

(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
2021年12月16日(16.12.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/251440 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/158 (2006.01) *A61Q 1/00* (2006.01)
C09C 1/28 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01) *A61K 8/25* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/021986
- (22) 国際出願日: 2021年6月9日(09.06.2021)
- (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 2020-102443 2020年6月12日(12.06.2020) JP
- (71) 出願人: テイカ株式会社 (TAYCA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 神田 直樹 (KANDA Naoki); 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP). 大崎 大輔 (OOSAKI Daisuke); 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP). 田中 徹 (TANAKA Toru); 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 赤岡 和夫, 外 (AKAOKA Kazuo et al.); 〒5410047 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビルディング5階 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SPHERICAL SILICA PARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 球状シリカ粒子及びその製造方法

(57) Abstract: Provided are: porous spherical silica particles that have suppressed oil absorption while having a large specific surface area; and a method for producing same. According to the present invention, provided are: spherical silica particles obtained by drying silica gel particles obtained through a sol-gel method of emulsifying and coagulating an alkali silicate at a low temperature without firing at a high temperature, wherein the spherical silica particles have a specific surface area, measured by the BET method, of at least 300 m²/g or more, a total pore volume of at most 0.3 ml/g, and an oil absorption of at most 50 ml/100 g; and a method for producing the spherical silica particles.

(57) 要約: 大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられた多孔質性の球状シリカ粒子及びその製造方法を提供する。本発明によれば、珪酸アルカリをエマルジョン化させて凝固させる等のゾルゲル法により得られたシリカゲル粒子を、高温で焼成することなく低温で乾燥のみを行うことにより、BET法による比表面積が300 m²/g以上であり、全細孔容積が0.3 ml/g以下であり、そして吸油量が50 ml/100 g以下である球状シリカ粒子及びその製造方法が提供される。

WO 2021/251440 A1

明 細 書

発明の名称：球状シリカ粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられた多孔質性の球状シリカ粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、多くの化粧品において、皮脂吸着能や感触の向上を目的として多孔質性の球状シリカ粒子を配合することが知られている。例えば、特開2018-177620号公報（特許文献1）では、細孔制御技術により、シリカエアロゲルの空隙率を高めることで高い吸油特性を獲得すると共に、形状制御技術により、多孔質化されたシリカエアロゲルの強度を高めながら、シリカエアロゲルを真球化することで肌への優れたローリング性を有し、滑らかな触感が得られるシリカエアロゲル粉末が開示されている。

[0003] しかしながら、特許文献1に記載されたシリカエアロゲル粉末は高い吸油量を有しているため、化粧品に配合すると化粧品の油相成分を吸着してしまい、化粧品の所定の成分が得られるように処方するのが難しくなるという問題があった。そのため、上記の問題を解決するために、例えば細孔制御によりシリカ粒子の吸油量を下げたり、或いは表面処理によりシリカ粒子に疎水性を付与することで、油相への分散性を高めるなどの対策が採られてきた。

[0004] シリカ粒子の吸油量を下げる方法として、例えば粒子の乾燥・焼成工程において焼成温度を制御することで、細孔容積を小さくして吸油量を下げる方法が知られている。しかし、この方法でシリカ粒子の吸油量を下げると、粒子同士の焼結や細孔数の減少などによりシリカ粒子の表面積が低下し、逆に皮膚へ接触する面積の割合が増加するので、シリカ粒子の滑りが悪くなり、滑らかな触感を得られなくなるという問題があった。また、焼成を行った場合は粒子構造内での脱水縮合が進行するので、シリカ粒子をより硬く感じられるようになり、使用感が悪化するという問題もあった。

[0005] シリカ粒子の吸油量を下げる他の方法として、例えばシリコーンやアルキルシラン等の反応性シランカップリング剤を表面処理することによりシリカ粒子を疎水化する方法が知られている。しかし、シリカ粒子を疎水化すると、油剤への分散性が向上することにより油相への配合が容易になるが、シリカ粒子表面の水酸基を完全に被覆することができないため、経時で水相へ転相し、化粧品製剤の安定性が悪くなるという問題があった。

[0006] また、界面活性剤の添加や強力な攪拌を行うことにより、シリカゲル粒子を強制的に水相に配合することも考えられるが、水相内での粒子の凝集を完全に抑えることが困難であり、界面活性剤の添加に起因するベトつきや粒子凝集による軋みなどが生じ、使用感が悪くなるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2018-177620号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられた、肌への付着性や感触に優れた球状シリカ粒子及びその製造方法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

[0009] 本発明者等は、シリカ粒子において、大きな比表面積を有しながら、その吸油量を抑える製造方法について鋭意研究を重ねた結果、W/Oエマルションを形成後、加熱によりゲル化及び分離させたW相中に含まれるゲル化体を洗浄し、高温で焼成することなく低温で乾燥のみを行うことで、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられた多孔質性の球状シリカ粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 化粧品等へ配合するシリカ粒子が肌への付着性や感触に優れた使用感を発現するためには、BET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、全細

孔容積が 0.3 ml/g 以下であり、そして吸油量が 50 ml/100g 以下に抑えられていることが望まれる。

[0011] BET法による比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることによって、シリカ粒子の肌へ接触する面積の割合を十分に小さくすることができ、肌に塗布した際にシリカ粒子の固さを感じ難くなるからである。

[0012] また、BET法による比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とし、かつ全細孔容積を 0.3 ml/g 以下とすること（つまり、比表面積を大きくしつつ、細孔容積を小さくすること）によって、吸油量を 50 ml/100g 以下といった低い水準に抑えることができ、油分の過剰な吸収による悪影響（シリカ粒子の凝集、肌の乾燥感）が起こり難くなるからである。

[0013] この目標に対し、本発明によれば、少なくともBET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、全細孔容積が 0.3 ml/g 以下であり、そして吸油量が 50 ml/100g 以下である球状シリカ粒子が提供される。また、上記の球状シリカ粒子は、製造工程において 1000°C 以上の温度で焼成処理が施されていないという特徴を有している。

[0014] W/Oエマルジョンを形成後、加熱によりゲル化及び分離させたW相中に含まれるシリカゲルには水分が保持されている。このシリカゲルに保持される水分は付着水と構造水とに分けられ、通常、付着水は 100°C 前後の温度で加熱すれば容易に取り除くことができるが、構造水は 400°C 以上の温度でも完全に除去することは困難である。このため、焼成処理が省略された本発明の球状シリカ粒子は、緻密化等が進むことにより生じる比表面積や細孔容積の減少が抑制されており、その水分含有率も構造水含有率において 1.6% 以上、より好ましくは 2.0% 以上であるという特徴を有している。このような特徴を有することによって、本発明の球状シリカ粒子は、しっとりとした良好な感触を有している。

[0015] 本発明のシリカ粒子は球状を呈しており、そして多孔質であり、大きな比表面積を有しながらその吸油量が抑えられている。さらに、本発明のシリカ粒子は化粧品用途に使用しても粒子が壊れ難いことから、肌への付着性や感

触に優れた使用感を発現することができる。

[0016] また、本発明の球状シリカ粒子は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物が複合化されていてもよく、その場合は金属酸化物に由来する特性（例えば、紫外線遮蔽効果、着色効果など）をシリカ粒子に付与することができる。このとき、金属酸化物の含有割合は、シリカ粒子全体に対して0.5～30wt%であることが好ましく、5～20wt%であることがより好ましい。

[0017] また、本発明の球状シリカ粒子は、シリコンやアルキルシラン等の反応性シランカップリング剤で表面処理することにより疎水化してもよく、その場合は油剤への分散性が向上する。

[0018] さらに、本発明によれば、

(1) アルカリ珪酸塩水溶液を分散相とし、非極性溶媒など、アルカリ珪酸塩水溶液と混和しない液体を連続相としたW/O型エマルジョンを形成させるステップと、

(2) 前記W/O型エマルジョンを鉱酸水溶液と混合することにより、球状シリカゲルを生成させるステップと、

(3) 生成された前記球状シリカゲルを含む反応液を加熱することにより、O相とW相の2層に分離させてO相を除去するステップと、

(4) O相が除去された、前記球状シリカゲルを含むW相を洗浄するステップと、そして

(5) 洗浄された前記球状シリカゲルを乾燥させるステップと

を含む球状シリカ粒子の製造方法が提供される。また、所望の平均一次粒子径を有する球状シリカ粒子を得るために、乾燥されたシリカ粒子を解砕したり、さらに分級してもよい。

[0019] 本発明の製造方法によれば、上述したように、BET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上という大きな比表面積を有しながら、その吸油量が $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下に抑えられた多孔質性の球状シリカ粒子を得ることができ、特に上記(5)のステップの後に焼成処理を行わないことが有効である。

[0020] <乳化物の調製>

アルカリ珪酸塩水溶液と、非極性溶媒など、アルカリ珪酸塩水溶液と混和しない液体と乳化剤とを混合し、攪拌式、高圧式、超音波式、膜乳化式など、各種の乳化機などを用いて混合液を乳化させることにより、非極性溶媒などの液体を連続相とし、その中にアルカリ珪酸塩水溶液を分散相として細粒状に分散させたW/O型エマルジョンを形成させる。

[0021] 分散相の粒径は、乳化時の乳化機の変化する出力を制御することができる。例えば、回転する攪拌翼による攪拌式の乳化機であれば、攪拌翼の回転数を高くするほど粒径は小さくなり、回転数を低くするほど粒径は大きくなる。また、分散相の粒子径は、アルカリ珪酸塩水溶液の濃度を調整させることにより制御することもできる。例えば、アルカリ珪酸塩水溶液の濃度を薄めることにより、粒子径をより微細にすることができ、逆に濃度を高めることにより、粘度を増加させて粒子径を大きくすることもできる。

[0022] 本発明で用いられるアルカリ珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどを挙げることができ、特に珪酸ナトリウムが好適に用いられる。また、アルカリ珪酸塩水溶液は、天然珪石又は合成シリカを水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液で溶解させることにより調製することができる。

[0023] また、アルカリ珪酸塩水溶液に、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物またはこれらの前駆体化合物を添加してもよい。なお、金属酸化物の前駆体化合物としては、例えば水酸化物、塩、アルコキシドなどが挙げられる。金属酸化物または前駆体化合物の添加量（酸化物換算）は、粒子全体に対する含有割合を算出し、その値に基づき調整するようにすればよい。

[0024] 本発明で用いられるアルカリ珪酸塩水溶液と混和しない液体は、後述する鉍酸水溶液と反応しないものであれば特に限定されるものでなく、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素類、n-オクタン、ガソリン、灯油、イソパラフィン系炭化水素油などの脂肪族

炭化水素類、シクロノナン、シクロデカンなどの脂環族炭化水素類などを挙げる事ができ、均質且つ安定した分散性を得る観点からはキシレンなどの芳香族炭化水素類を用いることが好ましい。

[0025] 本発明で用いられる乳化剤は、W/O型エマルジョンの安定化機能を有するものであれば特に限定されるものでなく、脂肪酸の多価金属塩・水難溶性のセルロースエーテルなどの親油性の強い界面活性剤を用いることができる。

[0026] 界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤を用いることが好ましく、具体例としては、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノパルミテート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエートなどのポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリドなどのグリセリン脂肪酸エステル類などを挙げる事ができる。

[0027] <シリカゲルの生成>

上述した乳化工程にて調製されたアルカリ珪酸塩水溶液を分散層として含むW/O型エマルジョンを鉍酸水溶液と混合することにより、鉍酸とアルカリ珪酸塩が中和反応を起こして多孔質性の球状シリカゲルが生成される。W/O型エマルジョンと鉍酸水溶液との混合方法は特に限定されるものではないが、アルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型エマルジョンへ鉍酸水溶液を添加すると、中和反応時に過度の鉍酸濃度の低下を招くことがあるので、鉍酸水溶液を攪拌しながら、該鉍酸水溶液へアルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型

エマルジョンを添加することが好ましい。

[0028] 本発明で用いられる鉍酸としては、硫酸、硝酸、塩酸などを挙げることができるが、一般的には脱水作用が強く、コストの面でも有利な硫酸を用いることが好ましい。

[0029] アルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型エマルジョンは、好ましくは濃度15wt%以上、より好ましくは濃度30wt%以上の硫酸水溶液と混合することが好ましく、上限としては硫酸水溶液の濃度を50wt%以下とすることが好ましい。鉍酸水溶液の濃度が15wt%未満であると粗い粒子状のシリカゲルが生成され易くなり、硫酸水溶液の濃度が50wt%より高くなると生成されるシリカゲル粒子の真球度が低下してしまうおそれがある。なお、鉍酸水溶液は、中和反応後、塩の生成に寄与しないフリー鉍酸を生成する程度の量を、アルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型エマルジョンと混合することが好ましい。

[0030] アルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型エマルジョンと鉍酸水溶液との中和反応は混合条件等にもよるが、通常5～120分程度で終了し、中和反応の終了は反応液の温度が低下し始めることによって確認することができる。

[0031] <不純物の除去・シリカゲルの洗浄>

本発明では、アルカリ珪酸塩水溶液を含むW/O型エマルジョンと鉍酸水溶液との反応液は、中和反応終了後、生成された球状シリカゲルを分離することなく攪拌しながらそのまま加熱する。この操作により、エマルジョン状の反応液は油相と、球状シリカゲルを含む水相（鉍酸水溶液相）とへ分離するので、該反応液より油相を除去し、球状シリカゲルを含む鉍酸水溶液相を純水等で洗浄することにより、高純度な球状シリカゲルを得ることができる。この場合、反応液は50℃以上の温度に加熱する必要があり、処理時間を考慮すると、好ましくは50～120℃、より好ましくは80～100℃の温度で、30分～1時間保持することが好ましい。

[0032] なお、本願明細書において「～」を用いて示された数値（比率）範囲は、「～」の前後に記載される数値（比率）をそれぞれ最小値（比率）及び最大

値（比率）として含む範囲を示している。

[0033] <シリカゲルの乾燥>

上述の洗浄処理工程により、不純物が除去された球状シリカゲル中には水分が保持されている。このシリカゲルに保持される水分は付着水と構造水とに分けられ、付着水は100℃前後の温度で加熱すれば容易に取り除くことができるが、構造水は400℃よりも高い温度でも完全に除去することは困難である。しかし、乾燥温度を500℃よりも高くしたり、或いは乾燥時間を40時間よりも長くすると、シリカ粒子の緻密化や凝集化が進むことにより比表面積や細孔容積が大きく減少する結果、肌への滑らかな触感を得るために適した粒子形状や硬度を有する多孔質性のシリカ粒子を得られなくなる。

[0034] このため、本発明では、乾燥後の工程において、得られたシリカ粒子を1000℃以上の温度で焼成処理を行わず、好ましくは50～500℃、より好ましくは100～400℃の温度で、好ましくは1分間～40時間、より好ましくは10～30時間保持することにより球状シリカゲルを乾燥処理のみ行うことが好ましい。その結果、本発明の球状シリカは、緻密化等が進むことにより生じる比表面積や細孔容積の減少が抑制されており、肌への滑らかな触感を得るために適した球状形状や硬度を達成しながら、その水分含有率も構造水含有率において1.6%以上であるという特徴を有している。

[0035] また、乾燥により得られた多孔質性の球状シリカ粒子が肌への滑らかな触感を示すためには、好ましくは0.1～20 μm 、より好ましくは0.5～10 μm の平均一次粒子径を有していることが好ましい。シリカ粒子の平均一次粒子径が20 μm を超えて大きくなると、肌に塗布ないし付着させた粒子が自重により皮膚から落下し易くなり、化粧ムラ発生の原因となる。一方、平均一次粒子径が0.1 μm よりも小さくなると、粒子が皮膚の孔やシワなどの凹部に入り込み、化粧を完全に落とすのを困難にするという問題を生じる。

[0036] 球状シリカ粒子を上述した範囲の平均一次粒子径とするために、例えば流

動乾燥機を用いて乾燥すると、粒子は乾燥されながら解砕されるため、乾燥後の工程において解砕をする必要がなくなる場合がある。また、粒子を静置した状態で乾燥する場合や、より精密な平均一次粒子径を制御しようとする場合などは、乾燥後の工程において粒子を解砕したり、さらに分級してもよい。

[0037] 本発明の球状シリカ粒子は、BET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、全細孔容積が 0.3 ml/g 以下であり、そして吸油量が $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であるという特徴を有している。すなわち、本発明の球状シリカ粒子は多孔質であり大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられており、化粧品用途に使用しても粒子が壊れ難いことから、肌への付着性や感触に優れた使用感を発現することができる。また、このような球状シリカ粒子を得るためには、生成されたシリカゲルの乾燥処理のみを行い、焼成処理を省略することが有効である。

[0038] 乾燥処理されるシリカゲル粒子の生成方法は、上述した珪酸アルカリをエマルジョン化させて凝固させる方法に限定されず、それ以外のゾルゲル法等の製造方法を用いることもできる。ゾルゲル法を用いた製造方法では、シリコンアルコキシド、珪酸アルカリ、シリカゾル等の原料が溶液状またはゾル状であれば、種粒子を成長させる方法、懸濁またはエマルジョン化させて凝固させる方法等を利用することにより、これらの原料から乾燥処理が施されるシリカゲル粒子を得ることができる。

発明の効果

[0039] 本発明によれば、BET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、全細孔容積が 0.3 ml/g 以下であり、そして吸油量が $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であることを特徴とする多孔質性の球状シリカ粒子を得ることができる。

[0040] また、本発明の球状シリカ粒子は、多孔質であり大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられており、化粧品用途に使用しても粒子が壊れ難いことから、肌への付着性や感触に優れた使用感を発現することができる。

このため、本発明の球状シリカ粒子は、化粧品感触向上剤として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0041] 以下、本発明の球状シリカ粒子及びその製造方法について具体例を交えながら詳細に説明する。なお、本発明は以下に示される実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で各種の変更が可能である。

実施例

[0042] (実施例 1)

<工程 1：乳化物の調製>

非極性溶媒（キシレン）100g、乳化剤（ソルビタンモノステアレート）4g、1号珪酸ソーダ水溶液（SiO₂換算濃度10wt%）400gを、乳化機（PRIMIX製T.K.ロボミックス）を用いて回転数4500rpmで5分間攪拌することにより、乳化物を調製した。

<工程 2：シリカゲルの生成・不純物の除去>

濃度40wt%の硫酸水溶液500gを容器中で攪拌しながら工程1で得られた乳化物500gを添加し、室温下で30分間攪拌した後、攪拌下で90℃に加熱して30分間保持することにより、エマルション状の反応液を油相と、球状シリカゲルを含む水相とへ分離させた。分離した反応液から油相を除去し、シリカゲルを含む水相は、水相内の電気伝導率が80μS/cm以下になるまで純水で洗浄した後、脱水することによりシリカゲルを得た。

<工程 3：シリカゲルの乾燥>

工程2で得られたシリカゲルを、温度120℃で24時間乾燥し、実施例1の球状シリカ粒子を作製した。

[0043] (実施例 2)

使用する珪酸ソーダ水溶液の種類を2号とした以外は実施例1と同じ条件で同様の操作を行って、実施例2の球状シリカ粒子を作製した。

[0044] (実施例 3)

使用する珪酸ソーダ水溶液の種類を3号とした以外は実施例1と同じ条件で同様の操作を行って、実施例3の球状シリカ粒子を作製した。

[0045] (実施例4)

工程2における加熱温度を70℃とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例4の球状シリカ粒子を作製した。

[0046] (実施例5)

工程2における加熱温度を50℃とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例5の球状シリカ粒子を作製した。

[0047] (実施例6)

使用する珪酸ソーダ水溶液のSiO₂換算濃度を5wt%とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例6の球状シリカ粒子を作製した。

[0048] (実施例7)

使用する珪酸ソーダ水溶液のSiO₂換算濃度を20wt%とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例7の球状シリカ粒子を作製した。

[0049] (実施例8)

使用する硫酸水溶液の濃度を30wt%とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例8の球状シリカ粒子を作製した。

[0050] (実施例9)

使用する硫酸水溶液の濃度を50wt%とした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例9の球状シリカ粒子を作製した。

[0051] (実施例10)

使用する乳化剤をソルビタンモノパルミテートとした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例10の球状シリカ粒子を作製した。

[0052] (実施例11)

使用する乳化剤をソルビタンモノラウレートとした以外は実施例2と同じ条件で同様の操作を行って、実施例11の球状シリカ粒子を作製した。

[0053] (実施例 1 2)

使用する乳化剤をソルビタンジステアレートとした以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 2 の球状シリカ粒子を作製した。

[0054] (実施例 1 3)

使用する乳化剤をソルビタントリスステアレートとした以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 3 の球状シリカ粒子を作製した。

[0055] (実施例 1 4)

使用する乳化剤をソルビタンモノオレエートとした以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 4 の球状シリカ粒子を作製した。

[0056] (実施例 1 5)

使用する乳化剤の量を 4. 8 g とした以外は実施例 1 4 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 5 の球状シリカ粒子を作製した。

[0057] (実施例 1 6)

使用する乳化剤の量を 3. 2 g とした以外は実施例 1 4 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 6 の球状シリカ粒子を作製した。

[0058] (実施例 1 7)

使用する乳化剤をソルビタンセスキオレエートとした以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 7 の球状シリカ粒子を作製した。

[0059] (実施例 1 8)

使用する乳化剤をソルビタントリオレエートとした以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 8 の球状シリカ粒子を作製した。

[0060] (実施例 1 9)

工程 3 で得られたシリカ粒子を、さらに温度 3 5 0 °C で 3 時間乾燥したこと以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 1 9 の球状シリカ粒子を作製した。

[0061] (実施例 2 0)

珪酸ソーダ水溶液に酸化チタン（テイカ株式会社製：銘柄 MT - 1 5 0 A W）を 0. 2 0 g 添加し、十分に混合してから工程 1 の操作を行ったこと以

外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 20 のシリカ粒子を作製した。

[0062] (実施例 21)

酸化チタン (テイカ株式会社製 : 銘柄 MT-150AW) の添加量を 4.44 g としたこと以外は実施例 20 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 21 のシリカ粒子を作製した。

[0063] (実施例 22)

酸化チタン (テイカ株式会社製 : 銘柄 MT-150AW) の添加量を 17.14 g としたこと以外は実施例 20 と同じ条件で同様の操作を行って、実施例 22 のシリカ粒子を作製した。

[0064] (比較例 1)

工程 3 で得られたシリカ粒子を温度 1100℃ で 3 時間焼成したこと以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、比較例 1 のシリカ粒子を作製した。

[0065] (比較例 2)

工程 3 で得られたシリカ粒子を温度 650℃ で 3 時間焼成したこと以外は実施例 2 と同じ条件で同様の操作を行って、比較例 2 のシリカ粒子を作製した。

[0066] (比較例 3)

シリカゲルを湿式水系合成により得たものと比較するため、市販されているシリカ粒子 (東ソー・シリカ株式会社製 : Nipsil E-743) を比較例 3 のシリカ粒子とした。

[0067] (比較例 4)

実施例 1 と同等の平均一次粒子径および比表面積を有するシリカ粒子と比較するため、市販されているシリカ粒子 (AGC エスアイテック株式会社製 : H-52) を比較例 4 のシリカ粒子とした。

[0068] <物性評価方法>

(平均一次粒子径)

各実施例および各比較例のシリカ粒子の平均一次粒子径を、走査型電子顕微鏡を使用して測定した。

具体的には、走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製：S-4800）で撮影した1000個ほどのシリカ粒子の写真を、画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック製：Mac-VIEW）を用いて解析することによって行った。

[0069]（比表面積）

各実施例および各比較例のシリカ粒子の比表面積を、比表面積測定装置（株式会社マウンテック製：Mac sorb HM-model 1210）を使用して測定した。

具体的には、測定前の前処理として、シリカ粒子の表面や細孔内に物理吸着している水分等を除去するため、シリカ粒子を温度105℃の条件で12時間乾燥し、デシケーター内で放冷した。放冷された試料を温度150℃の条件で20分間窒素ガスで脱気し比表面積を測定した。

比表面積は、BET1点法の計算式を適用することによって求めた。

[0070]（全細孔容積）

各実施例および各比較例のシリカ粒子の全細孔容積を、細孔分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製：BELSORP mini）を使用して測定した。

具体的には、先ずシリカ粒子の表面や細孔内に物理吸着している水分等を除去するため、シリカ粒子を真空度 10^{-2} kPa、温度150℃の条件で30分間真空乾燥した。

全細孔容積は、相対圧 $p/p_0=0.990$ での N_2 ガス吸着量を液体状態の N_2 の体積に換算することにより求めた。

[0071]（吸油量）

各実施例および各比較例のシリカ粒子の吸油量を、JIS K 5101-13-2に記載の方法で測定した。

[0072]（構造水含有率）

各実施例および比較例のシリカ粒子の構造水含有率を、熱重量・示差熱（TG-DTA）分析装置TG/DTA 6300（セイコーインスツル株式会社製）を使用して測定した。

具体的には、測定前の前処理として、シリカ粒子の表面や細孔内に物理吸着している水分等を除去するため、シリカ粒子を温度105℃の条件で12時間乾燥し、デシケーター内で放冷した。放冷されたシリカ粒子を、空气中（流量：200ml/分）、昇温速度10℃/分で室温から1200℃まで昇温した際の、室温から500℃までの重量減少率（%）と、室温から1100℃までの重量減量率（%）の差分を構造水含有率（%）とした。

[0073]（各粉体の肌塗布時の感触評価）

実施例、比較例の各粉体について、モニター5人の官能試験によって、肌への付着性及び感触の評価を行った。具体的には、各粉体を少量取って手の甲に指で塗布した際の肌への付着性及び感触を、以下の基準で評価してもらい、その平均値を算出することにより行った。

<評価点の基準>

- 5点：非常に優れている
- 4点：優れている
- 3点：普通
- 2点：劣る
- 1点：非常に劣る

[0074] 実施例、比較例の各粉体の作製条件を表1に、それぞれの評価結果を表2に示す。

[表1]

	製造条件										
	乳化物の調製						シリカゲルの合成		乾燥	焼成	
	油相	乳化剤種	乳化剤添加量 (対SiO ₂)	珪酸ソーダ 種類	珪酸ソーダ濃度 (SiO ₂ 換算)	複合金属珪酸化物	含有割合 (対粒子全体)	硫酸濃度	加熱温度	乾燥温度	焼成温度
実施例 1	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	1号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 2	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 3	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	3号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 4	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	70℃	120℃	-
実施例 5	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	50℃	120℃	-
実施例 6	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	5%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 7	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	20%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 8	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	30%	90℃	120℃	-
実施例 9	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	50%	90℃	120℃	-
実施例 10	キシレン	ソルビタン モルブミレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 11	キシレン	ソルビタン モラウレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 12	キシレン	ソルビタン ジステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 13	キシレン	ソルビタン トリスステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 14	キシレン	ソルビタン モノオレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 15	キシレン	ソルビタン モノオレート	12%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 16	キシレン	ソルビタン モノオレート	8%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 17	キシレン	ソルビタン セスキオレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 18	キシレン	ソルビタン トリオレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	-
実施例 19	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	350℃	-
実施例 20	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	酸化チタン	0.5%	40%	90℃	120℃	-
実施例 21	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	酸化チタン	10%	40%	90℃	120℃	-
実施例 22	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	酸化チタン	30%	40%	90℃	120℃	-
比較例 1	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	1100℃
比較例 2	キシレン	ソルビタン モノステアレート	10%	2号	10%	-	-	40%	90℃	120℃	650℃
比較例 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0075]

[表2]

	評価					
	比表面積 (m ² /g)	平均一次 粒子径 (μm)	全細孔容積 (ml/g)	吸油量 (ml/100g)	構造水含有率 (%)	感触評価 (5点満点)
実施例 1	618	5.0	0.28	23.5	2.2	4.0
実施例 2	462	5.0	0.22	20.5	2.0	4.6
実施例 3	362	5.0	0.18	19.5	1.9	4.2
実施例 4	451	5.0	0.19	19.2	2.1	4.8
実施例 5	441	5.0	0.21	18.9	2.4	4.6
実施例 6	429	3.9	0.19	19.3	1.8	4.8
実施例 7	480	5.5	0.22	19.6	2.1	4.6
実施例 8	445	5.0	0.21	19.0	2.1	4.6
実施例 9	401	5.0	0.19	19.1	1.7	4.8
実施例 10	359	3.3	0.21	18.5	2.1	4.0
実施例 11	374	5.0	0.20	23.5	2.1	4.2
実施例 12	413	5.0	0.19	21.0	2.1	4.8
実施例 13	432	5.1	0.20	19.0	2.0	4.6
実施例 14	508	5.4	0.26	19.0	2.1	4.2
実施例 15	468	1.1	0.26	21.0	2.1	4.0
実施例 16	536	11.0	0.26	17.0	2.0	4.2
実施例 17	408	4.3	0.18	19.0	1.9	4.8
実施例 18	435	5.0	0.21	19.0	1.9	4.6
実施例 19	459	5.0	0.20	20.5	2.0	4.6
実施例 20	412	5.3	0.20	19.8	1.9	4.6
実施例 21	510	5.1	0.21	21.4	1.8	4.6
実施例 22	620	5.0	0.24	22.5	1.7	4.2
比較例 1	1	5.0	0.005	5.3	0.1	2.0
比較例 2	218	5.0	0.12	18.3	1.5	3.0
比較例 3	55	0.1	0.33	130.0	2.0	1.0
比較例 4	483	5.4	1.60	247.0	1.2	3.0

[0076] 表1, 2より、実施例1~19の球状シリカ粒子は、高い感触評価を得る為には、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば実施例3, 11）、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば実施例4, 6, 9, 12, 17）であり、細孔容積が $0.3\text{ ml}/\text{g}$ 以下（例えば実施例14, 16）、より好ましくは $0.25\text{ ml}/\text{g}$ 以下（例えば実施例2, 7, 8, 18）、さらに好ましくは $0.2\text{ ml}/\text{g}$ 以下（例えば実施例4, 6, 9, 12, 17）でありながら、特に後述する比較例3, 4との対比において、その吸油量が $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、より好ましくは $30\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下に抑えられることが判った。

[0077] BET法による比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることによって、シリカ粒子の肌へ接触する面積の割合を十分に小さくすることができ、肌に塗布した際にシリカ粒子の固さを感じ難くなることにより、良好な感触が得られたものと考えられる。

[0078] また、BET法による比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とし、かつ全細孔容積を $0.3\text{ ml}/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.25\text{ ml}/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.2\text{ ml}/\text{g}$ 以下とすること（つまり、比表面積を大きくしつつ、細孔容積を小さくすること）によって、吸油量を $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、より好ましくは $30\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下といった低い水準に抑えることができ、油分の過剰な吸収による悪影響（シリカ粒子の凝集、肌の乾燥感）が起こり難くなることから、優れた使用感を得ることができたものと考えられる。

[0079] その結果、実施例1~19の球状シリカ粒子は、多孔質であり大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられており、優れた肌への付着性や感触を発現することができる。

[0080] また、実施例19より、2回目の乾燥であっても、好ましくは $50\sim 500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim 400^\circ\text{C}$ の温度で、好ましくは1分間~40時間、より好ましくは10~30時間保持するという条件の下で乾燥すれば

、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられており、優れた肌への付着性や感触を発現する本発明の球状シリカ粒子を得られることが判った。

[0081] さらに、実施例20～22より、酸化チタンを複合化したシリカ粒子においても、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられており、優れた肌への付着性や感触を発現する本発明の球状シリカ粒子を得られることが判った。

[0082] 一方、比較例1のシリカ粒子は、1100℃の温度で焼成していることから、粒子の緻密化や粒子同士の焼結が進むことにより比表面積や細孔容積が大きく減少し、さらに粒子の高硬度化、粒子同士の融着が起こっているものと推察される。このため、比較例1のシリカ粒子は、優れた肌への付着性や感触を発現することができず、使用感が悪くなることが判った。

[0083] 比較例2のシリカ粒子は、650℃という比較的低温で焼成しているために、粒子の緻密化や粒子同士の焼結が進むことによる比表面積や細孔容積の減少はある程度抑えられているものの、大きな比表面積を得られない結果、優れた肌への付着性や感触を得られないことが判った。

[0084] また、比較例3のシリカ粒子は比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積も $0.33\text{ ml}/\text{g}$ といずれも小さな値を示すものであるが、それらに反して吸油量が $130.0\text{ ml}/100\text{ g}$ と高いため、肌の油分を過剰に吸油等する結果、吸油したシリカ粒子同士の凝集や、肌表面の乾燥を生じ、優れた肌への付着性や感触を得られないことが判った。

[0085] 比較例4のシリカ粒子は、比較例1のシリカ粒子と同様に実施例1～19の球状シリカ粒子と同等の比表面積を有しているが、細孔容積は $1.60\text{ ml}/\text{g}$ と大きな値を示しており、それに応じて吸油量も $247.0\text{ ml}/100\text{ g}$ と高い吸油量を示すことが判った。このため、比較例4のシリカ粒子においても、肌の油分を過剰に吸油等する結果、吸油したシリカ粒子同士の凝集や、肌表面の乾燥を生じ、肌への付着性や感触が実施例1～19の球状シリカ粒子よりも劣る結果となった。

[0086] 以上のように、一般的なシリカ粒子は、化粧品等へ配合した際の肌へのローリング性、付着性、触感などの使用感を向上させるために、多孔質であり大きな比表面積および大きな吸油量を有する（比較例4）か、或いは細孔制御により小さな比表面積および小さな細孔容積を有しつつ、吸油量は大きなもの（比較例3）であり、実施例1～19のように、大きな比表面積を有しながら、その吸油量が抑えられていることにより、付着性、触感などの使用感に優れた球状シリカ粒子は存在しないことが判った。

[0087] また、比較例1, 2との対比により、実施例1～19のような特性を有する球状シリカ粒子を得るためには、珪酸アルカリをエマルジョン化させて凝固させる等のゾルゲル法により得られたシリカゲル粒子を、高温で焼成することなく低温で乾燥のみを行うことが有効であることが判った。

請求の範囲

- [請求項1] BET法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、全細孔容積が 0.3 ml/g 以下であり、そして吸油量が $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である球状シリカ粒子。
- [請求項2] 構造水含有率が 1.6% 以上である請求項1に記載の球状シリカ粒子。
- [請求項3] 1000°C 以上の温度で焼成処理されていない請求項1又は2に記載の球状シリカ粒子。
- [請求項4] 酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物が複合化されている請求項1から3のいずれか1項に記載の球状シリカ粒子。
- [請求項5] 前記金属酸化物の含有割合がシリカ粒子全体に対して $0.5\sim 30\text{ wt}\%$ である請求項4に記載の球状シリカ粒子。
- [請求項6] (1) アルカリ珪酸塩水溶液を分散相とし、アルカリ珪酸塩水溶液と混和しない液体を連続相としたW/O型エマルジョンを形成させるステップと、
(2) 前記W/O型エマルジョンを鉱酸水溶液と混合することにより、球状シリカゲルを生成させるステップと、
(3) 生成された前記球状シリカゲルを含む反応液を加熱することにより、O相とW相の2層に分離させてO相を除去するステップと、
(4) O相が除去された、前記球状シリカゲルを含むW相を洗浄するステップと、そして
(5) 洗浄された前記球状シリカゲルを乾燥させるステップとを含んでいる球状シリカ粒子の製造方法。
- [請求項7] 乾燥された前記球状シリカ粒子を解砕するステップをさらに含んでいる請求項4に記載の球状シリカ粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記(5)のステップの後に焼成ステップを含まないことを特徴とする

請求項4又は5に記載の球状シリカ粒子の製造方法。

[請求項9] 前記アルカリ珪酸塩水溶液と混和しない液体は、非極性溶媒である請求項6から8のいずれか1項に記載の球状シリカ粒子の製造方法。

[請求項10] 前記(1)のステップの前に、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄および酸化アルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属酸化物またはこれらの前駆体化合物をアルカリ珪酸塩水溶液に添加するステップを含んでいる請求項6から9のいずれか1項に記載の球状シリカ粒子の製造方法。

[請求項11] 請求項1から5のいずれか1項に記載の球状シリカ粒子を含んでいる化粧料の感触向上剤。

[請求項12] 請求項1から5のいずれか1項に記載の球状シリカ粒子が配合されている化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/021986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C01B 33/158(2006.01)i; C09C 1/28(2006.01)i; C09C 1/62(2006.01)i; A61Q 1/00(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i
 FI: C01B33/158; A61K8/25; A61Q1/00; A61Q19/00; C09C1/28; C09C1/62
 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)
 C01B33/158; C09C1/28; C09C1/62; A61Q1/00; A61Q19/00; A61K8/25

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 A	JP 2004-10420 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 15 January 2004 (2004-01-15) paragraphs [0042], [0075], [0076], [0099]-[0120], examples 1-1, 2, 3, 4-1	1-3, 6-9 4, 5, 10-12
X	JP 2003-277043 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 02 October 2003 (2003-10-02) paragraphs [0027], [0034], [0039], example 5	1-3, 6-9
X Y	JP 62-128916 A (FUJI DAVISON CHEMICAL LTD., FUJI CHEMICAL CO., LTD.) 11 June 1987 (1987-06-11) page 3, upper left column, lines 8-20, lower left column to lower right column	1-3 4, 5, 11, 12
X	JP 7-33427 A (NISSAN GAADORAA SHOKUBAI KK) 03 February 1995 (1995-02-03) paragraphs [0024]- [0030], example 2	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 July 2021 (19.07.2021)	Date of mailing of the international search report 03 August 2021 (03.08.2021)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/021986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-95888 A (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) 20 May 2013 (2013-05-20) claims, paragraphs [0006], [0018]	4, 5, 11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/021986

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-10420 A	15 Jan. 2004	(Family: none)	
JP 2003-277043 A	02 Oct. 2003	(Family: none)	
JP 62-128916 A	11 Jun. 1987	(Family: none)	
JP 7-33427 A	03 Feb. 1995	(Family: none)	
JP 2013-95888 A	20 May 2013	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/158(2006.01)i; C09C 1/28(2006.01)i; C09C 1/62(2006.01)i; A61Q 1/00(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i FI: C01B33/158; A61K8/25; A61Q1/00; A61Q19/00; C09C1/28; C09C1/62</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/158; C09C1/28; C09C1/62; A61Q1/00; A61Q19/00; A61K8/25</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2004-10420 A（三菱レイヨン株式会社）15.01.2004（2004 - 01 - 15） 段落0042, 0075, 0076, 0099-0120, 実施例1-1, 2, 3, 4-1</td> <td>1-3, 6-9 4, 5, 10-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-277043 A（三菱レイヨン株式会社）02.10.2003（2003 - 10 - 02） 段落0027, 0034, 0039, 実施例5</td> <td>1-3, 6-9</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 62-128916 A（富士デヴァイソン化学株式会社、富士化学株式会社）11.06.1987 （1987 - 06 - 11） 3頁左上欄8-20行、及び、左下欄-右下欄</td> <td>1-3 4, 5, 11, 12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-33427 A（日産ガードラー触媒株式会社）03.02.1995（1995 - 02 - 03） 段落0024-0030, 実施例2</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-95888 A（日揮触媒化成株式会社）20.05.2013（2013 - 05 - 20） 特許請求の範囲, 段落0006, 0018</td> <td>4, 5, 11, 12</td> </tr> </tbody> </table>			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 A	JP 2004-10420 A（三菱レイヨン株式会社）15.01.2004（2004 - 01 - 15） 段落0042, 0075, 0076, 0099-0120, 実施例1-1, 2, 3, 4-1	1-3, 6-9 4, 5, 10-12	X	JP 2003-277043 A（三菱レイヨン株式会社）02.10.2003（2003 - 10 - 02） 段落0027, 0034, 0039, 実施例5	1-3, 6-9	X Y	JP 62-128916 A（富士デヴァイソン化学株式会社、富士化学株式会社）11.06.1987 （1987 - 06 - 11） 3頁左上欄8-20行、及び、左下欄-右下欄	1-3 4, 5, 11, 12	X	JP 7-33427 A（日産ガードラー触媒株式会社）03.02.1995（1995 - 02 - 03） 段落0024-0030, 実施例2	1-3	Y	JP 2013-95888 A（日揮触媒化成株式会社）20.05.2013（2013 - 05 - 20） 特許請求の範囲, 段落0006, 0018	4, 5, 11, 12
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 A	JP 2004-10420 A（三菱レイヨン株式会社）15.01.2004（2004 - 01 - 15） 段落0042, 0075, 0076, 0099-0120, 実施例1-1, 2, 3, 4-1	1-3, 6-9 4, 5, 10-12																		
X	JP 2003-277043 A（三菱レイヨン株式会社）02.10.2003（2003 - 10 - 02） 段落0027, 0034, 0039, 実施例5	1-3, 6-9																		
X Y	JP 62-128916 A（富士デヴァイソン化学株式会社、富士化学株式会社）11.06.1987 （1987 - 06 - 11） 3頁左上欄8-20行、及び、左下欄-右下欄	1-3 4, 5, 11, 12																		
X	JP 7-33427 A（日産ガードラー触媒株式会社）03.02.1995（1995 - 02 - 03） 段落0024-0030, 実施例2	1-3																		
Y	JP 2013-95888 A（日揮触媒化成株式会社）20.05.2013（2013 - 05 - 20） 特許請求の範囲, 段落0006, 0018	4, 5, 11, 12																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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							
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																			
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																			
“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	“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																			
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.07.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>03.08.2021</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>青木 千歌子 4G 9351</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																			

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/021986

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2004-10420 A	15.01.2004	(ファミリーなし)	
JP 2003-277043 A	02.10.2003	(ファミリーなし)	
JP 62-128916 A	11.06.1987	(ファミリーなし)	
JP 7-33427 A	03.02.1995	(ファミリーなし)	
JP 2013-95888 A	20.05.2013	(ファミリーなし)	