む組成物の、特に皮膚欠陥のカモフラージュ及び/または偽装有効量を、こうしたカモフラージュまたは偽装を要する皮膚に適用する工程を含む方法に関する。

【0033】

本発明は、さらに、老化した皮膚または起伏もしくは皮膚斑点を有する皮膚、特に、日焼けした皮膚、ざ瘡痕、小じわ、拡張した毛穴、または過角化に関する不規則性の外観を改善する方法に関し、本発明に記載されるかまたは特許請求される無機材料を含む組成物を、ケラチン物質に、特に前記ケラチン物質の外観を改善するために十分な量で適用することによる方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、実施例1で調製した5%TiO₂-95%SiO₂から成る連続相を有する材料M1のSEM画像を表す。

【図2】図2は、実施例1で調製した25%TiO₂-75%SiO₂から成る連続相を有する材料

10

20

30

40

50

M2のSEM画像を表す。

【図3】図3は、実施例1で調製した50%TiO₂-50%SiO₂から成る連続相を有する材料M3のSEM画像を表す。

【図4】図4は、実施例1で調製した75%TiO₂-25%SiO₂から成る連続相を有する材料M4のSEM画像を表す。

【図5】図5は、100%SiO₂から成る連続相を有する材料M5のSEM画像を表す。

【図6】図6は、実施例1で調製した100%TiO₂から成る連続相を有する材料M6のSEM画像を表す。

【図7】図7は、実施例1で調製した100%TiO₂から成る連続相を有する材料M7のSEM画像を表す。

【図8】図8は、細孔/連続相配列のスキームである。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明の枠組みにおいて、以下の用語：

- ・「三次元規則配列多孔質構造」とは、細孔が固体の連続相内に配列されているか、もしくは規則的周期配列構造を形成している構造を意味し；
- ・本発明の目的のために、「皮膚」なる語は、唇を含む身体全ての皮膚、好ましくは顔、首、及びネックラインの皮膚、さらに唇を示すことを意図し；
- ・「老化した皮膚」なる語は、老化の徴候、例えば皺を示す皮膚を意味し；
- ・「起伏または色の不規則性を有する皮膚」なる語は、不規則性または皮膚の斑点、特に日焼けした皮膚、小じわ、拡張した毛穴、または過角化を有する皮膚を示すことに關し；
- ・「室温」なる語は、約25の温度を示すことを企図する。これは、常圧（すなわち、 1.013×10^5 Paの圧力）で設定され；
- ・「屈折率」は、材料と材料内を伝播される放射線との相互作用に関する。前記屈折率は、直接測定することはできない。これは、文献A. Stein and al., Materials Views, 2010, 20, 2565-2578に記載の式に従って算出することができる。
- ・「ヘイズ」は、本発明による組成物を、society BYKにより品番100045425として販売されているポリエステルフィルム上に、タイヤフィルムアプリケーションを使用して付着させ、室内（25）で30分間乾燥させた50 μm厚の層を設ける方法によって測定される。得られた乾燥層について、BYC Additive & InstrumentsのHazegard plus装置を使用して、ヘイズ及び透明度の測定を実施した。

【0036】

粒子

本発明による無機材料は、球状の細孔を有する固相を含む三次元規則配列マクロ多孔質構造の粒子を含む。

粒子は以下により詳細に詳述される。

最初の注目点として、本発明における無機材料は色を提供するのみならず、わずかに白い色であることが認識されうる。

【0037】

本発明の目的である美容方法で実現される無機材料は、連続相を含み、前記無機材料は、(a) 1~6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属酸化物、(b) 少なくともSiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる)、または(c) 共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワーク（金属酸化物と半金属は(a)と(b)である）から得られる連続相を含む。特に、前記無機材料の連続相は、(c) 共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワークを含み、金属酸化物及び半金属は(a)及び(b)である。前記無機材料は、以下の説明において「第1の実施態様」に関する見なされる。

【0038】

さらにまた、本発明の対象である無機材料は、共有結合した金属酸化物及び半金属のネットワークから成る連続相を含み、金属酸化物及び半金属は以下のものである：

(a) 1~6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属酸化物、及び(b) 少なくともSi

10

20

30

40

50

O_2 または Si_xO_y (x 及び y は互いに独立に0.1から2の間に含まれる)であって、 Si と(a)で言及されるMとのモル比は5/95から80/20である。前記無機材料は、以下の説明において「第2の実施態様」に関する見なされる。

【0039】

換言すれば、前記第2の実施態様の前記の新規材料は、球状の細孔を含むこうした三次元規則配列多孔質構造において、 $Si-O-M$ の絡み合った無機ネットワークからなり、ここでMは1~6の原子価を有する金属である。

好ましくは、第1及び第2の実施態様、特に第2の実施態様による無機材料は、色を提供しない。

【0040】

粒径

前記粒子は、上記のいずれの実施態様についても、本発明においてはサイズとも呼称される1~50 μm の範囲の平均最大寸法を有する。

前記サイズは、有利には1~20 μm 、特に5~10 μm の範囲である。

本発明による粒子は多形の形状を有し、好ましくは小板の形態である。

【0041】

細孔

粒子の無機材料の化学的性質に応じて、細孔径 d は、文献(“Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals” Schrodén and al, Chem. Mater. 2002, 14, 3305-3315)において確立された物理的規則に従って算出され、粒子が反射するはずの可視またはUV波長の範囲が事前に決定される。以下の説明からより明らかになるように、テンプレート形成に有用な単分散有機ポリマー球体の範囲は、様々な直径についてこの基準から定義され、これらの直径は $[d; 1,3 \cdot d]$ の間隔内である。

【0042】

無機材料の細孔は、球状を呈する。細孔は、これらの間に実質的に規則的または一定の間隔を有するように、無機構造中に配置される。しかしながら、当業者は理解しうる通り、マクロ多孔質構造中のいくつかの欠陥は不可避である。

【0043】

「平均細孔径」とは、平均の細孔径を意味する。これは、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)で測定しうる。

上述の第1実施態様の平均細孔径は、50nm~500nm、特に120nm~380nm、より具体的には150nm~280nmの範囲である。

上述の第2の実施態様の平均細孔径は、280nm~500nm、特に280nm~380nmの範囲である。

本発明の枠組みにおいて、「より大きい」なる語は、下限値を包含しない。

【0044】

換言すれば、本発明は、「均一な」多孔質構造、すなわち、実質的に同一直径を有する細孔を包含する構造に関する。これは、本発明の枠組みにおける細孔径が単分散であるか、または細孔径が15%まで、好ましくは10%まで、さらにより好ましくは5%までしか変化しないことを意味する。これはさらに、本発明による粒子全体から抜き出した任意の2つの粒子の細孔径値の差が、前記2つの粒子の最大孔径に対して15%を超えないことを意味する。

【0045】

無機材料/連続相

以下の説明は、上述のいずれの実施態様にも関する。

本発明に適合する無機材料の金属酸化物は、 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、またはこれらの混合物から選択され、特に TiO_2 である。

本発明の特段の実施態様によれば、連続相は、(a) TiO_2 、(b) SiO_2 または Si_xO_y (x 及び y が互いに独立して0.1~2の間に含まれる)、または(c)これらの混合物から得られる。

10

20

30

40

50

好ましい実施態様によれば、連続相は、(a) TiO_2 と (b) SiO_2 または Si_xO_y (x 及び y が互いに独立して 0.1 ~ 2 の間に含まれる) との (c) 混合物から得られる。特に好ましい実施態様によれば、連続相は、 TiO_2 と SiO_2 または Si_xO_y との、5 / 95 から 95 / 5、好ましくは 25 / 75 から 75 / 25 の質量比の混合物から得られる。

【0046】

理論に束縛されることを望まないが、発明者らは、(a) 金属酸化物と SiO_2 または Si_xO_y との (c) 混合物で得られる連続相を有する無機材料を含む組成物が特に良好なソフト効果特性を示すことを見出した。実際、以下の例で示されるように、こうした粒子は優れた透明性及び優れたヘイズ力を付与する。

【0047】

両方の実施態様の固体連続相は、材料の総体積に対して 1 ~ 26 %、好ましくは 3 ~ 10 % の量で存在してもよい。

細孔は好ましくは空気を含む。

【0048】

図 8 は、両方とも本発明の枠組み内に含まれる 2 つの特定の配置の場合を示している。本発明によれば、細孔は材料中に完全に組織化され、その中の規則的な周期的配置に従う。図 6 のパラメータ e で表される各細孔間の距離は一定であり、2 ~ 100 nm、好ましくは 2 ~ 20 nm、さらにより好ましくは 5 ~ 10 nm で変化する。

【0049】

本発明による固体連続相の形成中には、以下でさらに説明されるように、さらに材料中に所望サイズの細孔を得るために決定されたサイズのポリマー粒子を含んで形成されたコロイド結晶は、金属酸化物前駆体の組み合わせの溶液で覆われる。

粒子は、好ましくは、1 % から 26 % まで算出された全体積分率を有する。

【0050】

全体積分率の算出方法は、論文 “ Tuning solvent-dependent color changes of three-Dimensionally ordered porous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications ” Blanford and al, *Advanced Materials*, 2001, 13, 1, 26-29 に開示されている。

【0051】

製造方法に関する以下の章から明らかな通り、また既に上述の通り、細孔の形成は、テンプレートとしての有機粒子の寄与により実施することができる。こうした粒子は、焼成プロセスによって得られる。

【0052】

製造プロセス

本発明によれば、製造プロセスは、無機構造内に細孔を形成するための有機ポリマーテンプレートを実現する。

こうしたプロセスは、例えば、米国特許第 6,680,013 号及び *J. Polym. Chem.*, 1992, 30, 137 に記載されている。国際公開公報第 2016/198537 にも、本発明の、特に上述の第 1 の実施態様に適した規則配列マクロ多孔質材料の製造プロセスが記載されている。

【0053】

前記プロセスは、上述の無機材料 / 連続相、すなわち、本発明の主題である美容方法において使用される無機材料 (上記で定義した第 1 の実施態様) 及び本発明のさらなる主題としての新規な有機材料 (上記で定義した第 2 の実施態様) の形成に関する。

【0054】

本発明による無機材料の製造プロセスは、以下の工程 :

(i) 単分散有機ポリマー粒子の規則的配列で形成されたコロイド結晶をテンプレートとして提供する工程 (前記有機ポリマー粒子の直径は 65 から 650 nm の間で変化する)、

(ii) 連続相の前駆体を添加して、コロイド結晶の単分散粒子間の隙間に固体を形成させ、前記固体連続相及びその複合コロイド結晶を形成させる工程、

(iii) 単分散粒子を除去して、前記固体連続相中に細孔の規則的細孔を形成させる工程、

10

20

30

40

50

を含んで良い。

前記工程の各々は、既知の方法に従って実施され得る。

工程 (i)、(ii) 及び (iii) は、本明細書中で以下により詳細に詳述される。

【0055】

工程 (i) : コロイド結晶の形成

コロイド結晶は、単分散有機粒子から、テンプレートとして形成させることができる。

こうした単分散粒子は、市販されているか、または当技術分野において既知の方法によって調製することができる。

有機ポリマー粒子から作られた単分散粒子は、乳化重合、分散重合、または懸濁重合を用いて分散液として調製することができる。

【0056】

適切な疎水性モノマーには、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、マレイミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、モノアルキルマレエート、ジアルキルマレエート、フッ化アクリレート、及びフッ化メタクリレートが含まれる。

【0057】

好ましい有機ポリマー粒子の例には、ポリスチレン球、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 球などが含まれる。こうした粒子は、Polysciences, Inc., Interfacial Dynamics Corp. 及び Duke Scientific Corp などの販売元から市販されている。

単分散ポリ (メチルメタクリレート) または PMMA は、特に、テンプレートとして使用してよい。

【0058】

あるいは、PMMA コロイドは、文献に記載されているプロトコルに従ってモノマーメチルメタクリレートから調製しうる (" Model Filled Polymers. V. Synthesis of Crosslinked Monodisperse Polymethacrylate Beads ", Zou and al, J. Polym Sci Part A Polym Chem 1992, 30, 137)。これらはまた、メチルメタクリレートモノマーに安定剤が添加される、別の手順に従って調製されてもよい (" Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer ", Klein et al., Colloid Polym Sci 2003, 282: 7-13)。

【0059】

優れた単分散性を確保するために、重合温度は 45 ~ 120 、特に 60 ~ 100 、例えば 80 に設定してよい。モノマー濃度は、1 ~ 2 mol L⁻¹、好ましくは 1.3 ~ 1.8 mol L⁻¹ であってよい。

第 1 の実施態様によれば、有機ポリマー球体のサイズは、100 nm ~ 650 nm の範囲であり、特に 180 nm ~ 500 nm の範囲、より好ましくは 180 ~ 380 nm の範囲であってよい。

第 2 の実施態様によれば、有機ポリマー球体のサイズは 380 nm ~ 650 nm の範囲であってよく、特に 380 nm ~ 500 nm の範囲であってよい。

【0060】

この工程 (i) の間に形成されるコロイド結晶テンプレートは、好ましくは、球体の最密配列である。本明細書中で使用される最密配列とは、球体が、球体の形状を著しく歪めることなく可能な限り最小の体積に充填された配列である。コロイド結晶テンプレートは、欠陥 (例えば、点、線、面の欠陥) を、必要に応じて典型的には比較的少数含むことができる。こうしたテンプレートの形成は、様々な方法、例えば、遠心分離、沈降、スピンコーティング、蒸発法、層ごとの成長、毛細管での結晶化、リソグラフィパターンでの堆積などによって実施可能である。

【0061】

特定の実施態様によれば、コロイド結晶テンプレートは遠心分離によって形成される。特に、こうした手法は、球体間の空間から溶媒を除去して最密充填を可能にするために効率的である。

【0062】

10

20

30

40

50

特定の実施態様によれば、工程 (i) は、PMMAコロイド懸濁液の遠心分離によるコロイド結晶の形成を含む。遠心分離速度は、 500tr.min^{-1} から 4000tr.min^{-1} の間、好ましくは 800tr.min^{-1} から 3000tr.min^{-1} の間で設定してよい。遠心分離時間は、1時間から96時間、好ましくは6時間から72時間の間で変化させてよい。その後、上澄みを除去し、かくして得られたコロイド結晶は $30 \sim 60$ の温度のオープンに入れて、PMMA球規則配列材料が得られる。

次いで、得られたコロイド結晶は、 $30 \sim 60$ 、典型的には $40 \sim 50$ の範囲の温度で1~2日間乾燥させてよい。

【0063】

ステップ (ii) : 複合コロイド結晶の形成

本発明による連続相の前駆体は、工程 (i) で得られたコロイド結晶に、前駆体が粒子間、好ましくは最密充填球体間の隙間空間に浸透できるような方式で添加して良い。

前記前駆体は、液体または固体であってよく、本発明で使用される金属酸化物と同様の性質の金属コアと、これに共有結合しており、ポリアルコキシメタロイド、例えばテトラエトキシシラン及びテトライソプロポキシチタン、または金属ポリアルコキシとして定義されるアルコキシ部分とを含む。典型的には、前駆体は、1つ以上の前駆体が可溶である1つ以上の溶媒に溶解した、固体または液体である。

【0064】

前駆体は、これが十分に低い粘度を有する液体であって隙間空間に浸透可能な場合には、溶媒なしで（すなわち、そのまま）使用可能である。液体前駆体に必要な場合には、溶媒を使用して粘度及び浸透速度を調整することができる。溶媒が前駆体組成物中に使用される場合、これは、水、アルコール、例えばイソプロパノールまたはメタノール、水性アルコール溶液、または有機ポリマー球体と適合性の別の有機溶媒であってよい。これは、前記溶媒は粒子を溶解しないが、これらを十分に湿らせて隙間空間全体に浸透できるようにすることを意味する。前駆体組成物は、テンプレートを組成物に浸すこと、組成物をテンプレートに通して過することなどによって、テンプレートに添加可能である。隙間空間への浸透は、重力流動、毛細管現象、または、例えば真空補助濾過におけるような圧力差の使用によって、簡単に発生させうる。好ましくは、浸透の溶媒及び方法は、無機前駆体組成物が、テンプレートに浸透して、非湿潤領域の結果として最終構造の欠陥を実質的に排除できるように選択される。

【0065】

本発明の枠組みにおいて、「前駆体組成物」とは、溶媒の有無によらず、pHを、特にpHを1から7に、好ましくは2から5に調節するための酸の有無によらず、前記酸が無機もしくは有機であり、例えばHCl、 H_2SO_4 、 HCOOH 、 CH_3COOH 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ である、無機材料の連続相を形成するのに適した前駆体または前駆体の混合物を含む組成物を意味する。

【0066】

次に、コロイド結晶テンプレートに含浸された前駆体組成物は、有機ポリマー粒子周囲に硬化した無機組織に変換され、それにより複合材料を形成する。これは、前駆体のタイプに応じて、いくつかの工程及びいくつかの機構的経路を介して起こる。

【0067】

これは、加水分解及び縮合反応を経て酸化物及び水（またはアルコール）を生成するが、これは乾燥に際してさらに除去されうる。これは、本明細書において「ゾルゲル」プロセスと呼称され、酸または塩基触媒（例えば、塩酸、水酸化テトラプロピルアンモニウム）の無機前駆体組成物への組み込みを任意に含んでよい。

この材料は、適切な処理方法により、所望の最終製品に変換することができる。

【0068】

典型的には、ゾルゲルプロセスでは、金属アルコキシド $\text{M}-(\text{OR})_n$ はしばしば酸もしくは塩基触媒作用下で加水分解を経て $(\text{M}-(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x})$ を生成し、縮合を経て（脱水または脱アルコールにより $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 結合を形成して）、ゾルを生成し、これはその後ゲルに変換される。ゾルが個別のコロイド粒子の懸濁液または分散液である一方で、ゲルは流体成分

10

20

30

40

50

を含むポリマー固体であり、これは固体及び流動成分のいずれもが高度に分散された内部ネットワーク構造を有する。ゲルは、乾燥させ、高温で焼成して組織内に、より高密度の高いセラミック材料を形成することができる。典型的には、ゾルゲルの形成及び乾燥を含む変換は、使用される前駆体によって異なるが、室温で、または熱、例えば25 °Cから100 °Cの温度の熱を加えると発生しうる。焼成は、典型的には、400 から1000 の温度で実施される。

【0069】

本発明で使用されるTiO₂の典型的な前駆体は、チタンテトライソプロポキシド (TTIP)、四塩化チタン (TTC)、チタンテトラブトキシド (TTBu)、チタンジイソプロポキシドビスアセチルアセトネート (Ti(acac)₂OiPr₂)、テトラエチルオルトチタネート (TEOT)、テトラメチルオルトチタネート (TMOT) またはテトラプロピルオルトチタネート (TPOT) であってよい。

10

本発明で使用されるSiO₂の典型的な前駆体は、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) またはテトラメチルオルトシリケート (TMOS) であってよい。

【0070】

前駆体組成物は、(a) 1~6の原子価を有する金属の少なくとも一つの金属コアのアルコキシド前駆体と、(b) 少なくともSiO₂またはSi_xO_y (x及びyは互いに独立に0.1から2の間に含まれる) のアルコキシド前駆体との混合物を含んで良く、これは本発明による連続相の前記「ゾルゲル」及び乾燥プロセスの後の生成をもたらす。

【0071】

連続相が、金属Mを有する少なくとも一つの金属酸化物とSiO₂またはSi_xO_yとの混合物から、特に第2の実施態様の組織内に得られる場合、前駆体組成物は、2から98、特に5から95、さらに具体的には25から50の範囲のM/Siモル比を有して良い。

20

MがTiである場合、前駆体組成物は、2から98、特に5から95、さらに具体的には25から50の範囲のTi/Siモル比を有して良い。

いずれの実施態様についても、pHは6.5から1、特に5から2、さらに具体的には4から2の範囲であってよい。

【0072】

工程 (iii) : フォトニック結晶の形成

コロイド結晶テンプレートの有機ポリマー粒子は、上記の前駆体の変換プロセスと同時にまたはその後除去することができる。典型的には、組織の材料が、ある程度の収縮は許容されるものの、その多孔質構造が崩壊せず、細孔サイズ及び形状が著しく劣化することもない十分な状態となるまでは、テンプレートは除去されるべきでない。テンプレートの除去は、典型的には、焼成 (または熱分解) または抽出によって達成される。

30

【0073】

好ましくは、有機ポリマー球体の少なくとも約80質量%、より好ましくは少なくとも約95質量%、最も好ましくは少なくとも約98質量%が複合材料から除去される。しかしながら、以上に説明したように、細孔内に残留炭素が存在しうる。例えば、15質量%もの炭素が、非酸化性雰囲気中でテンプレート粒子を焼成した後にも残留する可能性がある。

【0074】

しかしながら、本発明の第2の実施態様によれば、焼成後に残る炭素が少ないことが好ましい。実際、第2の実施態様の好ましい態様によれば、材料は、色を提供する逆オパールに関連しないが、高い透明性を有するフォトニック結晶を得ることに焦点を合わせている。

40

【0075】

いずれの実施態様についても、焼成は、典型的には300 から1000、特に300 から700 の温度で実施できるが、これはテンプレートとして使用される球体及び形成される無機組織の組成によって異なる。加熱は、例えばオープンで実施可能である。これは、さらに、金属酸化物の性質に応じて特定のレベルで実施されてもよい。

【0076】

50

両方の実施態様の好ましい態様によれば、焼成は、有機ポリマー球体を除去するために使用される。

以上に定義された第1の実施態様によれば、焼成は、不活性もしくは酸化雰囲気下、特に空気下で実施してよい。

以上に定義された第2の実施態様によれば、焼成は、好ましくは、酸化雰囲気下で実施され、ほとんどの有機ポリマー球体がCO₂生成物として除去される。

酸化雰囲気は、空気流下で得てよい。

【0077】

実際、酸化雰囲気下、例えば空気流下で焼成を行った場合には、得られる粒子の細孔内にはカーボンブラックがほとんど堆積せず、焼成ポリマーの大部分が二酸化炭素に変換されることが観察される。対照的に、不活性雰囲気下、例えば窒素またはアルゴン下では、かなりの量のカーボンブラックが細孔内に残り、わずかに着色した白色を生成する。

【0078】

特に、本発明者らは、温度勾配の制御により、PMMA球体の直径に対する細孔の直径の減少を制御できることを見出した。特定の実施態様によれば、焼成条件は、直径減少率が一定になるように決定される。

【0079】

得られた粒子、または粒子の凝集体は、0.8から500 μmのサイズを呈する。したがって、特許請求される範囲に適合する粒径、すなわち、高い可視光反射率を提供する5から10 μmの粒径を得るために、以下のさらなる工程を実施してよい。得られた粒子は、溶媒中、例えばエタノール溶液中に分散させ、次いで粉碎及びふるい分けして、20ミクロン未満のサイズの粒子を単離してよい。

【0080】

その後、得られた粒子を溶媒中、例えばエタノール溶液中に、0.01g.L⁻¹から1g.L⁻¹の間、好ましくは0.1から0.20g.L⁻¹の濃度で分散させてよい。24から48時間後、上澄みを吸引除去し、得られた粒子を回転させ、エタノールで洗浄した後、40から50°Cの範囲の温度のオープンで乾燥させてよい。得られた粒子のサイズは1から20ミクロン、さらには5から10ミクロンであってよい。

【0081】

皮膚の表面外観を改善するための粒子の使用

以下の実施例に示されるように、本発明者らは、本明細書に上述される粒子が皮膚の表面外観の改善に特に適していることを実証した。

本発明に従って調製された材料は、最小量の可視光の後方散乱、及び皮膚に自然な効果をもたらして欠陥を矯正するための適切な量の透過を可能にする。

本発明によれば、ソフトフォーカス効果特性は、少なくとも2つの光学パラメータ：透明度とヘイズを含む。これらの測定値は上述されており、実施例においても説明されている。

【0082】

本発明によるいずれの実施態様の無機材料も、特に非常に不鮮明な外観を可能にし、耐久性のある方法で、実際に小皺及びより目立つしわの視認性を低減する一方で、起伏、色の不規則性、または加齢に関連した不規則性のある皮膚に適用した場合に、自然で不透明ではない外観を確実にするために、可視、無色またはわずかに着色された中で透明である。したがって、カモフラージュ効果は、本発明によるいずれの実施態様の無機材料を皮膚に適用される化粧品組成物に用いることによって提供される。

【0083】

実際、実施例2及び対応する表3に明らかなように、本発明による無機材料が、興味深い透明度及びヘイズ値を達成可能であり、特に材料M3 (TiO₂ / SiO₂ 50:50) について、比較用シリカベースのSunsphere H33及びPMMAベースのCovabeads LH85材料に匹敵する透明度を示すが、これら二つよりも高いヘイズ値を示すことが判明している。これらと同様の観察が、3または5%の材料を含む化粧品フィルムについても行われた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

本発明によれば、粒子、特に実施例 2 のシリカベースのもの M5-M7 は、その後、青色、緑色、または赤色を帯びた薄い色を示す可能性がある。着色は、材料内の空隙の空間配置が材料に照射される入射光の回折を引き起こすように、様々な物理的要因による。この現象は、材料内部の細孔径、粒子の性質（SiO₂材料は、当業者には、可視領域内のエネルギーバンドギャップの発生によりこうした着色効果を生み出すことが知られている）、及び細孔内の添加物、例えばカーボンブラックの存在とも関連している。

【 0 0 8 5 】

本発明は、前記組成物をこれを必要とするヒトの皮膚に適用する工程を含む、皮膚の視覚的覚的及び/または触覚的の不規則性を低減するための上述の方法に及ぶ。

10

【 0 0 8 6 】

化粧品組成物

その態様の 1 つによれば、本発明は、本発明に適した、即ち第 1 または第 2 の実施態様に適した無機材料を、化粧品として許容される媒質中に、特に組成物の全質量に対して 0.1 から 30 質量% の範囲、特に 0.1 から 15 質量% の範囲、好ましくは 0.5 から 10 質量% の範囲の量で含む化粧品組成物に関し、これを説明している。

本発明による組成物は、好ましくは改善されたソフトフォーカス効果特性を有する。

【 0 0 8 7 】

前記化粧品組成物は、生理学的に許容される媒質、すなわち、ヒトのケラチン物質、特に皮膚、より具体的には顔の皮膚に適用可能な無毒媒質を含み、快適な外観、匂い、及び感触のものである。

20

特に、前記化粧品組成物は、こうした不規則性または不完全性を有する皮膚または老化した皮膚の起伏における不規則性または不完全性のマスキングの付与に寄与する。

【 0 0 8 8 】

本発明による前記化粧品組成物は、特に老化した皮膚に適用することができる。

前記化粧品組成物は、不完全性、特に、紅皮症、ざ瘡痕の小皺、拡張した毛穴、または過角化に関連する不規則性を有する皮膚に適用することができる。

前記化粧品組成物は、老化防止活性剤及び/または脂性肌に作用する活性剤、UV フィルタ剤、色素脱失活性剤、または保湿剤をさらに含んでよい。

【 0 0 8 9 】

30

本発明による化粧品組成物は、本発明に適合する無機材料の混合物を含むことができる。

本発明の組成物は、いかなる形態であってもよい。これは、例えば、ペースト、固体、ゲル、またはクリーム、または粉末であってもよい。これは、エマルジョン、例えば、水中油型または油中水型エマルジョン、多相エマルジョン、例えば、油中水中油型エマルジョンまたは水中油中水型エマルジョン、あるいは無水ゲルを含む固体、硬質、または柔軟なゲルであってもよい。

【 0 0 9 0 】

組成物は、半透明の無水ゲル及び透明な無水ゲルから選択される形態であってもよい。本発明の組成物は、例えば、外部または連続性の脂肪相を含み得る。この組成物は無水であってもよい。別の実施態様では、本発明の組成物は透明または澄んでいてよく、例えば、顔料を含まない組成物を含む。組成物はまた、成型組成物であるか、スティックまたは皿として注型することができる。一実施態様における組成物は、成型スティックまたは注がれたスティックなどの固体である。本発明の組成物は、唇用組成物、例えば、口紅または液体リップカラー、ファンデーション、またはマスカラ製品の形態であってもよい。

40

【 0 0 9 1 】

本発明の組成物はまた、検討中の分野で通常使用される任意の添加剤を含むことができる。例えば、カプセル化されていない顔料、フィルム形成剤、構造化ポリマー、分散剤、酸化防止剤、精油、防腐剤、香料、ワックス、媒質中に分散可能な脂溶性ポリマー、充填剤、中和剤、化粧品及び皮膚科の活性剤、例えば、皮膚軟化剤、保湿剤、ビタミン、しわ防止剤、必須脂肪酸、サンスクリーン、及びこれらの混合物を添加可能である。こうした

50

成分の非網羅的な列挙は、本明細書中に参照のためにその全体を援用することとする2003年12月12日に出願された米国特許出願公開第10/733,467号明細書中に見られる。こうした付加的成分のさらなる例は、本願が優先権を主張する出願を含むがこれに限定されるものではない、本明細書中に参照のためにその全体を援用することとする別の参考文献中に見られる。こうした付加的成分のさらなる例は、International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (9th ed. 2002)に見出される。

【0092】

当業者は、本発明による組成物の有利な特性が想定される添加によって悪影響を受けないか、または実質的に悪影響を受けないように、任意の付加的添加剤及び/またはその量を慎重に選択するであろう。

10

【0093】

これらの物質は、所望の特性、例えば濃度及びテクスチャーを有する組成物を調製するために、当業者により様々に選択され得る。

これらの添加剤は、組成物中に、この総質量に対して0%から99%（例えば0.01%から90%）、さらに0.1%から50%（存在する場合）の割合で存在してもよい。

【0094】

好ましい実施態様によれば、組成物は、顔料、染料、例えば脂溶性染料、真珠光沢剤、及び真珠箔から選択される少なくとも1つのカプセル化されていない着色剤を含む。

【0095】

本発明により使用できる代表的な脂溶性染料には、スーダンレッド、DCレッド17、DCグリーン6、 β -カロテン、大豆油、スーダンブラウン、DCイエロー11、DCバイオレット2、DCオレンジ5、アナトー、及びキノリンイエローが含まれる。脂溶性染料は、存在する場合は、一般に、組成物の総質量の20質量%まで、例えば0.0001%から6%までの範囲の濃度を有する。

20

【0096】

本発明の好ましい実施態様によれば、組成物は無水である。「無水」とは、この組成物が実質的に水を含まない（すなわち、組成物の約0.1質量%未満の水を含む）ことを意味する。

【0097】

他の好ましい実施態様によれば、本発明の組成物はさらに水を含む。この実施態様において、水は、好ましくは、組成物の総質量に対して約0.1から約70%、好ましくは約0.5から55%、より好ましくは約1から約45%の範囲の量で存在する。好ましくは、こうした含水化粧品組成物は、唇用組成物（例えば、口紅または液体リップカラー）、ファンデーション、またはマスカラであり、またエマルションまたは分散液である。

30

【0098】

本発明の組成物は、着色もしくは無着色皮膚科組成物、あるいは皮膚及び/または唇のためのケア組成物の形態、スティック形態の抗日光組成物またはメイクアップ除去製品の形態であり得る。特に、皮膚または唇のケアベース（寒さ及び/または日光及び/または風からの保護のためのリップバーム、あるいは皮膚、爪、または髪のためのケアクリーム）として使用できる。

40

【0099】

本発明の組成物は、皮膚用の着色メイクアップ製品、特に、任意にケアもしくは処置特性を有するファンデーション、頬紅、フェイスパウダー、アイシャドー、コンシーラー製品、アイライナー、身体用メイクアップ製品；唇用メイクアップ製品、例えば、任意にケアもしくは処置特性を有する口紅の形態であって良い。

【0100】

言うまでもなく、本発明の組成物は、化粧品としてもしくは皮膚科学的に許容されるべきであり、すなわち、非毒性の生理学的に許容される媒質を含有し、且つ、ヒトの皮膚または唇に適用可能であるべきである。本発明の目的のために、「化粧品として許容される」との表現は、快適な外観、匂い、感触、及び/または味の組成物を意味する。

50

【0101】

他の好ましい実施態様によれば、皮膚に関連する欠陥、例えば、欠点、色の不規則性、または変色を、こうした欠陥を覆うかまたは隠すのに十分な量で本発明の組成物を皮膚に適用することによって覆うかまたは隠す方法が提供される。

【0102】

前述の3つの好ましい実施態様によれば、本発明の組成物は、皮膚の所望の領域に、皮膚の処置、ケア、及び/またはメイクアップのために十分な量で局所的に適用されて、皮膚に関連する欠陥、皮膚の欠点、色の不規則性、または変色を覆うかまたは隠す。この組成物は、所望の領域に必要なに応じて、好ましくは1日1回または2回、より好ましくは1日1回適用され、その後、好ましくは衣類または他の物体などと接触する前に乾燥させてよい。

10

【0103】

実施例実施例1：多孔質粒子（M1からM7）

図7の材料は、本発明の第1の実施態様の範囲内に包含され、すなわち、ソフトフォーカスを改善するための美容方法を実施するのに適している。

【0104】

1.1. M1からM4の全ての材料の調製のための一般手順1.1.1. PMMA球体の調製

20

4口の3リットルフラスコに、テフロン（登録商標）刃スターラー、コンデンサー、熱電対を含むNMRチューブ、及びガラスピペット窒素バブラーを取り付けた。必要に応じて、すべての付属物はゴム栓でフラスコに取付けた。フラスコを加熱マントルに入れ、熱電対を温度コントローラーに接続した。

【0105】

M1からM4に使用される270から280nmの球体について、200mLのメチルメタクリレート（99%）（MMA）及び1900mLの水をフラスコに加え、混合物を350RPMで機械的攪拌した。攪拌しつつ、窒素をゆっくりと溶液に吹き込み、フラスコを安定するまで80に加熱した。安定温度に達した後、2,2'-アゾビス（2メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（97%）開始剤を18mLの水に溶解させ、MMA/水混合物に添加した。次いで、窒素バブラーを取り外し、ガラス栓で置き換えて、重合混合物を約3時間反応させた。その後、球体懸濁液を冷却し、グラスウールでろ過して、形成され得たあらゆる大型のポリマー凝集体を除去した。球体合成は、典型的には、PMMA球体の16wt%懸濁液を約2.1Lもたらした。

30

【0106】

PMMA球体は、Malvern hydro 2000装置を用いてSLSレーザー回折レーザーによって特徴付けた。

10gのPMMA懸濁液を100gの水に溶解させ、得られた溶液を3から4のオブスキュレーションが得られるまで測定セルに導入した。

【0107】

40

1.1.2. コロイド結晶形成

懸濁液を1300RPMで3日間遠心分離した。遠心分離後、懸濁液の水部分を、規則配列球体を乱すことなくピペットで慎重に除去した。残りの固体部分は約3日間乾燥させた。乾燥後、テンプレートは手で簡単に破壊された。破壊困難なテンプレートの部分は、不完全な乾燥を示しており、さらに乾燥させた。

【0108】

得られたコロイド結晶を、走査型トンネル顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により特徴付け、本発明の材料の細孔径及びコロイドの単純球体直径を測定した。

【0109】

1.1.3. 複合コロイド結晶の形成

50

TiO₂とSiO₂を様々な比率で含む液体前駆体を合成した。

所与の比率でTiO₂とSiO₂を含む液体前駆体の典型的な処方は、対応する量のイソプロパノール及びHClに添加された対応する量のテトラエチルオルトシリケート (TEOS) からなる。

【0110】

次いで、混合物を磁気攪拌棒を使用して1分間攪拌した。1分後、対応する量のチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を、攪拌を続けつつ滴下した。溶液は暗黄色になり、約5分間攪拌したところ、淡黄色の着色が生じた。

【0111】

乾燥したテンプレートを、18mLのガラスシンチレーションバイアルに、各バイアルに約1から2gのテンプレートを入れて分離した。破壊したPMMAテンプレート片をシンチレーションバイアルの底部に置き、前駆体を、バイアルの底部に、3:4の前駆体:テンプレート質量比を採用してピペットで移した。材料を24時間浸透させた。浸透後、テンプレートの外側に残っている液体を全てピペットで取り除き、バイアルを大気に開放して、テンプレートを24時間乾燥させた。

10

【0112】

1.1.4. SiO₂-TiO₂フォトニック結晶の形成

乾燥した前駆体/テンプレート複合体を20mLのアルミナポートに入れ、Lindberg/Blue M 800W管状炉内の石英管内で加熱した。合成は、試料から炭素を除去して可視領域の透過率を高めるために、0.6L/minの空気流下で実施した。材料を、5 /minで550

20

【0113】

1.2. M5からM7の材料の調製の一般的な手順

1.2.1. PMMA球体の調製

スターラーアンカータイプを装備した3Lのジャケット付き反応容器に、285gのメチルメタクリレート投入し、その後1.7Lの水を投入する。攪拌は、反応媒質中、窒素流下で開始する。ジャケットの温度は、90 に上昇させる。反応温度が78 に達して安定した時点で、触媒 (1.5g) を水中溶液に迅速に導入する。窒素流を止め、90 でほぼ6時間後に、反応混合物を室温まで冷却する。次いで、懸濁液を綿でろ過し、18%の球状PMMAを含む1.5Lの懸濁液を得る。

30

【0114】

1.2.2. コロイド結晶形成

PMMAコロイド懸濁液を、球体が上澄み溶液に分散しなくなるまで72時間に亘って100 0tr.mn⁻¹で遠心分離する。上澄み水を除去し、コロイド結晶を分離し、30 のオープンで乾燥させて、270gの結晶を得る。

走査顕微鏡による特性評価：得られた画像は、空隙が完全に整列していることを示す。

【0115】

1.2.3. 複合コロイド結晶の形成

6gのテトラエチルオルトシリケート、4mLのメタノール、及び3mLの脱イオン水を含む溶液を、温度計及びマグネティックスターラーを取付けた100mLのフラスコに入れる。1gの濃塩酸36Nを室温でこの溶液に加える。発熱相の後、温度が25 に達するまで反応媒質を攪拌する。

40

【0116】

さらに、15gのコロイド結晶を、ブフナー漏斗の濾紙上に並べる。シリカ前駆体溶液をコロイド結晶中にゆっくりと分散させ、その後絞って余分な溶液を除去する。浸透させた固体を回収し、30 のオープンに移して24時間置き、その間にシリカ前駆体の重縮合を行って17gの複合体を得る。

【0117】

1.2.4. 逆オパールシリカの形成

50

1.2.4.1. 雰囲気制御装置を備えたオープン内で、前工程で得られた3gの複合材料を窒素流が流れる焼成管に入れる。0.6L.mn⁻¹の窒素流の下で、温度を500 に、5 .min⁻¹で500 まで、その後2時間に亘り700 に上昇させる。炉の冷却後、固体を回収して、目に見える色の逆オパール0.46gを得る。固体を、20ミクロンのふるい上に広げた後、エタノール中に分散させ、ふるいを通す。逆オパールの粒子を含むエタノール懸濁液を、室温で24時間置く。上澄みを除去した後、固体をエタノール10ml中に再度分散させ、懸濁を沈降させる。24時間後、上澄みを除去し、固体を100 のオープンに入れて恒量にし、非常な濃厚色の0.4gの粉末を得る。

Integrating Sphere RT-060-SF LabSphereで拡散反射率を測定することにより、所定の波長で最大反射を得る。

【0118】

1.2.4.2. オープン内で、前工程で得られた3gの複合材料を、空気流が流れる焼成管に入れる。0.6L.min⁻¹の気流下、温度を500 °Cに、5 min⁻¹で上昇させる。炉を冷却後、固体を回収し、薄い可視色の逆オパール0.42gを得る。次に、固体に5% w/wのショ糖を含む溶液を含浸させ、その後、工程1.2.4.1.のように窒素流が流れる炉に入れる。焼成した固体の回収後、固体を20ミクロンのふるい上に広げた後、エタノール中に分散させ、ふるいを通させる。逆オパールの粒子を含むエタノール懸濁液を、室温で24時間置く。上澄みを除去した後、固体を10mlのエタノール中に再び分散させ、懸濁を沈降させる。24時間後、上澄み液を除去し、固体を100 のオープンに入れて恒量にし、非常な濃厚色の粉末0.38gを得る。

【0119】

SEM画像により、細孔が完全に整列した、材料の規則配列構造を検証でき、必要な細孔径分布、すなわち均一な細孔径を検証できる。

【0120】

1.3. M1からM7の材料の調製に使用される試薬の詳細量

反応物の量を以下の表1にまとめる。

PMMA球体の直径は、±5nmとして理解されるべきである。

【0121】

10

20

30

40

50

【表 1】

	TiO ₂ /SiO ₂ 比	TEOS の量 (g)	アルコール の量 (g)	HCl の 量 (g)	TTIP の 量 (g)	PMMA 球体 の直径 (nm)
M1 (本発明)	5/95	3.05	2 (イソプロパノール)	0.5	0.22	277
M2 (本発明)	25/75	1.2	1 (イソプロパノール)	0.5	0.58	277
M3 (本発明)	50/50	1.6	2 (イソプロパノール)	0.5	2.19	277
M4 (本発明)	75/25	0.8	2 (イソプロパノール)	0.5	3.27	277
M5 (本発明)	0/100	6	3.2 (メタノール)	1 HCl 36 N	X	321
M6 (本発明)	0/100	6	3.2 (メタノール)	1 HCl 36 N	X	410
M7 (本発明)	0/100	6	3.2 (メタノール)	1 HCl 36 N	X	480

表 1: M1 から M7 の材料の調製において使用される試薬の量

【 0 1 2 2 】

1.3. M1からM7の材料の特性評価

SEM画像により、細孔が完全に整列した、材料の規則配列構造を検証でき、必要な細孔径分布、すなわち均一な細孔径を検証できる（図1から7を参照）。

さらに、表2には、得られたM1からM7の材料の特性パラメータをまとめる。

形成された粒子のサイズは一定であり、5から10 μmの範囲である。

細孔の直径は、±5nmとして理解される。

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	細孔の直径 (nm)	細孔径変化	連続相の全体積分率
M1 (本発明)	227	5	0.18
M2 (本発明)	229	3	0.14
M3 (本発明)	223	9	0.14
M4 (本発明)	209	2	0.14
M5 (本発明)	288	5	0.045
M6 (本発明)	336	7	0.021
M7 (本発明)	360	7	0.12

表 2: 得られた材料の特性評価

10

【0124】

実施例 2 : 皮膚外観応用の表面外観改善における効率測定

2.1. プロトコル

実施例 1 の M1 から M7 (M4 を除く) の材料それぞれを 3 質量% 含む組成物を、表 3 に報告されるように、前記材料を下記のベース組成物 B1 と混合することにより調製した (3% の材料及び 97% のベース B1)。

20

ベース B1 (質量%) :

【0125】

【表 3】

セチルアルコール	1.25%
トリエタノールアミン	0.375%
エチレンオキシド 40 単位を含むポリエチレンステアレート	3.125%
1,2-オクタジオール	0.625%
水添ポリイソブテン (NOF Corporation の Parleam)	6.25%
イソヘキサデカン	18.75%
ステアリン酸グリセリルと PEG-100 ステアレートとの混合物 (Croda の Arlacel (登録商標) 165)	3.125%
カルボキシビニルポリマー (Lubrizol の Carbopol 981 ポリマー)	0.375%
ステアリルアルコール	1.25%
保存料	適量
水	100% とする残量

30

40

表 3

【0126】

同様の組成物を、未処理シリカ Sunsphere H33 及び Sunsphere H51 Covabeads を用

50

いて、比較組成物としてさらに調製した。

各組成物を、society BYKにより品番100045425として販売されているポリエステルフィルム上に、タイヤフィルムアプリーケーターを使用して付着させ、室内（25℃）で30分間乾燥させた50μm厚の層を設けた。得られた乾燥層について、BYC Additive & InstrumentsのHazegard plus装置を使用して、ヘイズ及び透明度の測定を実施した。

比較材料は、高密度で非多孔質のPMMA Covabead粒子及び、空隙が組織化されていないH33メソ多孔質シリカ粒子である。

形成されたフィルムの厚さは一定であり、25μmである。

2.2. 結果

表4に透明度とヘイズの結果を示す。

【0127】

【表4】

コード	質量% w/w	透明度	ヘイズ
ベース Arlacel Myrj ベースのみ（比較例）		91.52	5.412
Sunsphere H33 空隙が組織化されていないメソ多孔質シリカ （比較例）	3%	91.02	57.56
PMMA Covabeads LH85（比較例）	3%	92.06	77.68
M1（本発明）	3%	92.72	80.8
M2（本発明）	3%	92.72	80.3
M3（本発明）	3%	92.72	82.28
M4（本発明）	5%	91.96	89.6
M5（本発明）	3%	72.08	90.78
M6（本発明）	3%	80.88	83.4
M7（本発明）	3%	77.22	89.2

表4:本発明によって得られる様々な材料の透明度及びヘイズ効率測定

【0128】

2.3. 結論

M1、M2、及びM3は、3から5質量%で、化粧品フィルムの可視範囲における優れた透明性（91から93に含まれる）及び優れたヘイズ力（80以上）をもたらす。このヘイズ力は、空隙が組織化されておらず、一般にソフトフォーカス特性を求めて使用されている多孔質シリカ材料（H=57.56）よりもはるかに優れている。これはまた、そのサイズが10nmを中心とし、非多孔質であるLH85 PMMA covabeads（H=77.68）よりもはるかに効率的である。

【0129】

M5、M6、及びM7の材料は、これらを含むフィルムに青、緑、及び赤色を付与するという事実により、比較用のものに比べて著しく優れたヘイズ力及びより低い透明度を示す。実際のところ、これら3つの材料は、光の回折現象を引き起こす空隙の空間的配置により、青、緑、及び赤の反射光を示す。

【0130】

実施例3：M1からM4の無機粒子を含む化粧品組成物

上記実施例2で調製した本発明の組成物を皮膚に適用し、試験した皮膚全体にカモフラ

ーシュ効果が観察された。換言すれば、皮膚の表面外観の改善は、起伏、着色の不規則性、または加齢に関連する不規則性欠陥を含む皮膚への前記組成物の適用後に明確に示した。

【図面】

【図 1】

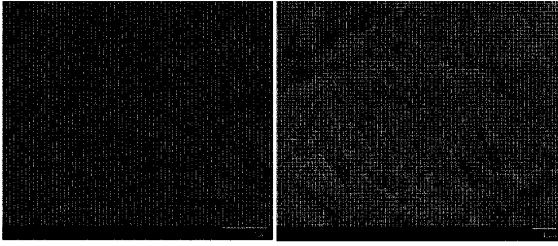


FIGURE 1

【図 2】

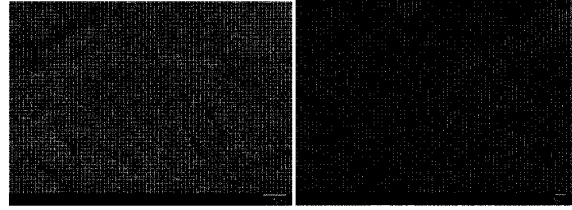


FIGURE 2

10

【図 3】

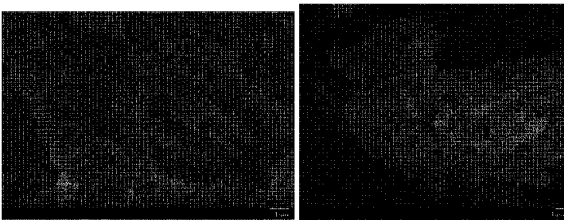


FIGURE 3

【図 4】

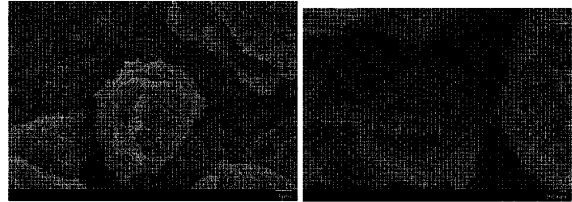


FIGURE 4

20

【図 5】

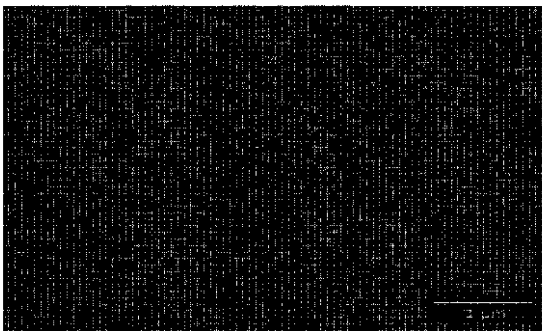


FIGURE 5

【図 6】



FIGURE 6

30

40

50

【 図 7 】

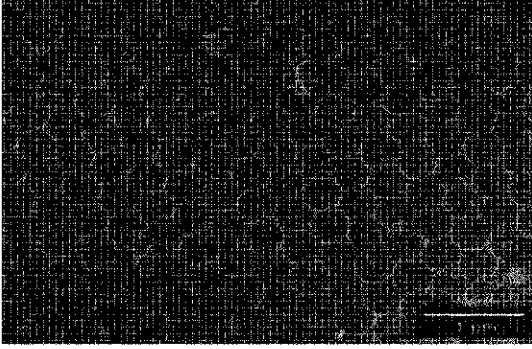


FIGURE 7

【 図 8 】

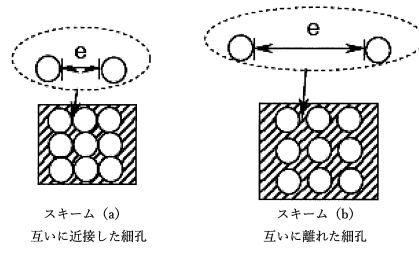


FIGURE 8

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K 8/29 (2006.01)

A 6 1 K 8/29

A 6 1 Q 1/02 (2006.01)

A 6 1 Q 1/02

C 0 1 B 33/12 (2006.01)

C 0 1 B 33/12

A

C 0 1 B 33/12

Z

エレ・１・ロレアル

(72)発明者

ジュリー・ベナディエール

フランス・９３６００・オーネー・スー・ボア・アヴニユ・ウージェーン・シュエレ・１・ロレアル

合議体

審判長 瀬良 聡機

審判官 阪野 誠司

審判官 野田 定文

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 6 1 2 3 9 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

A61K 8/00- 8/99

A61Q 1/00-90/00