

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102296 A1

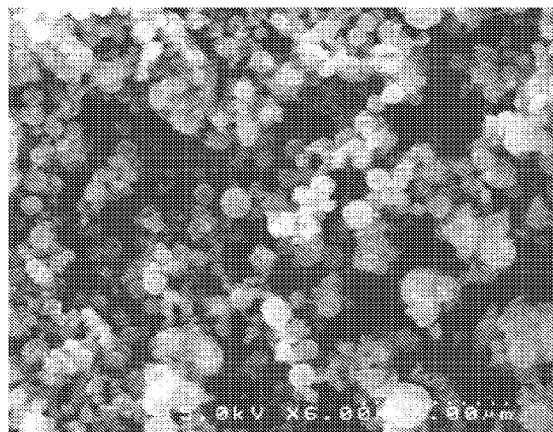
- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) A61K 8/35 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051517
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 25 日(25.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-012859 2011 年 1 月 25 日(25.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下 浩和 (MATSUSHITA Hirokazu) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ULTRAVIOLET SHIELDING COMPOSITE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME, DISPERSING LIQUID, WATER-BASED DISPERSION, AND OIL-BASED DISPERSION CONTAINING ULTRAVIOLET SHIELDING COMPOSITE PARTICLES, AND COSMETICS

(54) 発明の名称: 紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法及び紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧料

[図3]



(57) Abstract: These ultraviolet shielding composite particles comprise an organic ultraviolet absorber and metal oxide particles having ultraviolet shielding ability in resin, the average particle size thereof being 0.5 μm to 5 μm . The metal oxide particles comprise one type of more selected from the group consisting of zinc oxide, titanium oxide, cerium oxide, and iron oxide, the average particle size thereof being 0.003 μm to 0.1 μm . The content rate of the organic ultraviolet absorber is 0.1 mass% to 80 mass% and the content rate of the metal oxide particles is 1 mass% to 80 mass% in the composite particles, and the metal oxide particles are dispersed in the ultraviolet shielding composite particles. According to these ultraviolet shielding composite particles, deterioration, discoloration, decrease in in-use sensory feel of cosmetics caused by recrystallization of the organic ultraviolet absorber due to the influence of metal ion can be prevented.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/102296 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明の紫外線遮蔽複合粒子は、樹脂に有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを含有してなる平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽複合粒子であり、金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の群から選択される1種または2種以上を含みかつ平均粒子径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、この複合粒子における有機系紫外線吸収剤の含有率は $0.1\text{ 質量}\%$ 以上かつ $80\text{ 質量}\%$ 以下、金属酸化物粒子の含有率は $1\text{ 質量}\%$ 以上かつ $80\text{ 質量}\%$ 以下であり、この金属酸化物粒子は紫外線遮蔽複合粒子中に分散している。この紫外線遮蔽複合粒子によれば、金属イオンの影響により有機系紫外線吸収剤が再結晶化して化粧料の変質、変色、使用感の低下を防止することができる。

明 細 書

発明の名称：

紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法及び紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法及び紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧料に関し、更に詳しくは、スキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、ボディケア化粧品等の各種化粧品、特に、紫外線遮蔽能が必要とされるスキンケア化粧品のホワイトニング、メイクアップ化粧品のベースメイク、ボディケア化粧品のサンスクリーンに用いて好適な紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法、及び、この紫外線遮蔽複合粒子を含む紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体、並びに化粧料に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、化粧品に用いられている紫外線遮蔽材料としては、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤があり、用途に応じて使い分けられている。

無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とは、それぞれの種類に応じて遮蔽することができる紫外線の波長が異なるので、これらを適宜組み合わせることで化粧料を処方することが好ましい。

しかしながら、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とを併用すると、金属イオンの影響により有機系紫外線吸収剤が再結晶化して、化粧料の変質、変色、使用感の低下を引き起こすことから、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とを自由に混合して化粧料を処方することができないという問題点があった。

[0003] 上記問題点を解決するために、無機系の紫外線遮蔽剤を全重量のうち1～80質量%含み、粒径が30 μ m以下の紫外線遮蔽機能を有する球状樹脂粉体（特許文献1）、紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物を樹脂モノマー中に

分散させ、懸濁重合または乳化重合を行って得られた樹脂粉体（特許文献2）等が提案されており、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とが直接接触するのを避けることで、化粧品を処方していた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3469641号公報

特許文献2：特許第3205249号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の有機系紫外線吸収剤は、敏感肌の人が繰り返し使用すると、アレルギー症状を起こす等、皮膚への影響が懸念されるという問題点があった。

また、有機系紫外線吸収剤は、水に不溶なことから、その紫外線遮蔽機能を発揮させるためには特定の溶媒に溶かす必要があり、したがって、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とを混合して化粧品を処方する場合には、混合処方が難しく、特に水系化粧料を混合処方が難しく、化粧料の処方の自由度が低下するという問題点があった。

[0006] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、無機系紫外線遮蔽剤と有機系紫外線吸収剤とを混合して処方することが可能であり、有機系紫外線吸収剤の肌への接触を軽減し、油中水型（W/O型）は勿論のこと、水中油型（O/W型）の化粧料への配合が可能な紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法及び紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、無機系紫外線遮蔽剤である金属酸化物粒子を、有機系紫外線吸収剤と共に樹脂モノマー中に混合し、この樹脂モノマーを懸濁重合または乳化重合によりポリマ

一化して微小な複合粒子とすることで、有機系紫外線吸収剤を特定の溶剤に溶解させることなく、しかも水系の化粧品処方にも適用させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の紫外線遮蔽複合粒子は、樹脂に有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを含有してなる平均粒子径が0.05 μm 以上かつ5 μm 以下の紫外線遮蔽複合粒子であって、前記金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の群から選択される1種または2種以上を含みかつ平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の粒子であり、前記紫外線遮蔽複合粒子における前記有機系紫外線吸収剤の含有率は0.1質量%以上かつ80質量%以下、前記金属酸化物粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、前記金属酸化物粒子は前記紫外線遮蔽複合粒子中に分散してなることを特徴とする。

[0009] 前記樹脂は（メタ）アクリル系樹脂であることが好ましい。

前記有機系紫外線吸収剤は、ジベンゾイルメタン系化合物、ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体の群から選択される1種または2種以上であることが好ましい。

[0010] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子の製造方法の1つは、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を、この金属酸化物粒子に対して1質量%以上かつ50質量%以下の分散剤含有樹脂モノマー中に分散させて前記金属酸化物粒子を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液に有機系紫外線吸収剤を0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて前記金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液を、懸濁保護剤、シリコーン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成することを特徴とする。

[0011] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子の製造方法の他の1つは、有機系紫外線吸収

剤を0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて、前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液に、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を1質量%以上かつ80質量%以下分散させて、前記金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液を、懸濁保護剤、シリコン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成することを特徴とする。

[0012] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有分散液は、本発明の紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有分散液であって、前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体は、本発明の紫外線遮蔽複合粒子をアルコール類を含む分散媒中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体であって、前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下、前記アルコール類の含有率は5質量%以上かつ20質量%以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体は、本発明の紫外線遮蔽複合粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体であって、前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下、前記油性成分の含有率は10質量%以上かつ90質量%以下、前記界面活性剤の含有率は1質量%以上かつ40質量%以下であることを特徴とする。

[0015] 本発明の化粧料は、本発明の紫外線遮蔽複合粒子、本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有分散液、本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体、本発明の紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、前記紫外線遮蔽複合粒子換算で1質量%以上かつ60質量%以下含有

してなることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子によれば、有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを樹脂中に固定化するので、金属イオンの影響により有機系紫外線吸収剤が再結晶化して化粧料の変質、変色、使用感の低下を防止することができる。さらに、有機系紫外線吸収剤の皮膚への接触負担が軽減されるので、人体への安全性が高い上に化粧料の品質を安定化させることができる。

[0017] また、有機系紫外線吸収剤を特定の溶媒に溶かす必要が無いので、油中水型（W/O型）は勿論のこと、従来では処方が困難であった水中油型（O/W型）、化粧水、日焼け止めジェル等の水系化粧料への配合を行うことができ、化粧料の処方の自由度を向上させることができる。

[0018] また、複合粒子の平均粒子径を0.05 μm 以上かつ5 μm 以下としたので、化粧品に用いた場合においても、ざらつき感等がなく、使用感に優れている。

また、樹脂中に、有機系紫外線吸収剤と平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の金属酸化物粒子とが複合化されているので、可視光線を吸収することなく、化粧料で重要視されている透明性を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例1～4それぞれの樹脂モノマー溶解液及び比較例1の樹脂モノマー分散液の分光透過率を示す図である。

[図2]本発明の実施例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/5%Avobenzone/PMMA）含有分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を示す図である。

[図3]本発明の実施例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/5%Avobenzone/PMMA）の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

[図4]本発明の実施例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/5%Avobenzone/PMMA）の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

on / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図5]本発明の実施例1、5及び比較例1、2それぞれのモイスチャージェルの分光透過率を示す図である。

[図6]本発明の実施例6の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / 5% Avobenzone / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図7]本発明の実施例7、8及び比較例4～8それぞれの簡易サンスクリーンの分光透過率を示す図である。

[図8]本発明の実施例1～4及び比較例1それぞれのモイスチャージェルの分光透過率を示す図である。

[図9]本発明の実施例9の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図10]本発明の実施例10の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図11]本発明の実施例11の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / 5% Avobenzone / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図12]本発明の実施例12の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / 5% Avobenzone / PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。

[図13]本発明の実施例7、9、10及び比較例4それぞれの簡易サンスクリーンの分光透過率を示す図である。

[図14]本発明の実施例8、11、12及び比較例5それぞれの簡易サンスクリーンの分光透過率を示す図である。

[図15]本発明の実施例13の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を示す図である。

[図16]本発明の実施例14の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を示す図である。

[図17]本発明の実施例15の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を示す図である。

n z o n / P M M A) の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を示す図である。

[図18]本発明の実施例7、13～15それぞれの簡易サンスクリーンの分光透過率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子とその製造方法及び紫外線遮蔽複合粒子含有分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧料を実施するための形態について説明する。

なお、以下の実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0021] [紫外線遮蔽複合粒子]

本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子は、樹脂に有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを含有してなる平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽複合粒子であって、前記金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の群から選択される1種または2種以上を含みかつ平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子であり、前記紫外線遮蔽複合粒子における前記有機系紫外線吸収剤の含有率は 0.1 質量%以上かつ 80 質量%以下、前記金属酸化物粒子の含有率は 1 質量%以上かつ 80 質量%以下であり、前記金属酸化物粒子は前記紫外線遮蔽複合粒子中に分散してなる複合粒子である。

[0022] 本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子を水系の化粧料に用いる場合には、金属酸化物粒子は紫外線遮蔽複合粒子の表面にて露出することなく紫外線遮蔽複合粒子中に分散していることが好ましい。

すなわち、紫外線遮蔽複合粒子中に分散した金属酸化物粒子が、この紫外線遮蔽複合粒子中に埋め込まれて内包状態となっている構造が好ましい。

さらに、この紫外線遮蔽複合粒子の表面は、樹脂及び有機系紫外線吸収剤により完全に覆われた状態で、この覆われた樹脂及び有機系紫外線吸収剤の

表面には金属酸化物粒子が全く露出していない完全内包状態となっている構造が好ましい。

[0023] 例えば、金属酸化物粒子として酸化亜鉛微粒子を用いる場合には、酸化亜鉛微粒子は紫外線遮蔽複合粒子中に埋め込まれて内包状態となっていることにより、亜鉛が化粧品へ溶出するのを抑制することができ、水系化粧品の品質安定性を高めることができる。

[0024] すなわち、本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子を水系化粧品等に用いる場合には、金属酸化物粒子が紫外線遮蔽複合粒子中に埋め込まれて内包状態になっている紫外線遮蔽複合粒子が90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは99質量%以上であり、紫外線遮蔽複合粒子の表面に金属酸化物粒子が露出した構造の紫外線遮蔽複合粒子を実質的に含まないことが好ましい。

[0025] 一方、この紫外線遮蔽複合粒子をW/O型やO/W型等の化粧品に用いる場合のように、水の量が少なく、また少量の金属酸化物粒子が溶出しても化粧品の品質安定性に影響を与えないような場合には、金属酸化物粒子が紫外線遮蔽複合粒子中に埋め込まれて内包状態となっていなくともよい。

[0026] 樹脂としては、モノマーが有機系紫外線吸収剤を溶解させることができるものであり、かつモノマーの重合体の透明度が高く、化粧品の原料として使用可能な樹脂であれば特に限定されない。

このような樹脂モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、アクリルスチレン共重合体、アクリルアミド共重合体、アクリルエポキシ共重合体、アクリルウレタン共重合体、アクリルポリエステル共重合体、シリコンアクリル共重合体、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等のモノマーを用いることができる。これらの中でも(メタ)アクリル樹脂のモノマーが透明性に優れている点で好ましい。また、これらの樹脂モノマーのうち1種のみを単独で重合して用いてもよく、2種以上を組み合わせで重合して用いてもよい。

[0027] (メタ)アクリル樹脂のモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等が挙げられる。

[0028] また、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、*N*-ビニルピロビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

これらのモノマーは、1 種のみを単独で重合してもよく、2 種以上を組み合わせて重合してもよい。

[0029] なお、(メタ)アクリル樹脂のモノマーとそれ以外のモノマーとを組み合わせる場合には、透明性の観点から(メタ)アクリル樹脂モノマーの含有率が樹脂モノマーの全体量に対して 10 質量%以上であることが好ましく、30 質量%以上であることがより好ましい。

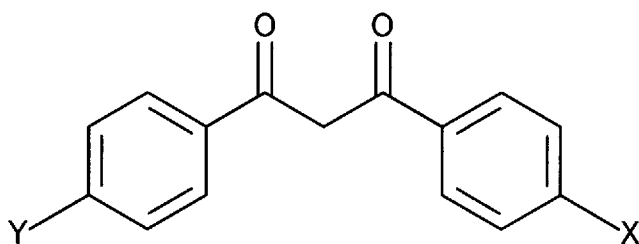
[0030] 有機系紫外線吸収剤としては、上記の樹脂モノマーに溶解させることができるものであれば特に限定されず、例えば、ジベンゾイルメタン系化合物、

ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体等が挙げられる。これらの有機系紫外線吸収剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でもジベンゾイルメタン系化合物を用いるのが好ましい。

[0031] ジベンゾイルメタン系化合物としては、1分子中に1つ以上のアルキル基と1つ以上のアルコキシ基とを有するアルキルアルコキシジベンゾイルメタンが好ましい。

このアルキルアルコキシジベンゾイルメタンは、下記の式(1)にて表される。

[化1]



式(1)中、Xはアルキル基であり、Yはアルコキシ基である。

[0032] このアルキルアルコキシジベンゾイルメタンとしては、例えば、2-メチルジベンゾイルメタン、4-メチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、4-tert-ブチルジベンゾイルメタン、2,4-ジメチルジベンゾイルメタン、2,5-ジメチルジベンゾイルメタン、4,4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン、4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(アボベンゾン)、2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2,4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを挙げることができる。

[0033] このジベンゾイルメタン系化合物の中では、紫外線遮蔽性及び透明性の点

で、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン（アボベンゾン）が特に好ましい。

[0034] この有機系紫外線吸収剤の複合粒子中における含有率は、0.1質量%以上かつ80質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上かつ50質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上かつ30質量%以下である。

ここで、有機系紫外線吸収剤の複合粒子中における含有率が0.1質量%未満では、有機系紫外線吸収剤の量が少なすぎて、有機系紫外線吸収剤が有する紫外線遮蔽機能を十分に発現することができなくなり、その結果、紫外線遮蔽機能を十分に発現させようとする、大量の複合粒子が必要となり、化粧料を作製する際の材料設計が極めて難しくなるので好ましくない。一方、含有率が80質量%を超えると、有機系紫外線吸収剤の量が複合粒子の量に対して相対的に高くなり、その結果、複合粒子中における有機系紫外線吸収剤の分散性が低下し、組成の均一性が損なわれるので、好ましくない。

[0035] 金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の群から選択される1種または2種以上を含む紫外線遮蔽能を有する粒子であり、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下、より好ましくは0.01 μm 以上かつ0.05 μm 以下、さらに好ましくは0.02 μm 以上かつ0.04 μm 以下である。

金属酸化物粒子の平均粒子径が0.003 μm 未満では、結晶化度が低下して紫外線遮蔽機能を発現しなくなるので、好ましくない。一方、平均粒子径が0.1 μm を超えると、粒子の可視光線に対する散乱係数が大きくなるために、透明性が著しく低下し、その結果、可視光線に対する光透過性が低下し、透明性が悪くなるので、好ましくない。

[0036] この金属酸化物粒子は、シリカ、アルミナ、オルガノポリシロキサンの中から選択される1種または2種以上により表面処理したものを用いてもよい。これらシリカ、アルミナ、オルガノポリシロキサンの群から選択される1種または2種以上により金属酸化物粒子を表面処理した場合、樹脂モノマー中にて紫外線吸収剤が再結晶化し難くなり、樹脂モノマー分散液の経時安定

性が高まることによって生産効率が高くなるので、好ましい。

[0037] この金属酸化物粒子の複合粒子中における含有率は、1質量%以上かつ80質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは20質量%以上かつ60質量%以下である。

ここで、金属酸化物粒子の複合粒子中における含有率が1質量%未満では、金属酸化物粒子の量が少なすぎて、金属酸化物粒子が有する紫外線遮蔽機能を十分に発現することができなくなり、したがって、紫外線遮蔽機能を十分に発現させようとする、大量の複合粒子が必要となり、化粧品を作製する際の材料設計が極めて難しくなるので、好ましくない。一方、含有率が80質量%を超えると、金属酸化物粒子の量が複合粒子に対して相対的に高くなり、その結果、複合粒子中における金属酸化物粒子の分散性が低下し、組成の均一性が損なわれるので、好ましくない。

[0038] さらに、これら有機系紫外線吸収剤及び金属酸化物粒子各々の成分の含有率の合計が1.1質量%以上かつ80質量%以下であるように、各成分の含有率を調整する必要がある。

各成分の合計が1.1質量%未満の場合は、紫外線遮蔽剤の量が少なすぎて紫外線遮蔽機能を十分に発現することができなくなり、一方、各成分の合計が80質量%を超えると、有機系紫外線吸収剤及び金属酸化物粒子の量が複合粒子に対して相対的に高くなり、その結果、複合粒子中における金属酸化物粒子の分散性が低下し、組成の均一性が損なわれるので、好ましくない。

[0039] これら有機系紫外線吸収剤と金属酸化物粒子とは、各材料が吸収または遮蔽することのできる波長領域を考慮して、適宜組み合わせて用いればよい。

例えば、酸化亜鉛は、n型の金属酸化物半導体であり、そのバンド構造におけるバンドギャップエネルギー E_g は3.2 eVである。そこで、この酸化亜鉛に、そのバンドギャップエネルギー E_g 以上のエネルギーを有する光が照射されると、電子がその光エネルギーを吸収して価電子帯から伝導帯へ励起される。酸化亜鉛の吸収端は380 nm付近であるから、酸化亜鉛は、

長波長紫外線（UVA）から中波長紫外線（UVB）の波長領域を吸収することができる。以上のことから、長波長紫外線（UVA）を遮蔽することができる有機系紫外線吸収剤や中波長紫外線（UVB）を遮蔽することができる有機系紫外線吸収剤と組み合わせて用いるのが好ましい。

[0040] また、酸化チタンは、そのバンド構造におけるバンドギャップエネルギー E_g が $3.0\text{ eV} \sim 3.2\text{ eV}$ にあるが、酸化チタンにおける電子の励起が間接遷移であることから、エネルギーギャップの値から想定される吸収波長よりはるかに低波長側である 320 nm 付近から光の吸収が始まる。よって、酸化チタンは中波長紫外線（UVB）の波長領域を遮蔽する効果が強く、長波長紫外線（UVA）を遮蔽することができる有機系紫外線吸収剤と組み合わせて用いるのが好ましい。

[0041] 有機系紫外線吸収剤と金属酸化物粒子との組み合わせの例としては、 380 nm 以下の波長領域を遮蔽することのできる酸化亜鉛と、 $358\text{ nm} \sim 360\text{ nm}$ の極大吸収を有するジベンゾイルメタン系化合物との組み合わせを挙げることができる。

これら酸化亜鉛及びジベンゾイルメタン系化合物を単純にモノマー中で混合した場合、後述する実施例 1、2 に示すように、紫外線遮蔽機能が 400 nm 以下の波長領域から発現している。一方、これら酸化亜鉛及びジベンゾイルメタン系化合物を複合粒子にした場合、後述する実施例 6、7 に示すように、実施例 1、2 と比べて酸化亜鉛及びジベンゾイルメタン系化合物の絶対量が少ないにもかかわらず、紫外線遮蔽機能が 410 nm 付近から発現している。

[0042] この様な効果が発現する理由としては、次のような理由が考えられる。

すなわち、複合粒子中を光が透過する場合、光は複合粒子中の金属酸化物粒子により散乱または反射されながら進むので、金属酸化物粒子を含まない樹脂粒子を透過する場合と比べてより長い距離を進むことになる。したがって、金属酸化物粒子と有機系紫外線吸収剤とを組み合わせで混合した場合、有機系紫外線吸収剤を単独で混合させた場合と比べて、複合粒子中の有機系

紫外線吸収剤が光と接触する時間が長くなり、その吸収効果も高くなると考えられる。

さらに、金属酸化物粒子と有機系紫外線吸収剤とを樹脂中に分散させた複合粒子とすることで、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 以下という狭い領域内で金属酸化物粒子と有機系紫外線吸収剤とが近接することとなるので、金属酸化物による散乱および反射と有機系紫外線吸収剤による吸収とがより多く繰り返されることにより得られる効果であると考えられる。

[0043] この金属酸化物粒子の複合粒子中における分散粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下である。

ここで、金属酸化物粒子の複合粒子中における分散粒子径が $0.1\mu\text{m}$ を超えると、複合粒子の可視光線に対する散乱係数が大きく、透明性が著しく低下することとなり、その結果、透明性が低下し、場合によっては失透する虞があるので、好ましくない。

[0044] この複合粒子の平均粒子径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 以下である。

ここで、複合粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満では、平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を、複合粒子の表面に露出することなく樹脂中に分散させることが困難になるから好ましくなく、一方、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ を超えると、化粧料として用いた場合に、肌における伸びや滑りが低下し、その結果、ざらつき感等が生じて肌触り等が悪化する等、使用感が悪化するので好ましくない。

[0045] ここで、紫外線遮蔽複合粒子の平均粒子径とは、この紫外線遮蔽複合粒子を5質量%、ポリエーテル変性シリコーン10質量%、デカメチルシクロペンタシロキサン SH245（東レ・ダウコーニング（株）社製）85質量%を、サンドミルで2500回転にて3時間分散させた分散液を、動的光散乱式粒度分布測定装置 LB-550（堀場製作所製）を用いて分散粒径を

測定した時の累積体積粒度分布が50体積% (D50) の粒子径を意味する。

なお、上記の測定方法により得られるD50の分散粒径は、走査型電子顕微鏡で紫外線遮蔽複合粒子を観察したときの樹脂粒子の一次粒子径とほぼ一致する。したがって、紫外線遮蔽複合粒子の平均粒子径として、紫外線遮蔽複合粒子の平均一次粒子径を測定してもよい。

[0046] この複合粒子では、必要に応じて、その表面を、その複合粒子に対して1質量%以上かつ20質量%以下のオルガノシロキサンにより処理したとしてもよい。

このオルガノシロキサンとしては、ジアルキルアルコキシシラン化合物が挙げられ、中でも、オルガノポリシロキサン、あるいは、オルガノポリシロキサンをアルキル基、イソシアネート基、エポキシ基、アクリル基、アルキル珪素化合物の群から選択された1種または2種以上により変性した変性オルガノポリシロキサンが好適に用いられ、特に、ジメチルポリシロキサン（シリコーンオイル）、このジメチルポリシロキサン（シリコーンオイル）を変性した変性ジメチルポリシロキサン（変性シリコーンオイル）が好適に用いられる。

この複合粒子の表面をオルガノシロキサンにより処理することにより、この複合粒子の成分である金属酸化物の純水等の溶媒中への溶出を、さらに抑制することができる。

[0047] [紫外線遮蔽複合粒子の製造方法]

本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子の製造方法としては、次の2つの方法がある。

(1) 平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を、この金属酸化物粒子に対して1質量%以上かつ50質量%以下の分散剤含有樹脂モノマー中に分散させて前記金属酸化物粒子を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液に有機系紫外線吸収剤を0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて前記

金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液を、懸濁保護剤、シリコン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成する方法。

[0048] (2) 有機系紫外線吸収剤を0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて、前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液に、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を1質量%以上かつ80質量%以下分散させて、前記金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液を、懸濁保護剤、シリコン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成する方法。

[0049] ここでは、まず、上記の(1)の方法について説明する。

まず、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を分散剤含有樹脂モノマー中に分散させ、金属酸化物粒子を含有する樹脂モノマー分散液とする。

分散剤としては、樹脂モノマーとの親和性に富み、疎水性の高いものがよい。すなわち、分散剤は金属酸化物を被覆することで樹脂モノマーに対する分散を促し、同時に金属酸化物の粒子は比較的短時間のうちに、ほとんどが単分散状態となり、平均分散粒子径は0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下となる。

また、分散剤は金属酸化物粒子に疎水性を付与するので、金属酸化物粒子が重合体の外に出ず、水相に移行することなく樹脂中に取り込まれるのを助ける。

[0050] このような分散剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリ

ウム等のカルボン酸またはその塩、アルカンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸またはその塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等の硫酸エステルまたはその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸やポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等のリン酸エステルまたはその塩、ラウリルリン酸ナトリウム等のフォスホン酸またはその塩が挙げられる。これらの中でもリン酸エステルまたはその塩が好ましい。

[0051] 特に、本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子を化粧品に用いる場合には、これらの分散剤は、同時に化粧品の原料として認められるものでなくてはならない。

分散剤の金属酸化物粒子に対する添加率は、1質量%以上かつ50質量%以下が好ましい。添加率が1質量%未満では、金属酸化物粒子の表面を覆うには少なすぎて十分な金属酸化物粒子の分散状態を得ることができず、一方、50質量%を超えると、これ以上添加率を上げて、さらに分散性を改善することができず、分散剤が無駄になるからである。

[0052] 用いられる分散装置としては、分散系に十分な分散エネルギーを与えられるものであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー等が挙げられる。

分散時間としては、30分～3時間程度が好ましいが、分散状態と製造コストとの兼ね合いで適切な時間を選べばよい。

以上により、金属酸化物粒子の平均分散粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の樹脂モノマー分散液を得ることができる。

[0053] 次いで、この樹脂モノマー分散液に、上記の有機系紫外線吸収剤を、この樹脂モノマー分散液中に0.1質量%以上かつ80質量%以下となるように溶解させることで、金属酸化物粒子及び有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液を得ることができる。

溶解させる方法としては、特に限定されず、樹脂モノマー分散液と有機系紫外線吸収剤の相溶性を勘案して、適宜混合方法を選択すればよく、例えば

、目視で固形分の沈殿が確認できなくなるまで混合すればよい。混合手段としては、例えば、マグネチックスターラー、攪拌機等を用いることができる。

[0054] 次いで、この樹脂モノマー溶解液を、懸濁保護剤、シリコーン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させ、分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の懸濁液または乳化液とする。

懸濁保護剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤、あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェニル硫酸エステル塩等の陰イオン性界面活性剤等が挙げられ、これらの中でも、陰イオン性界面活性剤が好ましく、この陰イオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。

懸濁保護剤の添加量は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して 0.1 質量%以上かつ 10 質量%以下、より好ましくは、 0.1 質量%以上かつ 2 質量%以下である。

[0055] シリコーン系消泡剤としては、オイル型、オイルコンパウンド型、溶液型、粉末型、固形型、エマルジョン型、自己乳化型等が挙げられ、これらの中でも、オイルコンパウンド型が好ましい。

このシリコーン系消泡剤の添加量は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して 0.01 質量%以上かつ 5 質量%以下が好ましく、より好ましくは、 0.1 質量%以上かつ 1 質量%以下である。

シリコーン系消泡剤は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して 0.01 質量%以上かつ 5 質量%以下添加することにより、混合機、攪拌機、ホモミキサー、ホモジナイザー等の攪拌速度を大幅に上げることができ、複合粒子を 50nm 程度まで小さくすることができる。その結果、この複合粒子を化粧料等に配合した時に、より透明性にすぐれた、ざらつき感等がない使用感に優れた化粧料を提供することが可能である。また、混合機、攪拌機、ホモミキサー、ホモジナイザー等の攪拌速度を大幅に上げることができ、その結果、

紫外線遮蔽複合粒子の製造効率を向上させることができるので、製造コストを大幅に削減することができる。

[0056] 架橋剤としては、2個以上の不飽和二重結合を有する単量体であればよく、特に限定されるものではないが、多官能ビニル単量体や多官能（メタ）アクリル酸エステル誘導体等の中から適宜選択して用いることができる。

より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコール系ジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0057] また、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，8－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12－ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、3－メチル－1，5－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2，4－ジエチル－1，5－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチルエチルプロパンジオールジ（メタ）アクリレート、3－メチル－1，7－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2－メチル－1，8－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオール系ジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0058] また、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1，1，1－トリスヒドロキシメチルエタンジ（メタ）アクリレート、1，1，1－トリスヒドロキシメチルエタントリ（メタ）アクリレート、1，1，1

ートリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、ジアリルフタレートおよびその異性体、トリアリルイソシアヌレートおよびその誘導体等が挙げられる。

これらの中でも特に（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

架橋剤の添加量は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して0.1質量%以上かつ10質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以上かつ10質量%以下である。

[0059] 次いで、上記の懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加し、懸濁重合または乳化重合を行う。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスジイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2'-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド等のアゾ系開始剤等が挙げられるが、これらの中でも、過硫酸塩が好ましい。

重合開始剤の添加量は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して0.01質量%以上かつ1質量%以下が好ましく、より好ましくは0.05質量%以上かつ0.5質量%以下である。

[0060] 重合方法としては、上記の懸濁液または乳化液を窒素雰囲気下、かつ重合開始剤の存在下にて、攪拌しながら昇温して重合を開始させる方法が好ましい。

この重合開始温度は50～80℃とするのが好ましい。そして、この温度を保持しながら重合させる時間としては、1～5時間程度が好ましく、未反応の残留モノマーが最小となる時間および重合状態、製造コストとの兼ね合いで適当な時間を選べばよい。

その後、氷冷または自然冷却し、重合反応を停止させる。

[0061] これら懸濁保護剤、シリコーン系消泡剤及び重合開始剤の含有率を上記の

範囲に限定することにより、得られた紫外線遮蔽複合粒子の平均粒子径を $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $5\ \mu\text{m}$ 以下に制御することができる。

[0062] 次いで、得られた重合体から、残留しているモノマー、重合開始剤、界面活性剤を除去するために、アルコールにて十分に洗浄したのち、純水にて洗浄する。

アルコールは、純水に可溶なもので容易に洗い流せるものであればよく、例えば、エタノール、2-プロパノール等があげられ、特に2-プロパノールが好ましい。

洗浄方法は、残留モノマー等を除去できれば特に限定されないが、加圧ろ過、吸引ろ過、フィルタープレス、遠心分離、限外ろ過、デカンテーション等により洗浄する。例えば、2-プロパノールを用いて洗浄する場合には、2-プロパノール濃度計で1%以下、導電率計で $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで行う。

[0063] 洗浄終了後、得られた重合体を $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で乾燥してアルコールや純水を除去し、次いで得られた重合体を解砕する。乾燥方法としては、アルコールや純水を除去することのできる方法であればよく、特に限定されないが、大気圧中の乾燥、真空乾燥等が挙げられる。

解砕方法は、平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $5\ \mu\text{m}$ 以下の各粒子を解砕することができる方法であれば特に限定されないが、ピンミル、ハンマーミル、ジェットミル、インペラーミル等が挙げられる。

以上、(1)の方法により、紫外線遮蔽複合粒子を生成することができる。

この紫外線遮蔽複合粒子は、解砕工程を経ることにより、乾燥により凝集した各粒子を解砕し、化粧料に使用した場合の使用感を向上させることができる。

[0064] 次に、上記の(2)の方法について説明する。

まず、有機系紫外線吸収剤を、樹脂モノマーに0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液と

する。

有機系紫外線吸収剤及び樹脂モノマーについては、既に説明した有機系紫外線吸収剤及び樹脂モノマーが好適に用いられる。

[0065] 次いで、この樹脂モノマー溶解液に、平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を、1質量%以上かつ80質量%以下分散させ、金属酸化物粒子及び有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー分散液とする。

金属酸化物粒子については、既に説明した金属酸化物粒子が好適に用いられる。

また、樹脂モノマー分散液中に、既に説明した分散剤を金属酸化物粒子に対して1質量%以上かつ50質量%以下含有させて分散させてもよい。

[0066] 次いで、この樹脂モノマー分散液を、懸濁保護剤、シリコーン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させ、分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の懸濁液または乳化液とする。

この樹脂モノマー分散液を懸濁液または乳化液する工程から、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成する工程までは、上記の(1)の方法と全く同様であるから、説明を省略する。

以上、(2)の方法によっても、紫外線遮蔽複合粒子を生成することができる。

この紫外線遮蔽複合粒子は、解砕工程を経ることにより、乾燥により凝集した各粒子を解砕し、化粧品に使用した場合の使用感を向上させることができる。

[0067] [紫外線遮蔽複合粒子含有分散液]

本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子含有分散液は、上記の紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散してなる分散液であり、紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下、より好ましくは20質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上かつ60質量%以下である。

[0068] このような分散媒としては、上記の紫外線遮蔽複合粒子を分散させることができる溶媒であればよく、水の他、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、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類、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類、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類が好適に用いられ、これらの溶媒のうち1種のみ、または2種以上を混合して用いることができる。

[0069] ここで、紫外線遮蔽複合粒子の含有率が1質量%未満では、有機系紫外線吸収剤の量が少なすぎてしまい、この分散液が紫外線遮蔽機能を十分に発現することができなくなり、その結果、化粧品を作製する際の材料設計が極めて難しくなるので好ましくない。一方、含有率が80質量%を超えると、分散液中における有機系紫外線吸収剤の量が相対的に高くなり、その結果、分散液中における有機系紫外線吸収剤の分散性が低下し、組成の均一性が損なわれるので、好ましくない。

[0070] この分散液は、上記の紫外線遮蔽複合粒子を分散媒と混合し、必要に応じ

て分散剤や水溶性バインダーを混合し、次いで、この混合物にサンドミル、ジルコニアビーズを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー等の分散機や混合機を用いて分散処理を施し、この紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散させることにより、得ることができる。

また、分散処理に要する時間は、紫外線遮蔽複合粒子が分散媒中に分散するのに十分な時間であればよく、特に制限はされない。

[0071] [紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体]

本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体は、上記の紫外線遮蔽複合粒子をアルコール類を含む分散媒中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体であり、紫外線遮蔽複合粒子の含有率を1質量%以上かつ80質量%以下、より好ましくは20質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上かつ60質量%以下含有するとともに、アルコール類を5質量%以上かつ20質量%以下含有してなる水系分散体である。

[0072] この水系分散体では、さらに、水溶性高分子を0.001質量%以上かつ10質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上かつ5質量%以下、さらに好ましくは0.01質量%以上かつ3質量%以下含有してなることとしてもよい。この場合、紫外線遮蔽複合粒子、アルコール類及び水溶性高分子各々の成分の含有率の合計が100質量%を超えないように、各成分の含有率を調整する必要がある。

[0073] アルコール類としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール等の炭素数1~6の1価アルコールまたは多価アルコールが挙げられ、中でも1価アルコール、特にエタノールが好ましい。

[0074] この水系分散体が水溶性高分子を含まない場合、アルコール類の含有率は、5質量%以上かつ20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以上かつ20質量%以下である。

特に、アルコール類の含有率を10質量%以上かつ20質量%以下とした

場合には、紫外線遮蔽複合粒子の水系分散体における分散性及び経時安定性を向上させることができるので好ましい。

[0075] また、この水系分散体が水溶性高分子を含む場合、この水溶性高分子としては、化粧品用途として使用できるものであれば特に限定されないが、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、カラギーナン、ガラクトン、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルデンプン、寒天、キサンタンガム、クインシード、グアーガム、コラーゲン、ゼラチン、セルロース、デキストラン、デキストリン、トラガカントガム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒアルロン酸ナトリウムペクチン、プルラン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性高分子は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

水溶性高分子は、分散剤及び粘度調整剤としての役割を有し、添加することにより紫外線遮蔽複合粒子の水系分散体における分散性及び経時安定性も向上する。

[0076] この水系分散体が水溶性高分子を含む場合のアルコール類の含有率は、5質量%以上かつ20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以上かつ20質量%以下である。

ここで、水系分散体が水溶性高分子を含む場合のアルコール類の含有率を5質量%以上かつ20質量%以下とした理由は、含有率が5質量%未満では、アルコール類の含有量が少なすぎてしまうために、水溶性高分子がアルコール類に均一に浸潤できずに水分にて不均一に膨潤することとなり、その結果、紫外線遮蔽複合粒子の分散性が低下して取扱いが困難となり、さらには水系分散体の経時安定性が低下するので、好ましくない。また、含有率が20質量%を超えると、水系分散体全体の粘性が高くなり、紫外線遮蔽複合粒子の分散安定性が低下するとともに、水系分散体の経時安定性も低下するので、好ましくない。

[0077] この紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体は、アルコール類を含む溶媒（分散媒）またはアルコール類と水溶性高分子とを含む混合物（分散媒）に、上記の紫外線遮蔽複合粒子を混合し、次いで、水を混合して分散させることにより、得ることができる。水の量は適宜調整すればよいが、15質量%以上かつ94質量%以下の範囲が好ましい。上記範囲で調整することにより、肌に塗り広げて塗布した場合に透明性を十分に確保することができる紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体を得られる。

混合方法は特に限定されず、例えば、サンドミル、ジルコニアビーズを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー等の分散機や混合機を用いて分散処理を施し、この紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散させることにより、得ることができる。

また、分散処理に要する時間は、紫外線遮蔽複合粒子が分散媒中に分散するのに十分な時間であればよく、特に制限はされない。

[0078] [紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体]

本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体は、上記の紫外線遮蔽複合粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体であり、紫外線遮蔽複合粒子の含有率を1質量%以上かつ80質量%以下、より好ましくは20質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上かつ60質量%以下含有するとともに、紫外線遮蔽複合粒子に対して界面活性剤を1質量%以上かつ40質量%以下含有してなる油系分散体である。

[0079] 油性成分としては、化粧品用途として使用できるものであれば特に限定されず、例えば、炭化水素類、油脂類、ロウ類、硬化油類、エステル油類、脂肪酸類、高級アルコール類、シリコーン油類、フッ素系油類、ラノリン誘導体類、油性ゲル化剤類等が挙げられる。これらは、動物油、植物油、合成油等のいずれの起源由来であってもよく、固形油、半固形油、液体油、揮発性油等のいずれの性状であってもよい。

[0080] 炭化水素類としては、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、ポリエチ

レンワックス、エチレン・プロピレンコポリマー、パラフィンワックス、モンタンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、ポリイソブチレン、ポリブテン、セレシンワックス、オゾケライトワックス等が挙げられる。

[0081] 油脂類としては、モクロウ、オリーブ油、ヒマシ油、ミンク油、マカデミアンナッツ油等が挙げられる。

ロウ類としては、ミツロウ、ゲイロウ、カルナウバワックス、キャンドリラワックス等が挙げられる。

[0082] エステル油類としては、ホホバ油、トリオクタン酸グリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリイソステアリン酸ジグリセリル、トリベヘン酸グリセリル、2-エチルヘキサン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ロジン酸ペンタエリトリットエステル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、コレステロール脂肪酸エステル、フィトステロール脂肪酸エステル、トリグリセライド、リンゴ酸ジイソステアリル等が挙げられる。

[0083] 脂肪酸類としては、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。

高級アルコール類としては、ステアリルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等が挙げられる。

[0084] シリコーン油類としては、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等の鎖状シリコーンや、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等の環状シリコーンや、架橋型ポリエーテル変性メチルポリシロキサン、メタクリル変性オルガノポリシロキサン、ステアリル変性オルガノポリシロキサン、オレイル変性オルガノポリシロキサン、ベヘニル変性オルガノポリシロキサン、アルコキシ変性オルガノポリシロキサン、フッ素変性オルガノポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、脂肪酸変性ポリシロキサン、高級アルコール変性ポリシロキサン等の変性シリコーンや、高重合度メチルフェニルポリ

シロキサン、高重合度ジメチルポリシロキサン、架橋型オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0085] これらのシリコーン油類は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

上記シリコーン油類の中でも、分子量が20000以下の低分子量の鎖状シリコーンや、揮発性シリコーンは、表面張力が低いことから、肌に塗布した時になめらかにのび広がるので好ましい。また、これらのシリコーン油類はさらっとした感触を有するので、べたつき感や油っぽさが軽減され、さっぱりとした使用感の化粧料を得ることができるので好ましい。

[0086] フッ素系油類としては、パーフルオロデカン、パーフルオロオクタン、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。

ラノリン誘導体類としては、ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラノリンアルコール等が挙げられる。

油性ゲル化剤類としては、蔗糖脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル、イソステアリン酸アルミニウム、1、2-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

[0087] 上記油性成分は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

上記油性成分の中でも、シリコーン油は、べたつき感や油っぽさを軽減し、さっぱりとした使用感が得られるので好ましい。

[0088] 界面活性剤としては、化粧品用途として使用できるものであれば特に限定されないが、例えば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、プロピレングリコール脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビトールの脂肪酸エステル及びそのアルキレン

グリコール付加物、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、グリセリンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラノリンのアルキレングリコール付加物、ポリオキシアルキレンアルキル共変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

[0089] アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸のような脂肪酸の無機及び有機塩、アルキルベンゼン硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、アシルメチルタウリン塩、N-メチル-N-アルキルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキル燐酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシル-N-アルキルアミノ酸塩、*o*-アルキル置換リンゴ酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。

[0090] カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアルカノールアミン脂肪酸誘導体、アルキル四級アンモニウム塩、環式四級アンモニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、カルボン酸型、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型等が挙げられる。

[0091] 上記の界面活性剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これら界面活性剤の中でも、非イオン性界面活性剤が好ましく、特にポリエーテル変性シリコーンは、分散性がよく、肌への付着性に優れた化粧料を得ることができるので好ましい。

[0092] この油系分散体中の界面活性剤の含有率は、紫外線遮蔽複合粒子に対して1質量%以上かつ40質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以上かつ30質量%以下である。

ここで、油系分散体中の界面活性剤の含有率を1質量%以上かつ40質量

%以下とした理由は、含有率が1質量%未満では、界面活性剤の含有量が少なすぎてしまうために、紫外線遮蔽複合粒子表面に均一に浸潤できず、その結果、紫外線遮蔽複合粒子の分散性が低下して取扱いが困難となり、さらには油系分散体の経時安定性が低下するので、好ましくない。また、含有率が40質量%を超えると、油系分散体全体の粘性が高くなり、紫外線遮蔽複合粒子の分散安定性が低下するとともに、油系分散体の経時安定性も低下し、べたつき感や油っぽさが増すので、好ましくない。

[0093] この紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体は、油性成分を含む溶媒（分散媒）と界面活性剤を含む混合物（分散媒）に、上記の紫外線遮蔽複合粒子を混合することにより得ることができる。油性成分の量は適宜調整すればよいが、10質量%以上かつ90質量%以下の範囲が好ましい。

上記範囲で調整することにより、肌に塗り広げて塗布した場合に透明性を十分に確保することができる紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体を得られる。

[0094] 混合方法は特に限定されず、例えば、サンドミル、ジルコニアビーズを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー等の分散機や混合機を用いて分散処理を施し、この紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散させることにより、得ることができる。

また、分散処理に要する時間は、紫外線遮蔽複合粒子が分散媒中に分散するのに十分な時間であればよく、特に制限はされない。

[0095] [化粧品]

本実施形態の化粧品は、上述した紫外線遮蔽複合粒子、紫外線遮蔽複合粒子含有分散液、紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体、紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、紫外線遮蔽複合粒子換算で1質量%以上かつ60質量%以下含有してなる化粧品であり、この紫外線遮蔽複合粒子を上記の範囲内で含有することにより、白化の虞もなく、透明感を十分に確保することができ、しかも、ざらつき感等が無く、使用感に優れたものとなる。

[0096] この化粧料は、上述した紫外線遮蔽複合粒子、紫外線遮蔽複合粒子含有分散液、紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体、紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体、の群から選択される１種または２種以上を、乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドー等に従来通りに配合することにより得ることができる。

[0097] さらに、従来では処方が困難であった化粧水や日焼け止めジェル等の水系化粧料に、上述した紫外線遮蔽複合粒子、紫外線遮蔽複合粒子含有分散液、紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体、紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体、の群から選択される１種または２種以上を配合することにより、金属酸化物の溶出が抑制されるとともに、紫外線遮蔽能、透明感及び使用感に優れた水系化粧料を得ることができる。

[0098] この化粧料を化粧品成分として用いることにより、紫外線遮蔽能、透明感及び使用感に優れたスキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、ボディケア化粧品等の各種化粧品を提供することが可能である。特に、紫外線遮蔽能が必要とされるスキンケア化粧品のホワイトニング、メイクアップ化粧品のベースメイク、ボディケア化粧品のサンスクリーン等に好適である。

[0099] 以上説明したように、本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子によれば、有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを樹脂中に固定化したことで、金属イオンの影響で有機系紫外線吸収剤が再結晶化して化粧料の変質、変色、使用感の低下を引き起こすのを防止することができる。

また、有機系紫外線吸収剤の皮膚への接触負担が軽減されるので、人体への安全性が高く、化粧料の品質を安定化させることができる。

[0100] また、本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子は、有機系紫外線吸収剤を特定の溶媒に溶解させる必要がないので、油中水型（W／O型）は勿論のこと、従来では処方が困難であった水中油型（O／W型）、化粧水や日焼け止めジェル等の水系化粧料に配合することができる。したがって、化粧料の処方の自由度を高めることができる。

また、複合粒子の平均粒子径を0.05 μm 以上かつ5 μm 以下としたの

で、化粧品に用いた場合においても、ざらつき感等がなく、使用感に優れている。

[0101] また、樹脂中に、有機系紫外線吸収剤と平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物粒子とが複合化されているので、可視光線を吸収することなく、化粧料で重要視されている透明性を維持することができる。

また、樹脂として（メタ）アクリル系樹脂を用いた場合には、より優れた透明性を維持することができる。

また、酸化亜鉛と、長波長紫外線（UVA）を遮蔽することができる有機系紫外線吸収剤と組み合わせて複合粒子を作製した場合には、これらを単独で混合した場合と比べて、長波長側から紫外線（UV）を遮蔽することができる。

[0102] さらに、本実施形態の化粧料を化粧品の成分として用いることにより、紫外線遮蔽能、透明感、使用感及び安全性に優れたスキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、ボディケア化粧品等の各種化粧品を提供することができる。特に、紫外線遮蔽能が必要とされるスキンケア化粧品のホワイトニング、メイクアップ化粧品のベースメイク、ボディケア化粧品のサンスクリーン等に用いた場合には、紫外線遮蔽能、透明感、使用感及び安全性に優れた化粧品を提供することができる。

[0103] なお、本実施形態の紫外線遮蔽複合粒子とそれを含む分散液及び水系分散体及び油系分散体は、紫外線遮蔽機能を必要とする耐候性塗料等にも転用することができる。

また、化粧品以外の分野で用いる場合には、化粧品で重要視されているざらつき感や使用感等がさほど問題とされない場合も多く、分散剤や樹脂の選択の幅が広がり、塗料等の設計配合の自由度を高めることができる。

実施例

[0104] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0105] A. 酸化亜鉛紫外線遮蔽複合粒子を用いたモイスチャージェル

[実施例 1]

(1) 酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の作製及び評価

「樹脂モノマー分散液の作製」

酸化亜鉛微粒子（平均粒子径：0.02 μm ）200質量部、メタクリル酸メチル（MMA：樹脂モノマー）188質量部、リン酸エステル型界面活性剤（分散剤）12質量部を混合し、サンドミルを用いて2時間分散処理を行い、酸化亜鉛微粒子をメタクリル酸メチル（MMA）中に分散させた樹脂モノマー分散液を作製した。

[0106] 「樹脂モノマー溶解液の作製」

次いで、この樹脂モノマー分散液9.5質量部にジベンゾイルメタン系化合物（アボベンゾン、パルソール（登録商標）1789）0.5質量部（5質量%）を加え、完全に溶解させて、酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を作製した。

この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を2mg/cm²の量にて石英板に塗布し、分光透過率およびSPF値をSPFアナライザー UV-1000S（米国Labsphere社製）を用いて測定した。この分光透過率を図1に示す。また、この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液のSPF値は54.6であった。

[0107] (2) 紫外線遮蔽複合粒子の作製及び評価

「エマルジョンの作製」

上記の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液100質量部、純水234.5質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5質量部、エチレングリコールジメタクリレート14.0質量部及びシリコーン系消泡剤1.0質量部を混合し、ホモジナイザーAM-7（日本精機製作所製）を用いて8000rpmで10分間攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0108] 「紫外線遮蔽複合粒子の作製」

上記のエマルジョン320.0質量部、純水79.856質量部及び過硫酸カリウム0.144質量部を混合し、攪拌機および温度計を備えた反応装

置に移して窒素置換を1時間行った。

次いで、窒素置換後の反応溶液を65℃に昇温させ、この65℃にて3時間保持し、重合反応を行った。その後、氷冷して重合反応を停止させ、得られた重合体を2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃にて乾燥させ、その後、ハンマーミルを用いて解砕し、アボベンゾンを含む5質量%含有する実施例1の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)を作製した。

[0109] 「紫外線遮蔽複合粒子の評価」

上記の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)の分散粒子径を動的光散乱式粒度分布測定装置 LB-550(堀場製作所製)を用いて測定した。ここでは、紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)5質量部を、ポリエーテル変性シリコーン(分散剤)10質量部とデカメチルシクロペンタシロキサン(環状シリコーン)85質量部を混合させた溶液に投入し、分散機を用いて分散させて紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)含有分散液とし、この分散液の分散粒子径を測定し、その体積粒度分布及び累積体積粒度分布を算出した。

その結果、累積体積粒度分布が10体積%(D10)の粒子径は360.5nm、50体積%(D50)の粒子径は505.2nm、90体積%(D90)の粒子径は664.6nmであった。

[0110] この紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)含有分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図2に示す。また、上記の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図3に、この紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/5%Avobenzone/PMMA)の透過型電子顕微鏡(TEM)像を図4に、それぞれ示す。

TEM像より、この複合粒子は樹脂粒子中に金属酸化物粒子が内包されて、表面に露出していないことが観察された。また、金属酸化物粒子が樹脂粒

子の表面に露出しているものは観察されなかった。

- [0111] この紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）の残留モノマー（メタクリル酸メチルモノマー：MMA）を質量分析装置 GCMS-QP2010 Plus（島津製作所社製）を用いて定量した。ここでは、紫外線遮蔽複合粒子0.5質量部を22mLヘッドスペースバイアルに封入し、150℃にて40分加熱した気相部を質量分析装置にて加熱脱離した残留モノマーを測定し、多段階加熱抽出法であるMHE（マルチプルヘッドスペース）法にて残留モノマーの定量を行った。

その結果、この紫外線遮蔽複合粒子に残留するメタクリル酸メチルモノマーは4.8ppmであった。

- [0112] （3）紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体の作製

上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）20質量部（40質量％）、エタノール7.5質量部（15質量％）、純水22.5質量部（45質量％）を混合し、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）を40質量％含む実施例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）含有水系分散体を作製した。

- [0113] （4）紫外線遮蔽複合粒子を用いたモイスチャージェルの作製及び評価

カルボキシメチルセルロースナトリウム1.5質量部（3質量％）、エタノール6.25質量部（12.5質量％）、グリセリン2.5質量部（5質量％）を混合し、混合溶液を作製した。次いで、この混合溶液に、上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）含有水系分散体25.0質量部（50質量％）及び純水14.75質量部（29.5質量％）を混合し、70℃にて10分間、加熱の条件下で攪拌を行い、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）を20質量％含有した実施例1のモイスチャージェルを作製した。

- [0114] 得られたモイスチャージェルの分光透過率を、上記の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液と同様にして測定した。このモイスチャージェルの分光透過率

を図5及び図8に示す。

また、このモイスチャージェルのSPF値を測定したところ、46.1であった。

また、このモイスチャージェルの粘度をB型粘度計（東機産業株式会社製）により測定したところ、5,000mPa・sであった。

[0115] さらに、このモイスチャージェルを25℃にて120時間静置したところ、金属イオンとカルボマーの併用による粘度の顕著な低下は認められず、金属イオンと有機系紫外線吸収剤の併用によるアボベンゾンの再結晶化、及びモイスチャージェルの分離等も認められなかった。このことは、酸化亜鉛及びアボベンゾンが紫外線遮蔽複合粒子中に安定した状態で固定化されていることを示している。

また、このモイスチャージェルを肌に塗り広げたところ、透明であった。

[0116] [実施例2]

樹脂モノマー分散液9質量部にジベンゾイルメタン系化合物（アボベンゾン、パルソール（登録商標）1789）1質量部（10質量%）を加えた他は実施例1と同様にして、実施例2の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を作製した。

この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率及びSPF値を、実施例1と同様にして測定した。この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率を図1に示す。

また、この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液のSPF値は56.3であった。

[0117] 上記の樹脂モノマー溶解液を用い、実施例1と同様にして、ジベンゾイルメタン系化合物（アボベンゾン、パルソール（登録商標）1789）を10質量%含有する実施例2の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／10%Avobenzone／PMMA）を作製した。

[0118] 上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／10%Avobenzone／PMMA）を用い、実施例1と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／10%

Avobenzon/PMMA)を40質量%含む水系分散体を作製した。

[0119] 次いで、上記紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/10%Avobenzon/PMMA)を40質量%含む水系分散体を用い、実施例1と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/10%Avobenzon/PMMA)を20質量%含有した実施例2のモイスチャージェルを作製した。

得られたモイスチャージェルの分光透過率を図8に示す。

[0120] [実施例3]

樹脂モノマー分散液9.9質量部にジベンゾイルメタン系化合物(アボベンゾン、パルソール(登録商標)1789)0.1質量部(1質量%)を加えた他は実施例1と同様にして、実施例3の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を作製した。

この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率及びSPF値を、実施例1と同様にして測定した。この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率を図1に示す。

また、この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液のSPF値は49.9であった。

[0121] 上記の樹脂モノマー溶解液を用い、実施例1と同様にして、アボベンゾンを1質量%含有する実施例3の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/1%Avobenzon/PMMA)を作製した。

[0122] 上記の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/1%Avobenzon/PMMA)を用い、実施例1と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/1%Avobenzon/PMMA)を40質量%含む水系分散体を作製した。

[0123] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/1%Avobenzon/PMMA)を40質量%含む水系分散体を用い、実施例1と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子(ZnO/1%Avobenzon/PMMA)を20質量%含有した実施例3のモイスチャージェルを作製した。

得られたモイスチャージェルの分光透過率を図8に示す。

[0124] [実施例4]

樹脂モノマー分散液 9.95 質量部にジベンゾイルメタン系化合物（アボベンゾン、パルソール（登録商標）1789）0.05 質量部（0.5 質量％）を加えた他は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を作製した。

この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率及び SPF 値を、実施例 1 と同様にして測定した。この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の分光透過率を図 1 に示す。

また、この酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液の SPF 値は 44.1 であった。

[0125] 上記の酸化亜鉛含有樹脂モノマー溶解液を用い、実施例 1 と同様にして、アボベンゾンを 0.5 質量％含有する実施例 4 の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／0.5％Avobenzone／PMMA）を作製した。

[0126] 上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／0.5％Avobenzone／PMMA）を用い、実施例 1 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／0.5％Avobenzone／PMMA）を 40 質量％含む水系分散体を作製した。

[0127] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／0.5％Avobenzone／PMMA）を 40 質量％含む水系分散体を用い、実施例 1 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／0.5％Avobenzone／PMMA）を 20 質量％含有した実施例 4 のモイスチャージェルを作製した。

得られたモイスチャージェルの分光透過率を図 8 に示す。

[0128] [実施例 5]

実施例 1 にて得られた紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）含有水系分散体を 12.5 質量部（25 質量％）、純水を 27.25 質量部（54.5 質量％）とした他は実施例 1 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5％Avobenzone／PMMA）を 10 質量％含有した実施例 5 のモイスチャージェルを作製した。

[0129] 得られたモイスチャージェルの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定

した。このモイスチャージェルの分光透過率を図5に示す。

また、このモイスチャージェルのSPF値を実施例1と同様にして測定したところ、8.6であった。

また、このモイスチャージェルの粘度を実施例1と同様にして測定したところ、1,200 mPa・sであった。

[0130] さらに、このモイスチャージェルを25℃にて120時間静置したところ、粘度の顕著な低下、アボベンゾンの再結晶化、及びモイスチャージェルの分離等は認められなかった。また、このモイスチャージェルを肌に塗り広げたところ、透明であった。

[0131] [比較例1]

酸化亜鉛微粒子（平均粒子径：0.02 μ m）200質量部、メタクリル酸メチル（MMA：樹脂モノマー）188質量部、リン酸エステル型界面活性剤（分散剤）12質量部を混合し、サンドミルを用いて2時間分散処理を行い、酸化亜鉛微粒子をメタクリル酸メチル（MMA）中に分散させた樹脂モノマー分散液を作製した。

得られた樹脂モノマー分散液の分光透過率及びSPF値を、実施例1と同様にして測定した。この樹脂モノマー分散液の分光透過率を図1に示す。

また、この樹脂モノマー分散液のSPF値は41.7であった。

[0132] 次いで、上記の樹脂モノマー分散液を用い、実施例1と同様にして比較例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）を作製した。

得られた紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）を実施例1と同様にして、残留モノマー（メタクリル酸メチルモノマー：MMA）の定量を行った。その結果、この紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）に残留するメタクリル酸メチルモノマーは10.2 ppmであった。

[0133] 上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）を用い、実施例1と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）を40質量%含む比較例1の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）含有水系分散体を作製した。

次いで、この紫外線遮蔽複合粒子（ZnO/PMMA）含有水系分散体を

用いて、実施例 1 と同様に、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／PMMA）を 20 質量％含有した比較例 1 のモイスチャージェルを作製した。

[0134] 得られたモイスチャージェルの分光透過率を、実施例 1 と同様に測定した。このモイスチャージェルの分光透過率を図 5 及び図 8 に示す。

また、このモイスチャージェルの SPF 値を実施例 1 と同様に測定したところ、33.1 であった。

また、このモイスチャージェルの粘度を実施例 1 と同様に測定したところ、12,400 mPa・s であった。

[0135] [比較例 2]

比較例 1 の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／PMMA）含有水系分散体を用い、この紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／PMMA）含有水系分散体を 12.5 質量部（25 質量％）、純水を 27.25 質量部（54.5 質量％）とした他は、実施例 1 と同様に、紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／PMMA）を 10 質量％含有した比較例 2 のモイスチャージェルを作製した。

[0136] 得られたモイスチャージェルの分光透過率を、実施例 1 と同様に測定した。このモイスチャージェルの分光透過率を図 5 に示す。

また、このモイスチャージェルの SPF 値を実施例 1 と同様に測定したところ、10.3 であった。

また、このモイスチャージェルの粘度を実施例 1 と同様に測定したところ、4,800 mPa・s であった。

[0137] 実施例 1、5 の分光透過率と、比較例 1、2 の分光透過率とを比較すると、酸化亜鉛及びアボベンゾンを複合粒子とすることにより、より長波長領域まで紫外線を遮蔽することができることが分かった。

また、実施例 1、5 の分光透過率と、実施例 2～4 の分光透過率とを比較すると、酸化亜鉛及びアボベンゾンを複合粒子とすることにより、酸化亜鉛及びアボベンゾンを単に混合させた状態よりも、より長波長側の紫外線を遮蔽することができることが分かった。

[0138] B. 酸化チタン紫外線遮蔽複合粒子

[実施例6]

「酸化チタン含有樹脂モノマー溶解液の作製」

メタクリル酸メチル（MMA：樹脂モノマー）239.7質量部、ジベンゾイルメタン系化合物（アボベンゾン、パルソール（登録商標）1789）20.3質量部（7.8質量%）を加え、完全に溶解させて、アボベンゾンを7.8質量%含む樹脂モノマー溶解液を作製した。

[0139] 「樹脂モノマー分散液の作製」

次いで、酸化チタン微粒子（平均粒子径：0.02 μm ）120質量部、アボベンゾンを7.8質量%含む樹脂モノマー溶解液256質量部、リン酸エステル型界面活性剤（分散剤）24質量部を混合し、サンドミルを用いて3時間分散処理を行い、酸化チタン微粒子を、アボベンゾンを5質量%含む樹脂モノマー溶解液中に分散させた樹脂モノマー分散液を作製した。

[0140] 「エマルジョンの作製」

上記の樹脂モノマー分散液100質量部、純水234.5質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5質量部、エチレングリコールジメタクリレート14.0質量部及びシリコン系消泡剤1.0質量部を混合し、ホモジナイザーAM-7（日本精機製作所製）を用いて8000rpmにて10分間攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0141] 「紫外線遮蔽複合粒子の作製」

上記のエマルジョン320.0質量部、純水79.856質量部及び過硫酸カリウム0.144質量部を混合し、攪拌機および温度計を備えた反応装置に移して窒素置換を1時間行った。

次いで、窒素置換後の反応溶液を加熱して65℃に昇温させ、この65℃にて3時間保持し、重合反応を行った。その後、氷冷して重合反応を停止させ、得られた重合体を2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃にて乾燥させ、実施例6の紫外線遮蔽複合粒子（TiO₂/5%Avobenzone/PMMA）を作製した。

[0142] この紫外線遮蔽複合粒子（TiO₂/5%Avobenzone/PMMA）

の透過型電子顕微鏡（TEM）像を図6に示す。この複合粒子は樹脂粒子中に金属酸化物粒子が内包されて、表面に露出していないことが観察された。また、金属酸化物粒子が樹脂粒子の表面に露出しているものは観察されなかった。

[0143] [比較例3]

酸化チタン微粒子（平均粒子径：0.02 μm ）120質量部、メタクリル酸メチル（MMA）256質量部、リン酸エステル型界面活性剤（分散剤）24質量部を混合し、サンドミルを用いて3時間分散処理を行い、酸化チタン微粒子をメタクリル酸メチル（MMA）中に分散させた樹脂モノマー分散液を作製した。

[0144] 「エマルジョンの作製」

上記の樹脂モノマー分散液100質量部、純水234.5質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5質量部、エチレングリコールジメタクリレート14.0質量部及びシリコン系消泡剤1.0質量部を混合し、ホモジナイザーAM-7（日本精機製作所製）を用いて8000rpmにて10分間攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0145] 「紫外線遮蔽複合粒子の作製」

次いで、得られたエマルジョン320.0質量部、純水79.856質量部及び過硫酸カリウム0.144質量部を混合し、攪拌機および温度計を備えた反応装置に移して窒素置換を1時間行った。

次いで、窒素置換後の反応溶液を加熱して65℃に昇温させ、この65℃にて3時間保持し、重合反応を行った。その後、氷冷して重合反応を停止させ、得られた重合体を2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃にて乾燥させ、比較例3の紫外線遮蔽複合粒子（TiO₂/PMMA）を作製した。

[0146] C. 紫外線遮蔽複合粒子を用いた簡易サンスクリーン

[実施例7]

「紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体の作製」

実施例1にて得られた紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）36質量部、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）SH245（東レ・ダウコーニング（株）社製）75質量部、ポリエーテル変性シリコン9質量部を混合し、サンドミルを用いて2500回転にて3時間分散させ、紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）を30質量%含む実施例7の紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）含有油系分散体を作製した。

[0147] 「紫外線遮蔽複合粒子含有簡易サンスクリーンの作製」

上記の紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）含有油系分散体66.8質量部、成膜剤として直鎖型ポリエーテル変性シリコン（信越化学工業社製 KF6028）9.6質量部、乳化剤として分岐型ポリエーテル変性シリコン（信越化学工業社製 KF6017）10.4質量部を、予め純水8.2質量部及び1,3-ブタンジオール5.0質量部を混合した水溶液に投入し、乳鉢にて良く混合し、紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）を20質量%含有する実施例7の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図7、図13及び図18に示す。

[0148] [実施例8]

実施例1にて得られた紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）の代わりに、実施例6にて得られた紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{TiO}_2/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）を用いた他は実施例7と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{TiO}_2/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）を30質量%含む実施例8の紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{TiO}_2/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）含有油系分散体を作製した。

[0149] 実施例7にて得られた紫外線遮蔽複合粒子（ $\text{ZnO}/5\%\text{Avobenzone}/\text{PMMA}$ ）含有油系分散体の代わりに、上記の紫外線遮蔽複合粒子（

TiO₂/5%Avobenzone/PMMA) 含有油系分散体を用いた他は実施例7と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂/5%Avobenzone/PMMA) を20質量%含有する実施例8の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図7及び図14に示す。

[0150] [比較例4]

実施例1にて得られた紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) の代わりに、酸化亜鉛微粒子 (ZnO, 平均粒子径: 0.02 μm) を用いた他は実施例7と同様にして、酸化亜鉛微粒子を30質量%含む比較例4の酸化亜鉛微粒子含有油系分散体を作製した。

[0151] 上記の酸化亜鉛微粒子含有油系分散体を用い、実施例7と同様にして、酸化亜鉛微粒子を20質量%含有する比較例4の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図7及び図13に示す。

[0152] [比較例5]

実施例1にて得られた紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) の代わりに、酸化チタン微粒子 (TiO₂, 平均粒子径: 0.02 μm) を用いた他は実施例7と同様にして、酸化チタン微粒子を30質量%含む比較例5の酸化チタン微粒子含有油系分散体を作製した。

[0153] 上記の酸化チタン微粒子含有油系分散体を用い、実施例7と同様にして、酸化チタン微粒子を20質量%含有する比較例5の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図7及び図14に示す。

[0154] [比較例6]

実施例1にて得られた紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) の代わりに、酸化チタン微粒子 (TiO₂, 平均粒子径: 0.02 μm) を用いた他は実施例7と同様にして、酸化チタン微粒子を30質量%含む比較例6の酸化チタン微粒子含有油系分散体を作製した。

on / PMMA) の代わりに、比較例 1 の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / PMMA) を用いた他は実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / PMMA) を 30 質量%含む比較例 6 の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / PMMA) 含有油系分散体を作製した。

[0155] 上記の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / PMMA) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / PMMA) を 20 質量%含有する比較例 6 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 7 に示す。

[0156] [比較例 7]

実施例 1 にて得られた紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO / 5% Avobenzone / PMMA) の代わりに、比較例 3 の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / PMMA) を用いた他は実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / PMMA) を 30 質量%含む比較例 7 の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / PMMA) 含有油系分散体を作製した。

[0157] 上記の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / PMMA) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO₂ / PMMA) を 20 質量%含有する比較例 7 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 7 に示す。

[0158] [比較例 8]

ジベンゾイルメタン系化合物 (アボベンゾン、パルソール (登録商標) 1789) を 1.5 質量部、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5) SH245 (東レ・ダウコーニング (株) 社製) を 91 質量部、ポリエーテル変性シリコーン 7.5 質量部を混合して、85℃で溶解させ、アボベンゾンを 1.5 質量%含む比較例 8 のアボベンゾン含有油系分散体を作製した。

[0159] 上記のアボベンゾン含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、アボベンゾンを 1.0 質量%含有する比較例 8 の簡易サンスクリーンを作製した

。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 7 に示す。

[0160] D. 表面被覆状態を変えた紫外線遮蔽複合粒子を用いた簡易サンスクリーン
[実施例 9]

「エマルジョンの作製」

実施例 1 にて得られた樹脂モノマー溶解液 100 質量部、純水 234.9 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 14.0 質量部及びシリコーン系消泡剤 1.0 質量部を混合し、ホモジナイザーを用いて攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0161] 「紫外線遮蔽複合粒子の作製」

次いで、上記のエマルジョンを用い、実施例 1 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を作製した。

この紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 9 に示す。

この紫外線遮蔽複合粒子は、金属酸化物微粒子が複合粒子中に内包されている樹脂粒子の他に、金属酸化物粒子が樹脂粒子の表面に露出した複合粒子や、金属酸化物粒子が一部樹脂に被覆されたような複合粒子も観察された。

[0162] 「紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体の作製」

次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 30 質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を作製した。

。

[0163] 「紫外線遮蔽複合粒子含有簡易サンスクリーンの作製」

次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 20 質量%含有する

実施例 9 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 13 に示す。

[0164] [実施例 10]

実施例 1 にて得られた樹脂モノマー溶解液 100 質量部、純水 234.9 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.01 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 14.0 質量部及びシリコーン系消泡剤 1.0 質量部を混合し、ホモジナイザーを用いて攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0165] 次いで、上記にて得られたエマルジョンを用い、実施例 1 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を作製した。

この紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 10 に示す。

この紫外線遮蔽複合粒子は、金属酸化物微粒子が複合粒子中に内包されている樹脂粒子の他に、金属酸化物粒子が樹脂粒子の表面に露出した複合粒子や、金属酸化物粒子が一部樹脂に被覆されたような複合粒子や、樹脂に被覆されていない金属酸化物粒子そのものと思われる粒子も観察された。

[0166] 次いで、この紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 30 質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を作製した。

[0167] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 20 質量%含有する実施例 10 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 13 に示す。

[0168] [実施例 1 1]

実施例 6 にて得られた酸化チタン微粒子を 5 質量%アボベンゾンの樹脂モノマー溶解液中に分散させた樹脂モノマー分散液 100 質量部、純水 234.9 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 14.0 質量部及びシリコーン系消泡剤 1.0 質量部を混合し、ホモジナイザーを用いて攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0169] 次いで、上記のエマルジョンを用い、実施例 6 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) を作製した。

得られた紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 11 に示す。

この紫外線遮蔽複合粒子は、金属酸化物微粒子が複合粒子中に内包されている樹脂粒子の他に、金属酸化物粒子が樹脂粒子の表面に露出した複合粒子や、金属酸化物粒子が一部樹脂に被覆されたような複合粒子も観察された。

[0170] 上記の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) を 30 質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) 含有油系分散体を作製した。

[0171] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 (TiO_2 /5%Avobenzon/PMMA) を 20 質量%含有する実施例 11 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 14 に示す。

[0172] [実施例 1 2]

実施例 6 にて得られた酸化チタン微粒子を 5 質量%アボベンゾンの樹脂モノマー溶解液中に分散させた樹脂モノマー分散液 100 質量部、純水 234.99 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.01 質量部、エ

チレングリコールジメタクリレート 14.0 質量部及びシリコン系消泡剤 1.0 質量部を混合し、ホモジナイザーを用いて攪拌し、エマルジョンを作製した。

[0173] 次いで、上記のエマルジョンを用い、実施例 6 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を作製した。

得られた紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 12 に示す。

この紫外線遮蔽複合粒子は、金属酸化物微粒子が複合粒子中に内包されている樹脂粒子の他に、金属酸化物粒子が樹脂粒子の表面に露出した複合粒子や、金属酸化物粒子が一部被覆されたような複合粒子や、樹脂に被覆されていない金属酸化物粒子そのものと思われる粒子も観察された。

[0174] 次いで、この紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 30 質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を作製した。

[0175] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) 含有油系分散体を用い、実施例 7 と同様にして、紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{TiO}_2/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を 20 質量%含有する実施例 12 の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例 1 と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図 14 に示す。

[0176] E. 粒子径を変えた紫外線遮蔽複合粒子を用いた簡易サンスクリーン
[実施例 13]

ホモジナイザー AM-7 (日本精機製作所製) を用いて 8000 rpm で 10 分間攪拌する替わりに 10000 rpm で 15 分間攪拌した他は、実施例 1 と同様にして、エマルジョンを作製した。

次いで、上記のエマルジョンを用い、実施例 1 と同様にして、実施例 13 の紫外線遮蔽複合粒子 ($\text{ZnO}/5\% \text{Avobenzone}/\text{PMMA}$) を作

製した。

[0177] この紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) の分散粒子径を実施例1と同様にして測定した結果、累積体積粒度分布が10体積% (D10) の粒子径は194.6nm、50体積% (D50) の粒子径は262.6nm、90体積% (D90) の粒子径は338.0nmであった。

この紫外線遮蔽複合粒子含有分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図15に示す。

[0178] 上記の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を用い、実施例7と同様にして、50体積% (D50) 粒子径が262.6nmの紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を30質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) 含有油系分散体を作製した。

[0179] 次に、上記の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) 含有油系分散体を用い、実施例7と同様にして、50体積% (D50) 粒子径が262.6nmの紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を20質量%含有する実施例13の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図18に示す。

[0180] [実施例14]

ホモジナイザーAM-7 (日本精機製作所製) を用いて8000rpmで10分間攪拌する代わりに5000rpmで10分間攪拌した他は、実施例1と同様にして、エマルジョンを作製した。

次に、上記にて得られたエマルジョンを用い、実施例1と同様にして、実施例14の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を作製した。

この紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA)

の分散粒子径を実施例1と同様にして測定した結果、累積体積粒度分布が10体積% (D10) の粒子径は696.9 nm、50体積% (D50) の粒子径は976.9 nm、90体積% (D90) の粒子径は132.8 nmであった。

この紫外線遮蔽複合粒子含有分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図16に示す。

[0181] 上記の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を用い、実施例7と同様にして、50体積% (D50) 粒子径が976.9 nmの紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を30質量%含む紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) 含有油系分散体を作製した。

[0182] 次いで、上記の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) 含有油系分散体を用い、実施例7と同様にして、50体積% (D50) 粒子径が976.9 nmの紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を20質量%含有する実施例14の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様にして測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図18に示す。

[0183] [実施例15]

ホモジナイザーAM-7 (日本精機製作所製) を用いて8000 rpmで10分間攪拌する替わりに3000 rpmで5分間攪拌した他は、実施例1と同様にして、エマルジョンを作製した。

[0184] 次いで、上記のエマルジョンを用い、実施例1と同様にして、実施例15の紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) を作製した。

この紫外線遮蔽複合粒子 (ZnO/5%Avobenzone/PMMA) の分散粒子径を実施例1と同様にして測定した結果、累積体積粒度分布が10体積% (D10) の粒子径は1396.0 nm、50体積% (D50) の

粒子径は1914.0nm、90体積%（D90）の粒子径は2526.5nmであった。

この紫外線遮蔽複合粒子含有分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図17に示す。

[0185] 上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5%Avobenzone／PMMA）を用い、実施例7と同様に、50体積%（D50）粒子径が1914.0nmの紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5%Avobenzone／PMMA）を30質量%含む紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5%Avobenzone／PMMA）含有油系分散体を作製した。

[0186] 次に、上記の紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5%Avobenzone／PMMA）含有油系分散体を用い、実施例7と同様に、実施例15の50体積%（D50）粒子径が1914.0nmの紫外線遮蔽複合粒子（ZnO／5%Avobenzone／PMMA）を20質量%含有する実施例15の簡易サンスクリーンを作製した。

得られた簡易サンスクリーンの分光透過率を、実施例1と同様に測定した。この簡易サンスクリーンの分光透過率を図18に示す。

産業上の利用可能性

[0187] 本発明の紫外線遮蔽複合粒子は、樹脂に有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを含有してなる平均粒子径が0.05μm以上かつ5μm以下の紫外線遮蔽複合粒子とすることにより、化粧料の変質、変色、使用感の低下を防止することができ、皮膚への接触負担を軽減することができ、安全に使用することができるものであるから、油中水型（W/O型）はもちろんのこと、従来では処方が困難であった水中油型（O/W型）、化粧水、日焼け止めジェル等の水系化粧料への配合を行うことができ、化粧料の処方の自由度を向上させることができ、その工業的価値は大きい。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂に有機系紫外線吸収剤と紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子とを含有してなる平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $5\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽複合粒子であって、
- 前記金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄の群から選択される1種または2種以上を含みかつ平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子であり、
- 前記紫外線遮蔽複合粒子における前記有機系紫外線吸収剤の含有率は $0.1\text{質量}\%$ 以上かつ $80\text{質量}\%$ 以下、前記金属酸化物粒子の含有率は $1\text{質量}\%$ 以上かつ $80\text{質量}\%$ 以下であり、
- 前記金属酸化物粒子は前記紫外線遮蔽複合粒子中に分散してなることを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子。
- [請求項2] 前記樹脂は（メタ）アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の紫外線遮蔽複合粒子。
- [請求項3] 前記有機系紫外線吸収剤は、ジベンゾイルメタン系化合物、ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体の群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線遮蔽複合粒子。
- [請求項4] 平均粒子径が $0.003\mu\text{m}$ 以上かつ $0.1\mu\text{m}$ 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を、この金属酸化物粒子に対して $1\text{質量}\%$ 以上かつ $50\text{質量}\%$ 以下の分散剤含有樹脂モノマー中に分散させて前記金属酸化物粒子を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液に有機系紫外線吸収剤を $0.1\text{質量}\%$ 以上かつ $80\text{質量}\%$ 以下溶解させて前記金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液を、懸濁保護剤、シリコーン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行

い、紫外線遮蔽複合粒子を生成することを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子の製造方法。

[請求項5] 有機系紫外線吸収剤を0.1質量%以上かつ80質量%以下溶解させて、前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー溶解液とし、次いで、この樹脂モノマー溶解液に、平均粒子径が0.003 μm 以上かつ0.1 μm 以下の紫外線遮蔽能を有する金属酸化物粒子を1質量%以上かつ80質量%以下分散させて、前記金属酸化物粒子及び前記有機系紫外線吸収剤を含有する樹脂モノマー分散液とし、次いで、この樹脂モノマー分散液を、懸濁保護剤、シリコン系消泡剤及び架橋剤を含む純水中に懸濁または乳化させて懸濁液または乳化液とし、次いで、この懸濁液または乳化液に重合開始剤を添加して懸濁重合または乳化重合を行い、紫外線遮蔽複合粒子を生成することを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子の製造方法。

[請求項6] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の紫外線遮蔽複合粒子を分散媒中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有分散液であって、
前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であることを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子含有分散液。

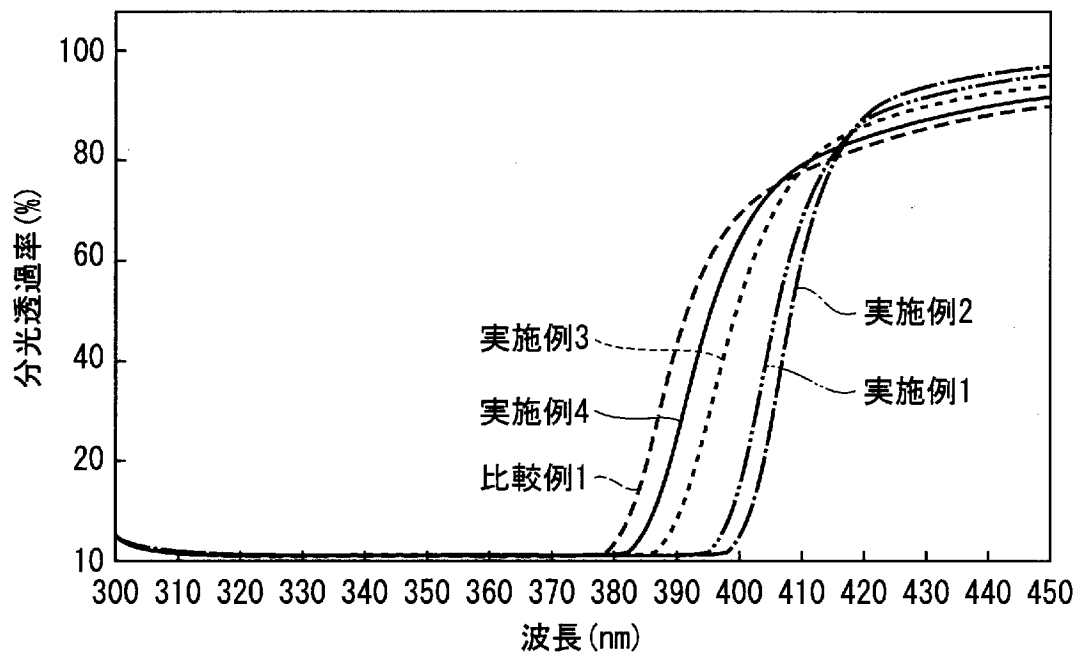
[請求項7] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の紫外線遮蔽複合粒子を、アルコール類を含む分散媒中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体であって、
前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下、前記アルコール類の含有率は5質量%以上かつ20質量%以下であることを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体。

[請求項8] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の紫外線遮蔽複合粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体であって、
前記紫外線遮蔽複合粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下、前記油性成分の含有率は10質量%以上かつ90質量%以下、前

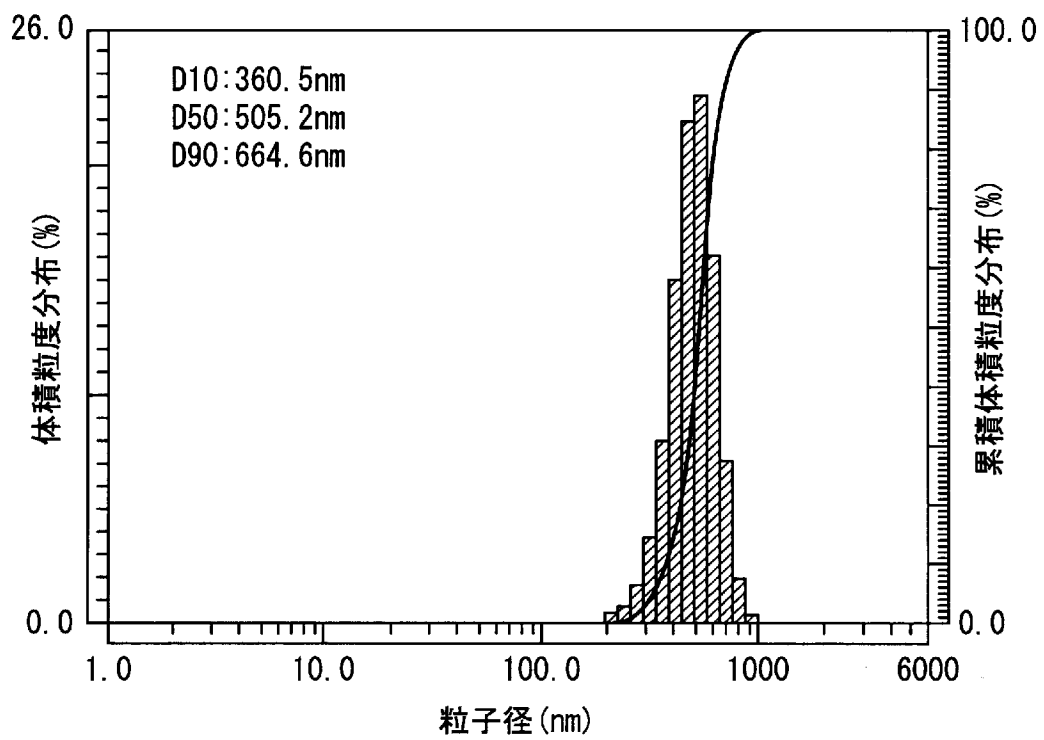
記界面活性剤の含有率は1質量%以上かつ40質量%以下であることを特徴とする紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体。

[請求項9] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の紫外線遮蔽複合粒子、請求項6記載の紫外線遮蔽複合粒子含有分散液、請求項7記載の紫外線遮蔽複合粒子含有水系分散体、請求項8記載の紫外線遮蔽複合粒子含有油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、前記紫外線遮蔽複合粒子換算で1質量%以上かつ60質量%以下含有してなることを特徴とする化粧品。

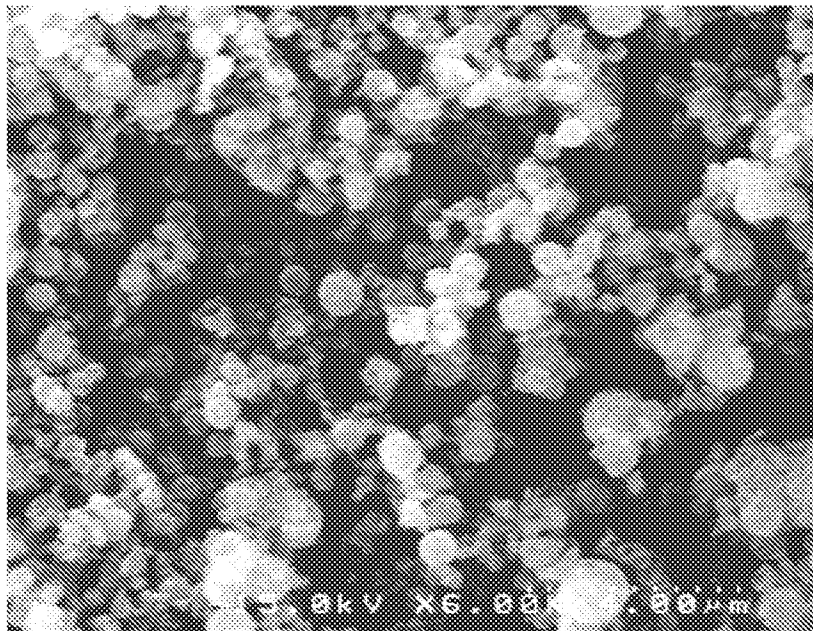
[図1]



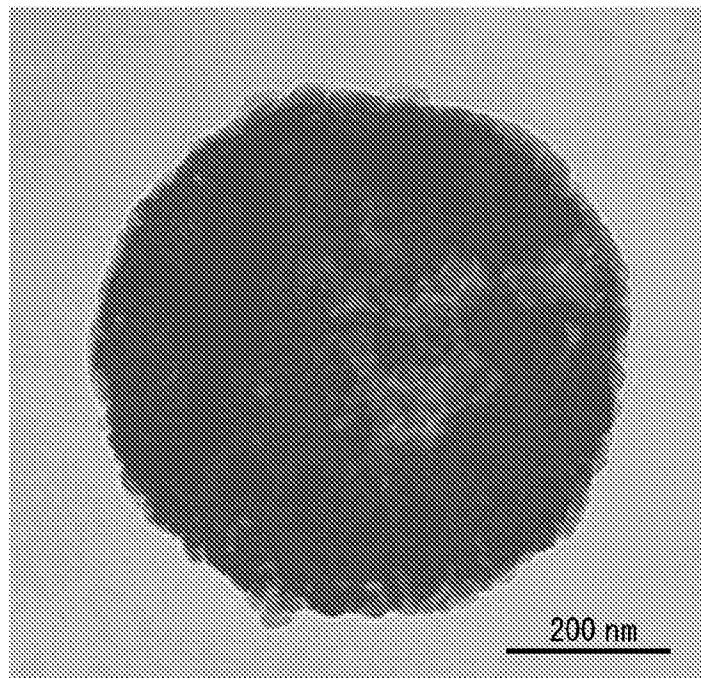
[図2]



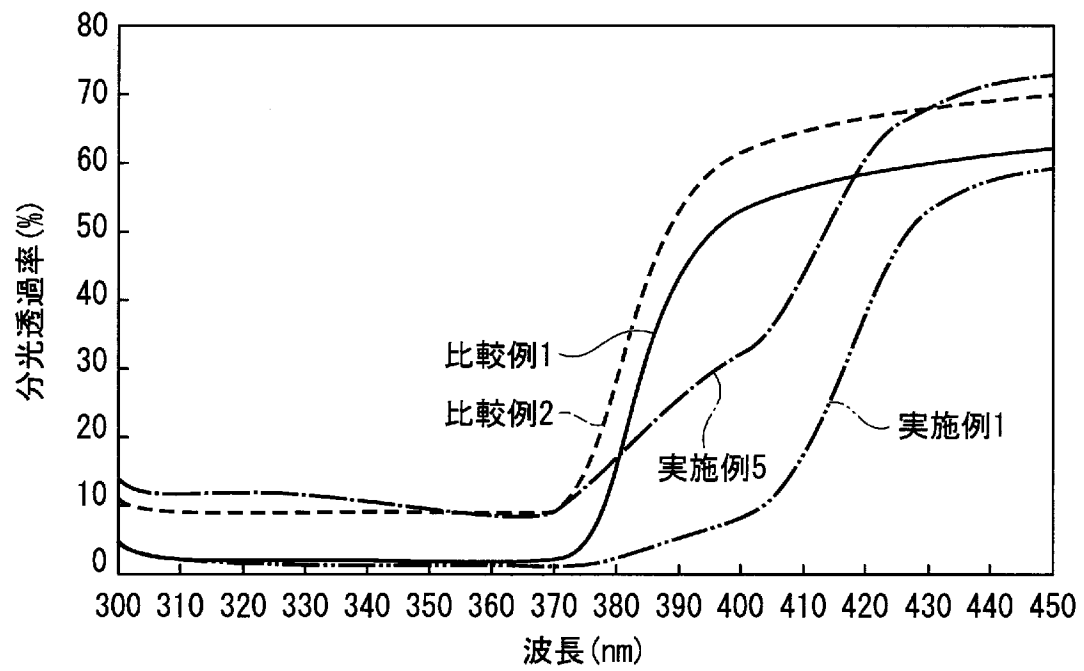
[図3]



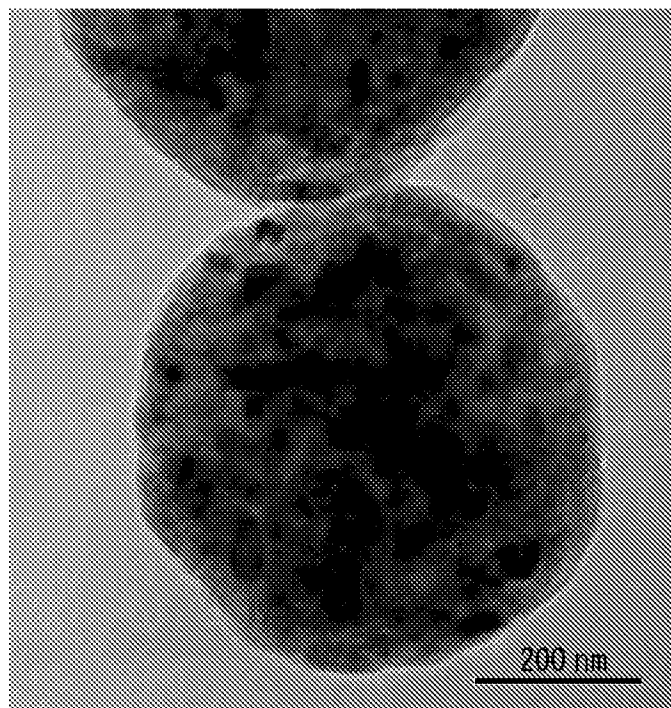
[図4]



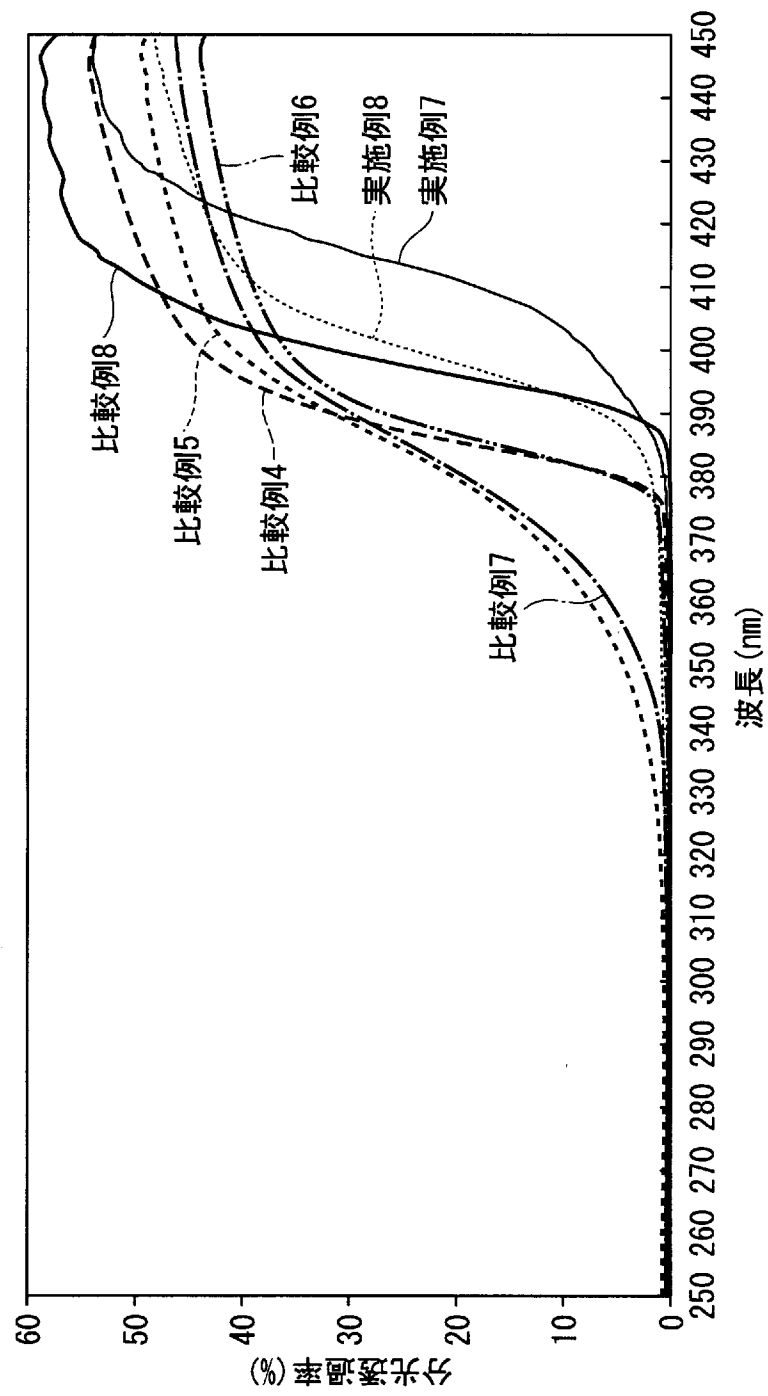
[図5]



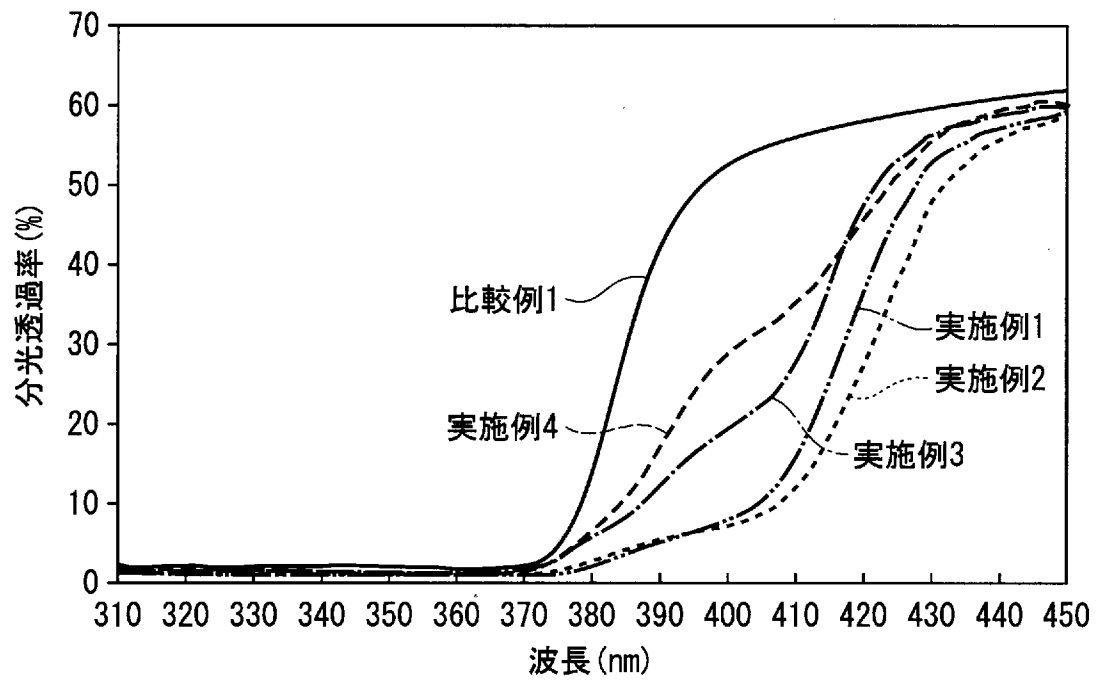
[図6]



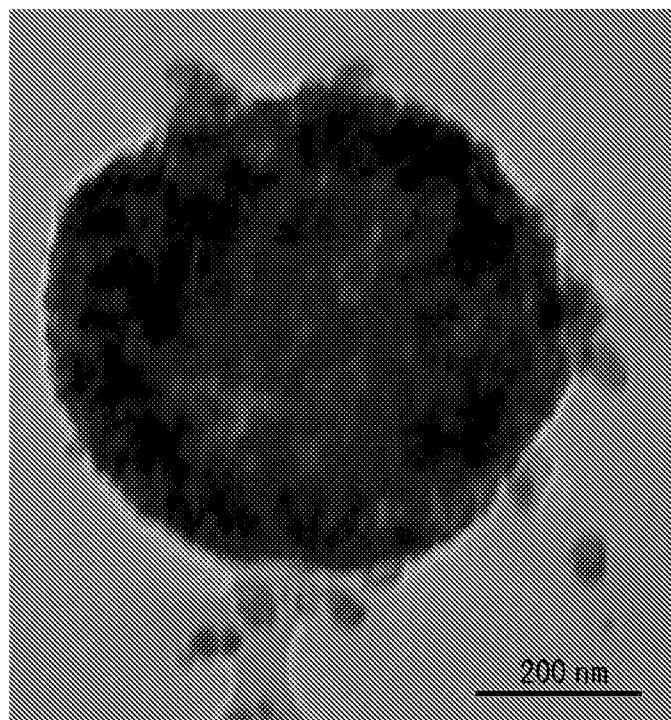
[図7]



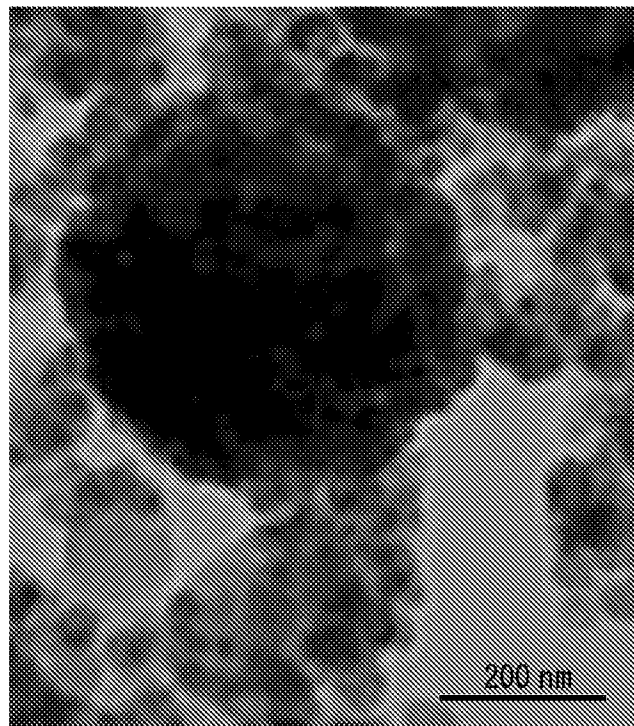
[図8]



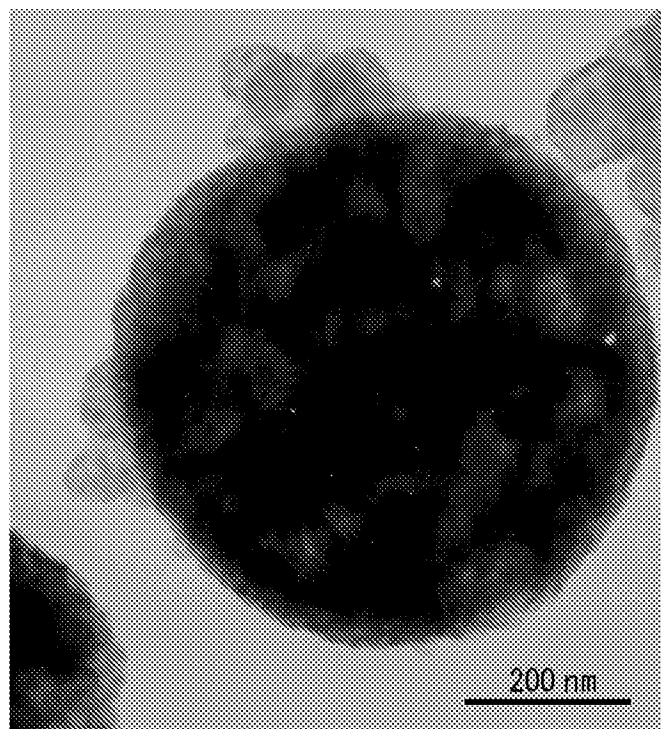
[図9]



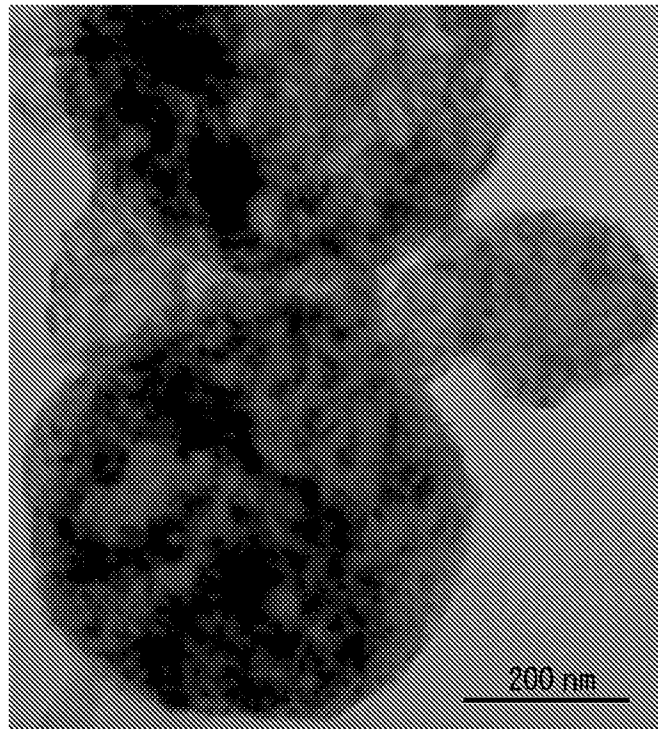
[図10]



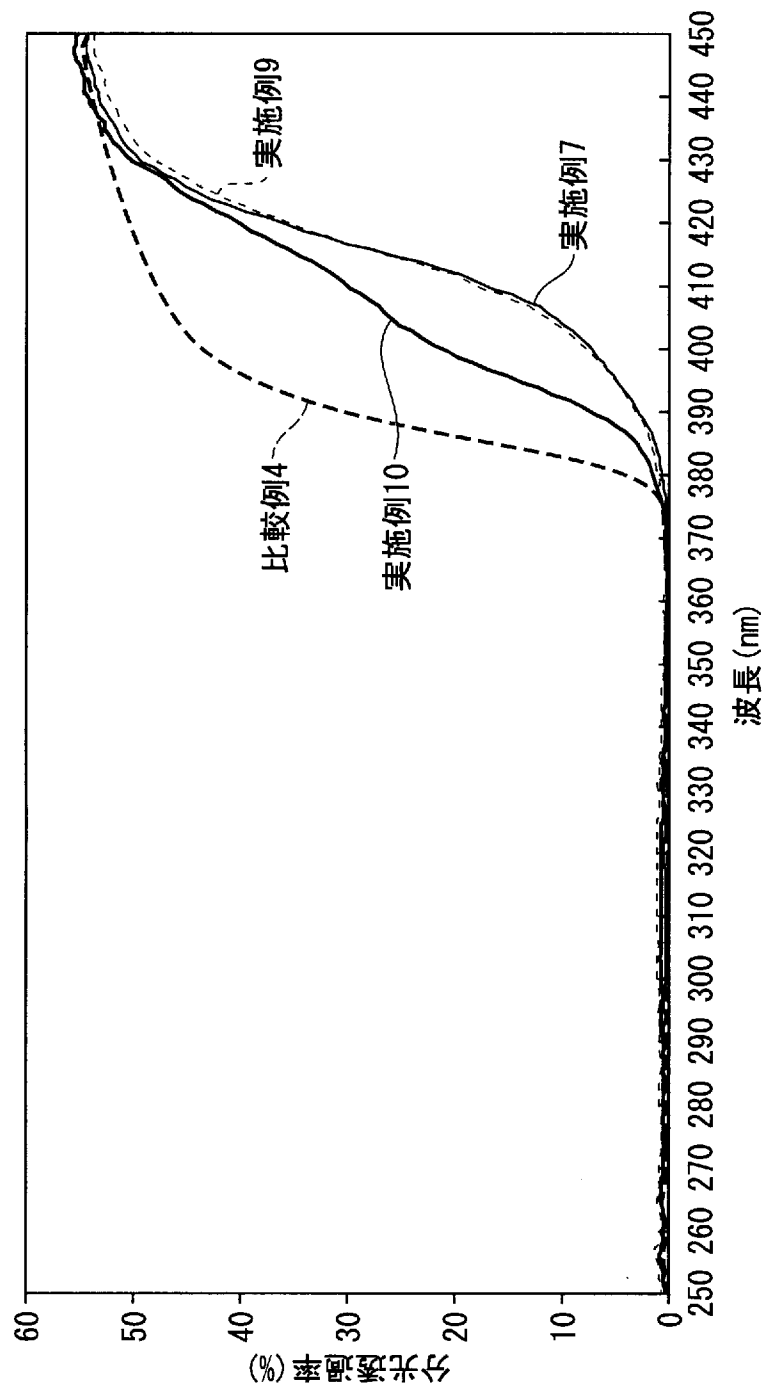
[図11]



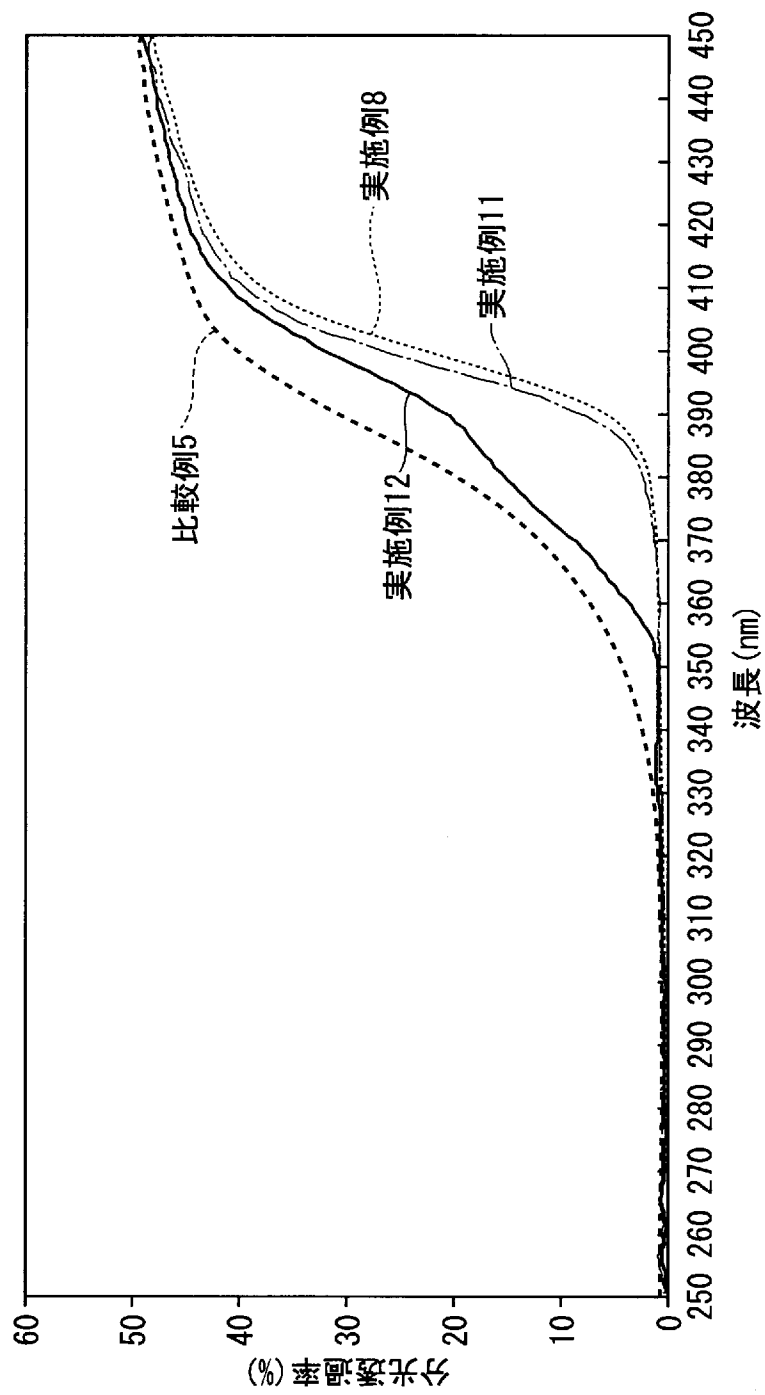
[図12]



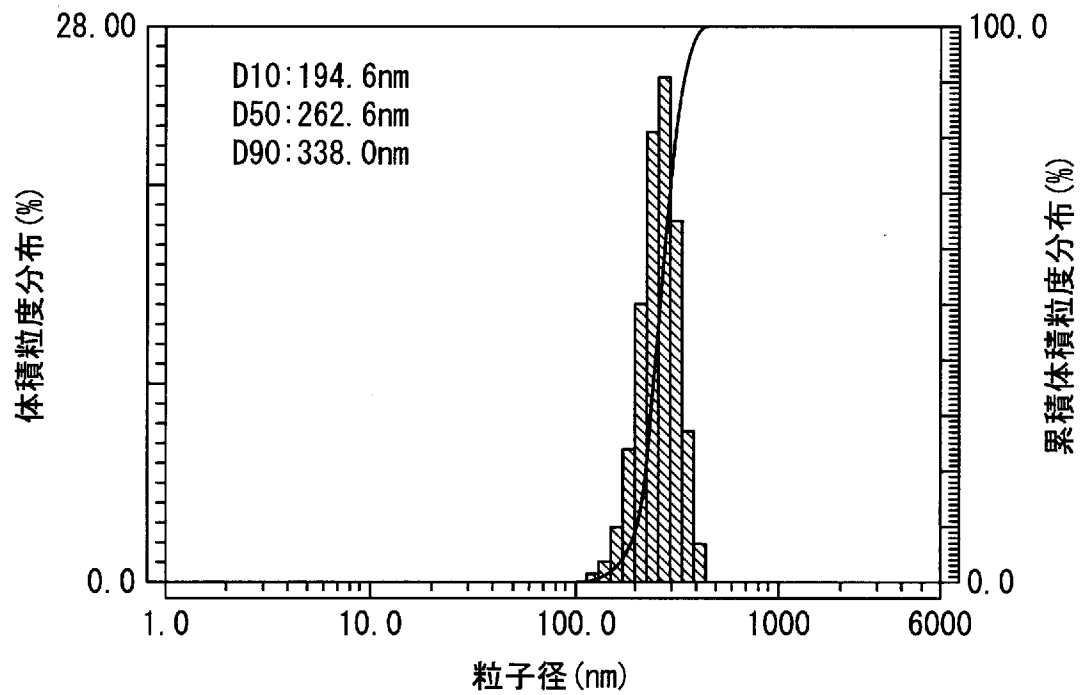
[図13]



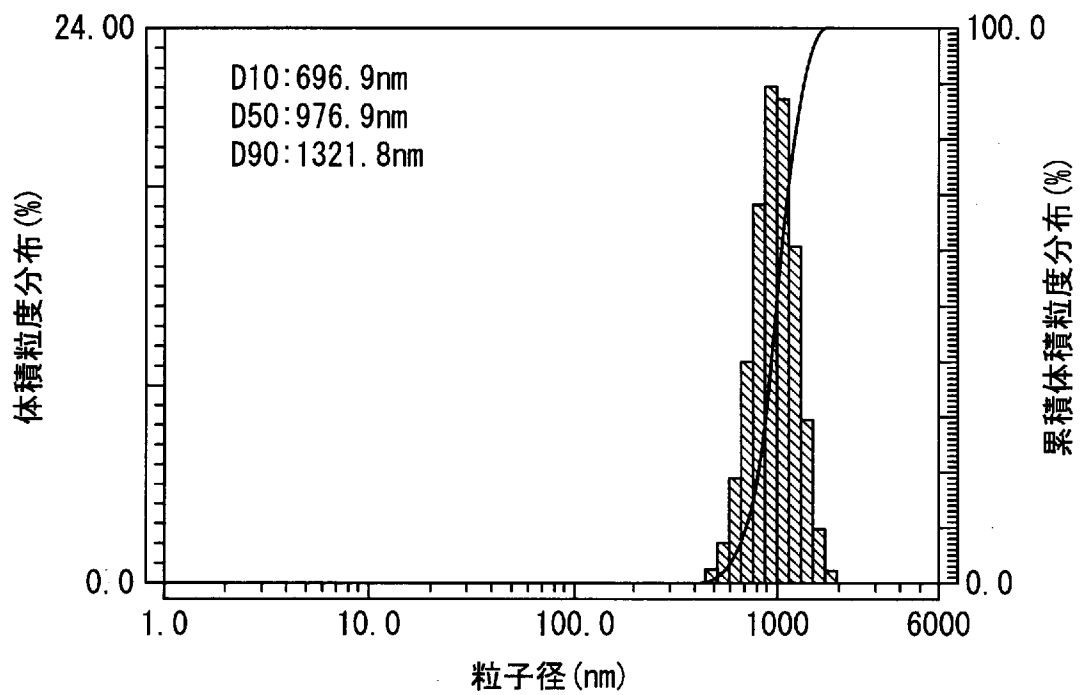
[図14]



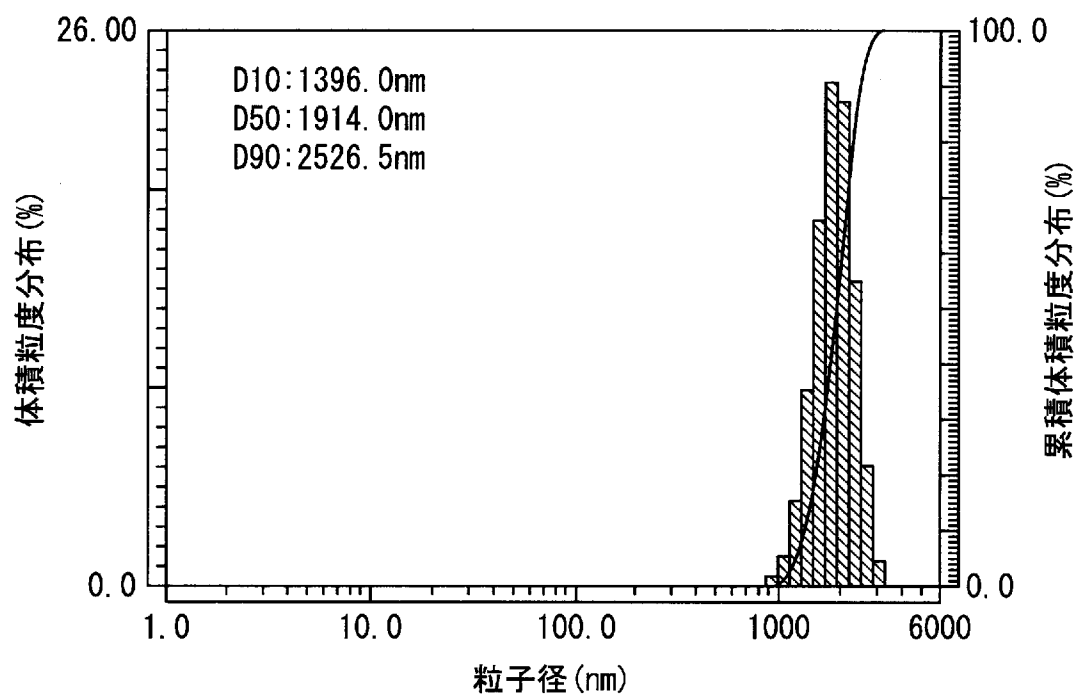
[図15]



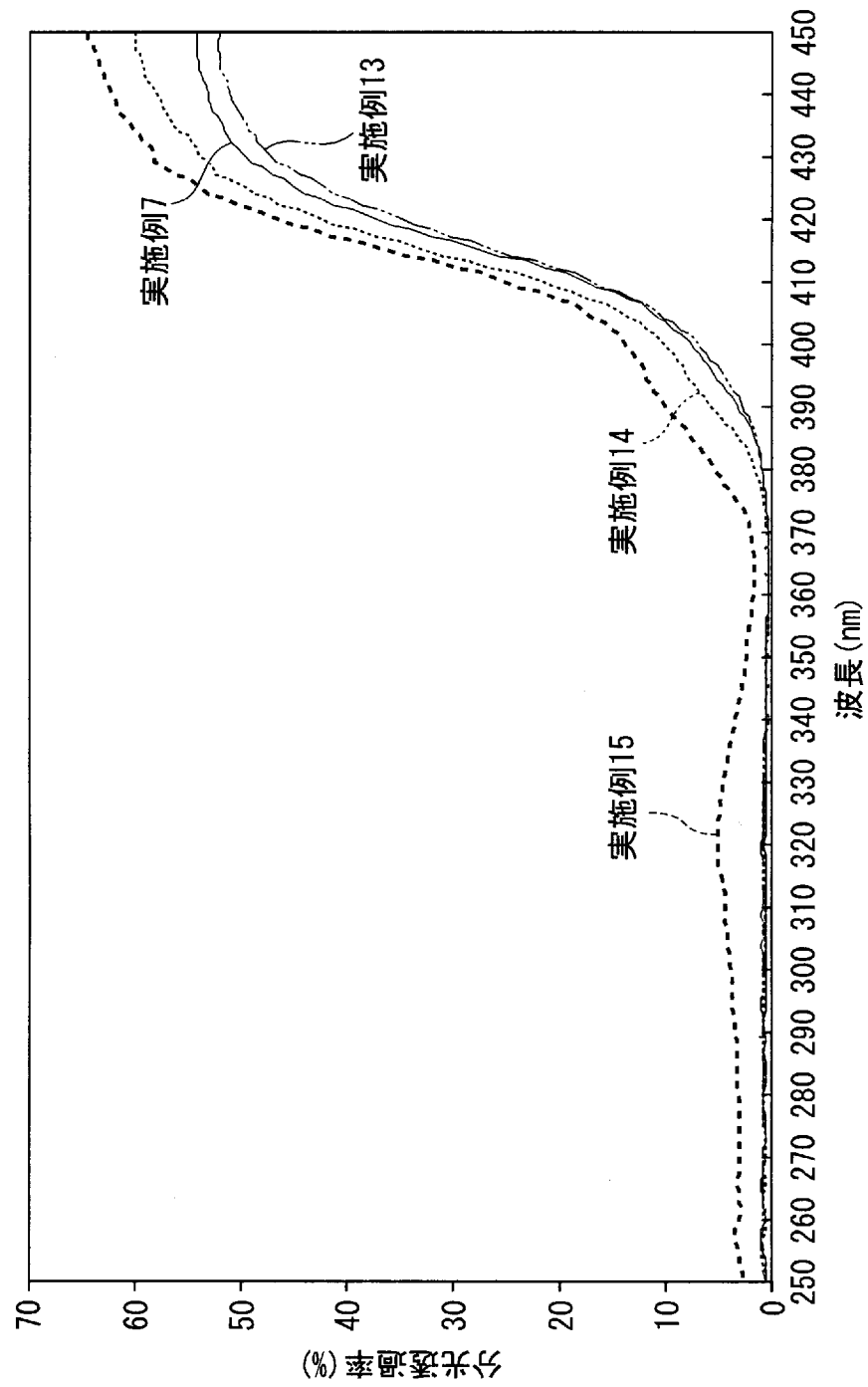
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

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)

C09K3/00, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-19/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 9-208437 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; paragraphs [0016], [0024], [0028], [0041], [0044]; examples (Family: none)	1-3, 6-9 4-9
X Y	JP 9-208927 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; paragraph [0034]; examples (Family: none)	1-3 4-9

☒ 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 application or patent 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
12 April, 2012 (12.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-208864 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; paragraph [0031]; examples (Family: none)	1-3 4-9
Y	JP 2002-256008 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 September 2002 (11.09.2002), claims; paragraphs [0008], [0015] & US 6780945 B2	4, 5
Y	JP 2003-238606 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 27 August 2003 (27.08.2003), paragraph [0031] (Family: none)	4, 5
A	JP 2004-182984 A (Seisan Nipponsha Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraphs [0010], [0012], [0013], [0027]; examples & WO 2004/046269 A1 & AU 2003284601 A	1-9
A	JP 11-189520 A (Kao Corp.), 13 July 1999 (13.07.1999), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2010/098249 A1 (Tayca Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0034] to [0036]; examples (Family: none)	1-9
P, A	WO 2011/034032 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-19/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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 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 請求項の番号
X Y	JP 9-208437 A (住友大阪セメント株式会社) 1997.08.12, 特許請求の範囲、段落【0016】、【0024】、【0028】、 【0041】、【0044】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 3, 6 - 9 4 - 9
X Y	JP 9-208927 A (住友大阪セメント株式会社) 1997.08.12, 特許請求の範囲、段落【0034】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 3 4 - 9

☒ 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

1 2 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

中根 知大

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 0 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X Y	JP 9-208864 A (住友大阪セメント株式会社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲、段落【0031】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 3 4 - 9
Y	JP 2002-256008 A (信越化学工業株式会社) 2002. 09. 11, 特許請求の範囲、段落【0008】、【0015】 & US 6780945 B2	4, 5
Y	JP 2003-238606 A (徳山積水工業株式会社) 2003. 08. 27, 段落【0031】 (ファミリーなし)	4, 5
A	JP 2004-182984 A (株式会社生産日本社) 2004. 07. 02, 特許請求の範囲、段落【0010】、【0012】、【0013】、 【0027】、実施例 & WO 2004/046269 A1 & AU 2003284601 A	1 - 9
A	JP 11-189520 A (花王株式会社) 1999. 07. 13, 特許請求の範囲、段落【0011】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2010/098249 A1 (テイカ株式会社) 2010. 09. 02, 請求の範囲、段落 [0034] - [0036]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9
P, A	WO 2011/034032 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2011. 03. 24, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 9