

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5079230号
(P5079230)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8L 29/04 (2006.01)	CO8L 29/04	A
CO8L 33/02 (2006.01)	CO8L 33/02	
A61K 8/81 (2006.01)	A61K 8/81	
A61K 8/27 (2006.01)	A61K 8/27	
A61K 8/02 (2006.01)	A61K 8/02	

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-329815 (P2005-329815)	(73) 特許権者	000113470
(22) 出願日	平成17年11月15日(2005.11.15)		ポーラ化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-137932 (P2007-137932A)		静岡県静岡市駿河区弥生町6番48号
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)	(74) 代理人	100100549
審査請求日	平成20年10月10日(2008.10.10)		弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100090516
			弁理士 松倉 秀実
		(74) 代理人	100089244
			弁理士 遠山 勉
		(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100137338
			弁理士 辻田 朋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウィスカー状の金属酸化物及びその複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性高分子の存在下、亜鉛塩とアルカリとを反応させ、亜鉛酸化物乃至は水酸化物と、水溶性高分子の複合体を形成せしめ、しかる後に該複合体以外の生成物を含みアルコールで洗浄し、ついで乾燥させる工程を有し、前記水溶性高分子が、ポリアクリル酸及び/又はその塩、ポリメタクリル酸及び/又はその塩又はポリビニルアルコールであることを特徴とする、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体の製造方法。

【請求項2】

前記微粒子亜鉛酸化物・高分子複合体における、微粒子亜鉛酸化物の形状がウィスカー状（ヒゲ状）であることを特徴とする、請求項1に記載の微粒子亜鉛酸化物・高分子複合体の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2の製造方法で製造されることを特徴とする、水溶性高分子と微粒子の亜鉛酸化物乃至は水酸化物の複合体であって、前記亜鉛酸化物乃至は水酸化物がウィスカー状の形状で存在していることを特徴とする、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の方法により、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を製造する工程、および、前記微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を、酸化雰囲気中で500～1000で焼成することにより水溶性高分子を焼滅する工程を有するこ

とを特徴とする、ウィスカー状の亜鉛酸化物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を含有する皮膚外用剤。

【請求項 6】

含水剤形であることを特徴とする、請求項 5 に記載の皮膚外用剤。

【請求項 7】

化粧料であることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の皮膚外用剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ウィスカー状の金属酸化物、その高分子との複合体とその製造法、該複合体を含有してなる化粧料に関する。

【背景技術】

【0002】

顔料等無機物粒子の殆どは、水系で製造され、本来親水的である。しかしながら、水系反応で造る無機物粒子は、出来た瞬間から粒子成長が始まり、超微粒子として取り出すことが出来ないばかりか、水中では、極性の関係で、粒子同士の凝集が起こり易く再分散性も困難な分散物となる。又その後のハンドリングを容易にするために一度乾燥して粉末状にすると、粒子表面が活性化して、粒子同士が非常に強い凝集力で結びつき、更には極性の強い水への再分散性は一段と難しいものとなる。一方、顔料等無機物粒子を水系で用いる用途は無限に等しくあり、曰く水系塗料、絵具、化粧品、食料品、水系インク等である。近年、これらの用途に用いられる無機物粒子は、使用機器や使用法の高度化および精密化に伴い、一層微細で分散性の良いものが求められるようになった。これらの用途の一例を挙げるならば、例えば、化粧品のサンスクリーン剤のUVカット材として良く用いられる酸化チタンや酸化亜鉛は本来白色粉末で水に分散させると白濁溶液と成り、顔や体に塗布すると白っぽくなってしまいうので、超微粒子化して、透明性を上げる方法が盛んに研究されている。また、インクジェット式プリンター用の顔料は微細なほど印刷像を鮮明するので、これまで無機顔料は大き過ぎて用いられなかったが、最近耐候性を上げるために無機顔料が注目されており、微粒子化が盛んに検討されるようになった。しかしながら、上述の例では、無機物粒子を微粒子化して水へ分散させる為には非常に強力な粉砕力が必要であり、また分散化およびその後の再凝集を抑えるために多量の表面活性剤が必要である。(例えば、特許文献 1 を参照)これであると粒子の細かさにはおのずと限界が生じ、活性剤の種類と量によっては用途に制限が加えられているのが現状であった。即ち、水分散性に優れる微粒子の金属酸化物乃至は水酸化物が求められていたと言える。

20

30

【0003】

一方、化粧料における顔料たる金属酸化物乃至は水酸化物の光学効果は、その粒径ばかりに影響を受けるのではなく、その形状によっても影響を受けることが知られている。(例えば、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 を参照)即ち、金属酸化物において、その形状をコントロールする技術は有用と言える。金属酸化物乃至は水酸化物の形状のコントロールにおいて、微粒子ウィスカー状にコントロールする技術は全く知られていない。

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2001 - 207060 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 289932 号公報

【特許文献 3】特開平 07 - 157312 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 146238 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 272466 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0005】

本発明は、このような状況下為されたものであり、化粧品に有用な、微粒子ウイスキー状の金属酸化物乃至は水酸化物を提供することを課題とする。尚、本発明において、「微粒子」とは、金属酸化物乃至は水酸化物における短径が0.5～0.001 μmであり、かかる微粒子には高分子の部分は含まれない。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような状況に鑑みて、本発明者らは、水分散性に優れる、微粒子でその形状がコントロールできる金属酸化物を求めて、鋭意研究努力を重ねた結果、水溶性高分子の存在下、金属ハロゲン化物とアルカリとを反応させ、金属酸化物乃至は水酸化物と、水溶性高分子の複合体を形成せしめ、しかる後に該複合体以外の生成物を含水アルコールで洗浄し、ついで乾燥させる工程を経て金属酸化物乃至は水酸化物を製造することにより、その形状を微粒子で、且つ、ウイスキー状にコントロールできることを見出し、発明を完成させるに至った。即ち、本発明は以下に示すとおりである。

(1) 水溶性高分子の存在下、亜鉛塩とアルカリとを反応させ、亜鉛酸化物乃至は水酸化と、水溶性高分子の複合体を形成せしめ、しかる後に該複合体以外の生成物を含水アルコールで洗浄し、ついで乾燥させる工程を有し、前記水溶性高分子が、ポリアクリル酸及び/又はその塩、ポリメタクリル酸及び/又はその塩又はポリビニルアルコールであることを特徴とする、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体の製造方法。

(2) 前記微粒子亜鉛酸化物・高分子複合体における、微粒子亜鉛酸化物の形状がウイスキー状(ヒゲ状)であることを特徴とする、(1)に記載の微粒子亜鉛酸化物・高分子複合体の製造方法。

(3) (1)又は(2)の製造方法で製造されることを特徴とする、水溶性高分子と微粒子の亜鉛酸化物乃至は水酸化物の複合体であって、前記亜鉛酸化物乃至は水酸化物がウイスキー状の形状で存在していることを特徴とする、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体。

(4) (1)又は(2)に記載の方法により、微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を製造する工程、および、前記微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を、酸化雰囲気500～1000で焼成することにより水溶性高分子を焼滅する工程を有することを特徴とする、ウイスキー状の亜鉛酸化物の製造方法。

(5) (3)に記載の微粒子亜鉛酸化物乃至は水酸化物・高分子複合体を含有する皮膚外用剤。

(6) 含水剤形であることを特徴とする、(5)に記載の皮膚外用剤。

(7) 化粧品であることを特徴とする、(5)又は(6)に記載の皮膚外用剤。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、化粧品に有用な、微粒子ウイスキー状の金属酸化物乃至は水酸化物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

(1) 本発明の微粒子の金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体

本発明の微粒子の金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体は、金属の水溶性塩、例えば、塩化物などのハロゲン化物や、硝酸塩などを水性担体中、水溶性高分子の存在下、水溶性の塩基で中和し、金属塩の陰イオン残基と水酸イオンとをイオン交換することにより製造される。前記金属酸化物乃至は水酸化物を構成する金属としては、例えば、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、チタニウム、バリウム、マンガン、セリウム、コバルト、カルシウム、カドミウム、ストロンチウム、銅、クロミニウム、ジルコニウム、金、銀等が例示でき、これらの内では、両性金属に属するものが好ましく、亜鉛、アルミニウムなどが好適に例示できる。特に、光学的効果から、亜鉛が特に好ましい。これらの金属塩は唯一種を用いることも出来るし、二種以上を用いて複合金属酸化物乃至は水酸

10

20

30

40

50

化物の形態にすることも出来る。又、水溶性高分子としては、水に透明な性状で「溶ける」ものであれば特段の限定はされないが、カルボキシ基乃至はその塩の形態の基を有するものであることが好ましく、具体的には、アクリル酸乃至はメタクリル酸を構成のモノマーとするポリマー乃至はコポリマー及び/又はそれらの塩が好ましく例示できる。前記「溶ける」とは一樣な分布をすることを意味する。かかる高分子の塩としてはナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好適に例示できる。これ以外の水溶性高分子としては、例えば、アルギン酸及び/又はその塩、カルボキシメチルセルロース及び/又はその塩などが好適に例示できる。前記金属塩と、水溶性高分子との質量は、金属塩を金属酸化物乃至は水酸化物に換算して、該金属酸化物乃至は水酸化物が60質量%以上になるように、より好ましくは、好ましくは60%~99%であり、更に好ましくは85%~99%である様に設定しておくことが好ましい。前記水性担体としては、水を含むことが必須であり、更に、水と可溶性有機溶剤とを混和して用いることが好ましい。一般的に、水系で金属塩を加水分解して水酸化物や酸化物を造る工程で、少量又は多量の有機溶媒を混和させると、金属塩の加水分解物は酸化物になることが知られている。本発明の製造方法において用いられる水可溶性有機溶媒は金属塩の加水分解物を直接酸化物へ導くために用いられ、水と混和する有機溶媒ならばほとんどのものが使用可能である。この様な有機溶媒には、メタノール、エタノール、イソプロパノールの様なアルコール類、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオールの様なジオール類、アセトンの様なケトン類、テトラヒドロフランの様なフラン類、分子量200以下のエチレングリコール類、メトキシエタノール、エトキシエタノールのようなエチレングリコールモノエーテル類が上げられる。この様な水可溶性有機溶媒の混合割合は、概ね水：水可溶性有機溶媒が重量比で1：9~9：1の範囲である。反応終了後は含水アルコールなどで洗浄し過剰の塩を除去することが好ましい。又、金属酸化物乃至は水酸化物を生成させるための塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が好ましく例示でき、かかる塩基の添加量は、金属塩と等量かやや過剰気味が好ましい。斯くして、水性担体中で、水溶性高分子と、水可溶性金属塩と、塩基とを反応させて得られた金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体は、遠心分離などを行うことにより沈殿する。かかる沈殿は1回乃至は数回、前記の有機溶剤を含む水性担体で洗浄することにより、不要な反応生成物を取り除くことが出来る。この様な処置を行った後に、沈殿を乾燥させることにより、本発明の微粒子の金属酸化物と高分子の複合体を得ることが出来る。乾燥は30~100の加温下で1~24時間程度送風乾燥することにより為される。斯くして、水溶性高分子とウイスキー状の金属酸化物乃至は水酸化物とが絡み合った複合体が得られる。かかる複合体は、水溶性高分子と複合しているため、このものだけでも水性担体に均一に分散する作用に優れる。又、ウイスキー状であることから、外見における、白味が少なく透明性が高い。紫外線防護効果にも優れるので、白味を感じさせない紫外線防護化粧料の原料として好適である。かかる複合体は酸化雰囲気500~1000で焼成することにより、水溶性高分子を焼滅させることができ、ウイスキー状の金属酸化物とすることが出来る。

【0009】

(2) 本発明の皮膚外用剤

本発明の皮膚外用剤は、前記本発明の金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体を含有することを特徴とする。本発明の化粧料における、前記金属酸化物乃至は水酸化物と水溶性高分子の複合体の好ましい含有量は、総量で、0.1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。かかる量は、皮膚外用剤の剤形、種類により異なるが、前記の範囲において、仕上がりが、不自然な白さを感じさせず、優れた紫外線防護効果を奏する。本発明の皮膚外用剤としては、通常知られている粉体含有皮膚外用剤であれば、特段の限定無く適用でき、例えば、サンケアミルク、サンケアパウダー、サンブロックなどの紫外線防護化粧料、アンダーメイクアップ、ファンデーション、コントロールカラー、プレストパウダー等のメイクアップ化粧料、特に、サマーメイクアップ化粧料などが好適に例示できる。剤形としては二層分散ローション剤形、乳化剤形、粉体剤形或いはオイル剤形など何れの剤形にも応用できる。特に好ましい剤形は、水性担体を含有する、二

10

20

30

40

50

層分散ローション剤形乃至は乳化剤形である。

【0010】

本発明の皮膚外用剤においては、前記本発明の複合体以外に、通常皮膚外用剤で使用される任意成分を含有することが出来る。この様な任意成分としては、例えば、マカデミアナッツ油、アボガド油、トウモロコシ油、オリーブ油、ナタネ油、ゴマ油、ヒマシ油、サフラワー油、綿実油、ホホバ油、ヤシ油、パーム油、液状ラノリン、硬化ヤシ油、硬化油、モクロウ、硬化ヒマシ油、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナウバロウ、イボタロウ、ラノリン、還元ラノリン、硬質ラノリン、ホホバロウ等のオイル、ワックス類；流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類；オレイン酸、イソステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸等の高級脂肪酸類；セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール等；イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸ヘキシルデシル、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-エチルヘキサ酸エチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサ酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサ酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサ酸ペンタンエリトリット等の合成エステル油類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン；オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状ポリシロキサン；アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン等のシリコーン油等の油剤類；脂肪酸セッケン（ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等）、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル等のアニオン界面活性剤類；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、ラウリルアミンオキサイド等のカチオン界面活性剤類；イミダゾリン系両性界面活性剤（2-ココイル-2-イミダゾリニウムヒドロキサイド-1-カルボキシエチロキシ2ナトリウム塩等）、ベタイン系界面活性剤（アルキルベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン等）、アシルメチルタウリン等の両性界面活性剤類；ソルビタン脂肪酸エステル類（ソルビタンモノステアレート、セスキオレイン酸ソルビタン等）、グリセリン脂肪酸類（モノステアリン酸グリセリン等）、プロピレングリコール脂肪酸エステル類（モノステアリン酸プロピレングリコール等）、硬化ヒマシ油誘導体、グリセリンアルキルエーテル、POEソルビタン脂肪酸エステル類（POEソルビタンモノオレレート、モノステアリン酸ポリオキエチレンソルビタン等）、POEソルビット脂肪酸エステル類（POE-ソルビットモノラレート等）、POEグリセリン脂肪酸エステル類（POE-グリセリンモノイソステアレート等）、POE脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノオレート、POEジステアレート等）、POEアルキルエーテル類（POE2-オクチルドデシルエーテル等）、POEアルキルフェニルエーテル類（POEノニルフェニルエーテル等）、プルロニック型類、POE・POPアルキルエーテル類（POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル等）、テトロニック類、POEヒマシ油・硬化ヒマシ油誘導体（POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油等）、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等の非イオン界面活性剤類；ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソブレングリコール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール等の多価アルコール類；ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等の保湿成分類；表面を処理されていても良い、マイカ、タルク、カオリン、合成雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸（シリカ）、酸化アル

10

20

30

40

50

ミニウム、硫酸バリウム等の粉体類、；表面を処理されていても良い、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化コバルト、群青、紺青、酸化チタン、酸化亜鉛の無機顔料類；表面を処理されていても良い、雲母チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等のパール剤類；レーキ化されていても良い赤色 202 号、赤色 228 号、赤色 226 号、黄色 4 号、青色 404 号、黄色 5 号、赤色 505 号、赤色 230 号、赤色 223 号、橙色 201 号、赤色 213 号、黄色 204 号、黄色 203 号、青色 1 号、緑色 201 号、紫色 201 号、赤色 204 号等の有機色素類；ポリエチレン末、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン粉末、オルガノポリシロキサンエラストマー等の有機粉体類；パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤；アントラニル酸系紫外線吸収剤；サリチル酸系紫外線吸収剤；桂皮酸系紫外線吸収剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤；糖系紫外線吸収剤；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4 - メトキシ - 4' - t - ブチルジベンゾイルメタン等の紫外線吸収剤類；エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；ビタミン A 又はその誘導体、ビタミン B₆ 塩酸塩、ビタミン B₆ トリパルミテート、ビタミン B₆ ジオクタノエート、ビタミン B₂ 又はその誘導体、ビタミン B₁₂、ビタミン B₁₅ 又はその誘導体等のビタミン B 類； α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、ビタミン E アセテート等のビタミン E 類、ビタミン D 類、ビタミン H、パントテン酸、パンテチン、ピロロキノリンキノン等のビタミン類等；フェノキシエタノール等の抗菌剤などが好ましく例示できる。これらの成分を常法に従って処理することにより、本発明の皮膚外用剤は製造できる。

10

【0011】

20

以下に、実施例を示して本発明について更に詳細に説明を加える。本発明がこれら実施例にのみ限定を受けない事は言うまでもない。

【実施例 1】

【0012】

< 製造例 1 >

メタノール (134 g) と水 (41 g) との混合溶媒中に硝酸亜鉛 6 水塩 (18 g) およびアクリル酸 (1 g) を溶解させ、A 液とした。室温、攪拌下 A 液に 3 N 苛性ソーダ (56 g) を、徐々に注入し、全量注入後直ちに加温し、50℃ に達したらアゾビスイソブチロニトリル (0.02 g) を添加し、そのまま昇温を続け、リフラックス温度で 1 時間持続させ、冷却した。冷後、50% 含水エタノールを用いて、デカンテーション、濾過を 3 回繰り返し、得られた沈殿物を 90℃ で 4 時間乾燥させて、乾燥物 (5.0 g) を得た。このものは 95% がウルツ鉱型酸化亜鉛であった。即ち、この沈殿は、95 質量% がウィスカー状の微粒子酸化亜鉛であり、5 質量% がポリアクリル酸である微粒子酸化亜鉛とアクリル酸の複合体 (複合体 1) であった。又、この酸化亜鉛の性状はウィスカー状であった。ウィスカーは短径が 0.03 μ m で長径が 0.9 μ m であった。顕微鏡写真を図 1 に示す。

30

【0013】

< 比較製造例 1 >

メタノール (134 g) と水 (41 g) との混合溶媒中に硝酸亜鉛 6 水塩 (18 g) およびアクリル酸 (1 g) を溶解させ、A 液とした。室温、攪拌下 A 液に 3 N 苛性ソーダ (56 g) を、徐々に注入し、全量注入後直ちに加温し、50℃ に達したらアゾビスイソブチロニトリル (0.02 g) を添加し、そのまま昇温を続け、リフラックス温度で 1 時間持続させ、冷却した。冷後、水を用いて、デカンテーション、濾過を 3 回繰り返し、得られた沈殿物を 90℃ で 4 時間乾燥させて、乾燥物 (5.2 g) を得た。このものは 95% がウルツ鉱型酸化亜鉛であった。即ち、この沈殿は、95 質量% が球状の微粒子酸化亜鉛であり、5 質量% がポリアクリル酸である微粒子酸化亜鉛とアクリル酸の複合体 (比較複合体 1) であった。又、この酸化亜鉛の性状は球状であり、その粒径は 0.03 μ m であった。顕微鏡写真を図 2 に示す。

40

【実施例 2】

【0014】

50

実施例 1 の複合体 1 を用いて、下記に示す表 1 の処方に従って、本発明の皮膚外用剤である、紫外線防護化粧品（二層分散ローション剤形）を作成した。即ち、イの成分を 80 で加熱しながら、攪拌、可溶化し、これにロの成分を分散させ、紫外線防護化粧品 1 を得た。同様の操作で、紫外線防護化粧品 1 の複合体 1 を比較複合体 1 に置換した比較化粧品 1、市販の微粒子酸化亜鉛粉末（平均粒子径 = 0.03 μ カタログ値）95 質量%とポリアクリル酸ナトリウム 5 質量%に置換した比較化粧品 2 も同様に製造した。

【0015】

【表 1】

成分	質量%
イ	
1, 2-ペンタンジオール	2
1, 3-ブタンジオール	5
エタノール	5
フェノキシエタノール	0.4
POE (20) ベヘニルエーテル	0.5
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1
水	77
ロ	
複合体 1	10
計	100

10

【0016】

< 試験例 1 >

パネルーの背部を用い、日本化粧品工業会法に則り、紫外線防護化粧品 1、比較化粧品 1 及び比較化粧品 2 の SPF（紫外線防護指数）及び PA（紫外線 A 防護ランク）を測定した。結果は、紫外線防護化粧品 1 が SPF 20.3、PA++ であり、比較化粧品 1 が SPF 17.5、PA++ であり、比較化粧品 2 が SPF 12.4、PA+ であった。本発明の複合体の効果を確認された。

20

【0017】

< 試験例 2 >

紫外線防護化粧品 1、比較化粧品 1 及び比較化粧品 2 について、塗布時の白さを評価した。パネルーの前腕内側部を用い、2cm x 4cm の部位を 3 つ作成し、各部位にそれぞれサンプルを 30mg 塗布し、5 分後にコニカミノルタ色彩色差計で無処置部位に対する明度差を計測した。結果は、紫外線防護化粧品 1 が 1.26 であり、比較化粧品 1 が 2.03 であり、比較化粧品 2 が 3.69 であった。これより、本発明の化粧品は、白さを感じさせない外観であることが判る。

30

【実施例 3】

【0018】

エタノール（116g）と水（91g）との混合溶媒中に塩化亜鉛（9g）およびポリアクリル酸（重合度 5000）（2g）を溶解させ、A 液とした。室温、攪拌下 A 液に 6N 苛性ソーダ（31g）を、徐々に注入し、全量注入終了 20 分後に加温を開始してリフックス温度で 1 時間持続させ、冷却した。冷後、50% 含水エタノールを用いて、デカンテーション、濾過を 3 回繰り返し、得られた沈殿物を 90 で 4 時間乾燥させて、複合体 2 を乾燥物（5.3g）を得た。このものは 85% がウルツ鉱型酸化亜鉛であった。このものの形状は、短径 0.02 μ m、長径 1.2 μ m のウィスカーであった。このものの顕微鏡写真を図 3 に示す。

40

【実施例 4】

【0019】

実施例 2 と同様に、複合体 2 を用いて、表 2 に従って本発明の皮膚外用剤である、紫外線防護化粧品 2 を作成した。このものの SPF は 21.1 であり、PA は ++ であった。

【0020】

【表 2】

成分	質量%
イ	
1, 2-ペンタンジオール	2
1, 3-ブタンジオール	5
エタノール	5
フェノキシエタノール	0.4
POE (20) ベヘニルエーテル	0.5
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.1
水	77
口	
複合体 2	10
計	100

10

【実施例 5】

【0021】

エタノール (116 g) と水 (91 g) との混合溶媒中に塩化亜鉛 (9 g) およびポリビニルアルコール (重合度 10000) (2 g) を溶解させ、A 液とした。室温、攪拌下 A 液に 6 N 苛性ソーダ (31 g) を、徐々に注入し、全量注入終了 20 分後に加温を開始してリフラックス温度で 1 時間持続させ、冷却した。冷後、50% 含水エタノールを用いて、デカンテーション、濾過を 3 回繰り返し、得られた沈殿物を 90℃ で 4 時間乾燥させて、複合体 3 を乾燥物 (5.3 g) を得た。このものは 85% がウルツ鉱型酸化亜鉛であった。このものの形状は、短径 0.05 μm、長径 0.9 μm のウィスカーであった。このものの顕微鏡写真を図 4 に示す。

20

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明は化粧品に応用できる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】実施例 1 の複合体 1 を表す図である。(図面代用写真)

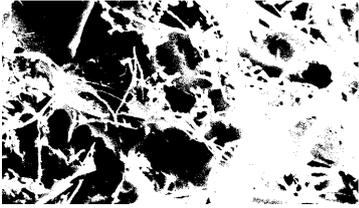
【図 2】実施例 1 の比較複合体 1 を表す図である。(図面代用写真)

【図 3】実施例 3 の複合体 2 を表す図である。(図面代用写真)

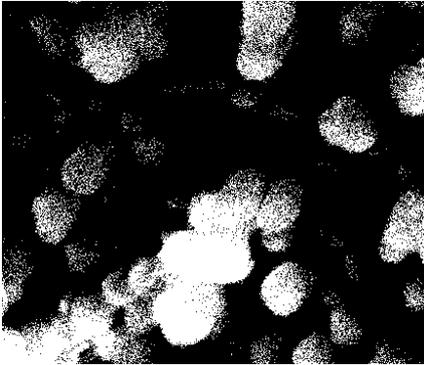
【図 4】実施例 4 の複合体 3 を表す図である。(図面代用写真)

30

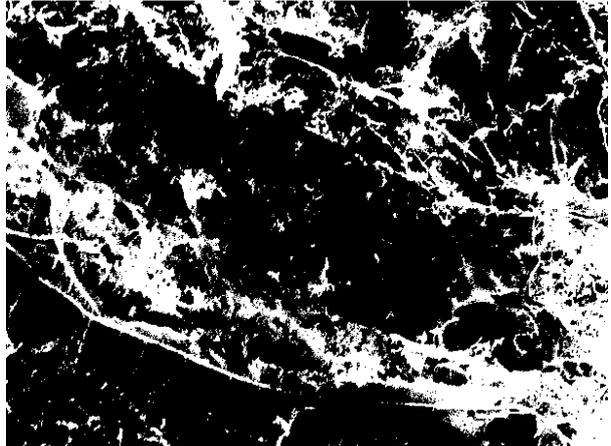
【 図 1 】



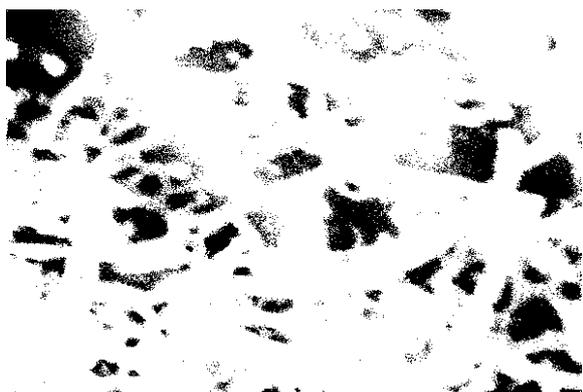
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 Q 19/00 (2006.01) A 6 1 Q 19/00
C 0 8 K 7/08 (2006.01) C 0 8 K 7/08
C 0 1 G 9/02 (2006.01) C 0 1 G 9/02 B

(72)発明者 高橋 栄治
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560番地 ポーラ化成工業株式会社 戸塚研究所内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2000-219611(JP,A)
特開平08-060022(JP,A)
国際公開第01/085848(WO,A1)
特開2001-163617(JP,A)
特開平7-232919(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08L、C08J3、C08F2、A61K8、C09C、C01G9