

(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
2018年2月8日(08.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/025610 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025623
- (22) 国際出願日: 2017年7月13日(13.07.2017)
- (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 2016-153495 2016年8月4日(04.08.2016) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP];
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堂下 和宏 (DOSHITA Kazuhiro);
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 下川 幸正 (SHIMOKAWA Kosei); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.);
〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: ZINC-OXIDE-CONTAINING COMPOSITE PARTICLES, COMPOSITION FOR UV SHIELDING, AND COSMETIC

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛含有複合粒子、紫外線遮蔽用組成物、及び化粧品

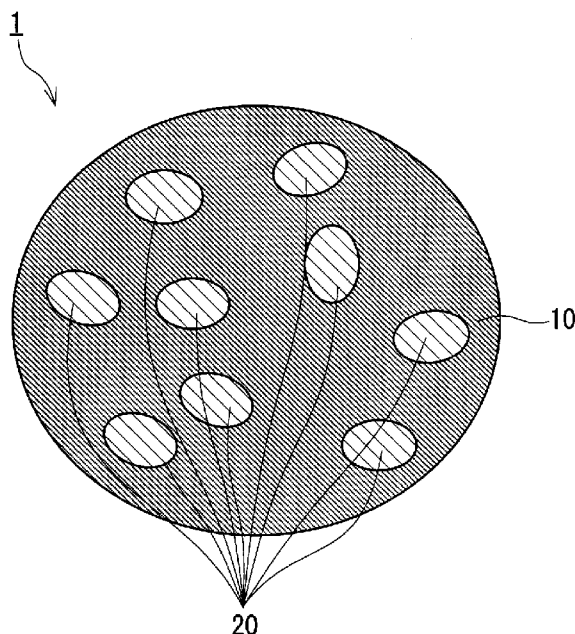


FIG. 1

(57) Abstract: These zinc-oxide-containing composite particles are provided with a dense matrix formed by silica and polysilsesquioxane, and zinc oxide particles dispersed in the interior of the matrix. The polysilsesquioxane content in the matrix is 30-70%by mass. These zinc-oxide-containing composite particles have high acid resistance and can continue to manifest acid resistance even upon contact with water.



WO 2018/025610 A1

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,
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, 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))

(57) 要約：本発明の酸化亜鉛含有複合粒子は、シリカ及びポリシルセスキオキサンによって形成された緻密なマトリクスと、マトリクスの内部に分散している酸化亜鉛粒子と、を備える。マトリクスにおけるポリシルセスキオキサンの含有率は、30質量%～70質量%である。本発明の酸化亜鉛含有複合粒子は、高い耐酸性を有し、水と接触しても耐酸性を発揮し続けることができる。

明 細 書

発明の名称：

酸化亜鉛含有複合粒子、紫外線遮蔽用組成物、及び化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛含有複合粒子、紫外線遮蔽用組成物、及び化粧品に関する。

背景技術

[0002] 従来、酸化亜鉛（ZnO）は、例えば、UV-A（波長320nm～400nmの紫外線）遮蔽剤として化粧品に配合されている。両性元素である亜鉛の酸化物である酸化亜鉛は、酸性溶液及び塩基性溶液のいずれにも容易に溶解し、中性付近の水にさえ微量ながら溶解する。酸化亜鉛から亜鉛イオンが溶出することによって、酸化亜鉛が配合されている化粧品などの製品の一部の特性が損なわれる可能性がある。このため、酸化亜鉛の溶出を抑制するために、様々な技術が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、所定のポリオレフィン系樹脂及び酸化亜鉛を含む化粧品用複合粒子が記載されている。

[0004] 特許文献2には、酸化亜鉛の粒子の表面にチタニアを含む被覆を有し、その被覆の上にシリカを含む被覆を有する、表面が被覆された酸化亜鉛が記載されている。

[0005] 特許文献3には、水性媒液中で亜鉛化合物を中和剤と反応させて酸化亜鉛粒子を得る工程と、得られた酸化亜鉛粒子を気相中で加熱操作をすることなく、水性媒液中でその粒子表面にシリカなどの無機化合物の被覆を行う工程とを含む、表面被覆した酸化亜鉛の製造方法が記載されている。

[0006] 特許文献4には、酸化亜鉛粉体を所定のアクリルシリコーン樹脂の溶液に分散させた後、揮発性のアルカリ物質及び所定のアルコキシシランを添加し、アルコキシシランを加水分解して得られる、撥水性微粒子シリカ被覆酸化亜鉛粉体が記載されている。

- [0007] 特許文献5及び6には、カルボキシビニルポリマーと2価又は3価の金属イオンとを反応させて得られた沈降性物質からなる被覆層を有する被覆酸化亜鉛粒子が記載されている。
- [0008] 特許文献7には、酸化亜鉛粉体と、亜鉛イオンと結合して該亜鉛イオンを水に不溶化するジペプチドとを含有している酸化亜鉛複合粉体が記載されている。
- [0009] 特許文献8には、酸化亜鉛と第1の樹脂とを含有する芯材部と、該芯材部の表面に形成され第1の樹脂と同一組成または異なる組成の第2の樹脂からなる被覆膜とを備えた紫外線遮蔽複合粒子が記載されている。
- [0010] 特許文献9には、平均粒子径が1nm以上かつ50nm以下である酸化亜鉛粒子の表面を所定の酸化ケイ素被膜により被覆している酸化ケイ素被覆酸化亜鉛が記載されている。
- [0011] また、酸化亜鉛からの亜鉛イオンの溶出の抑制については言及されていないが、特許文献10には、平均粒子径5～100nmの酸化亜鉛微粒子を基材とし、該基材に対して15～40質量%のシリカを被覆しているシリカ被覆酸化亜鉛微粒子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2006-219437号公報
特許文献2：特開2008-94917号公報
特許文献3：特開2008-273760号公報
特許文献4：特開2009-23981号公報
特許文献5：特開2011-102291号公報
特許文献6：特開2012-207039号公報
特許文献7：特開2014-43376号公報
特許文献8：特開2014-84448号公報
特許文献9：特開2015-6976号公報
特許文献10：特開2007-016111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 特許文献2及び3に記載の技術では表面が被覆された酸化亜鉛の耐酸性について検討されているものの、酸化亜鉛を含む複合粒子の耐酸性に関する検討は十分であるとは言い難く、新規な観点から耐酸性を有する酸化亜鉛含有複合粒子を案出する余地がある。そこで、本発明は、高い耐酸性を有し、水と接触しても耐酸性を発揮し続けることができる新規な酸化亜鉛含有複合粒子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

[0014] 本発明は、
シリカ及びポリシルセスキオキサンによって形成された緻密なマトリクスと、
前記マトリクスの内部に分散している酸化亜鉛粒子と、を備え、
前記マトリクスにおける前記ポリシルセスキオキサンの含有率は、30質量%～70質量%である、
酸化亜鉛含有複合粒子を提供する。

[0015] また、本発明は、
上記の酸化亜鉛含有複合粒子を含む、紫外線遮蔽用組成物を提供する。

[0016] また、本発明は、
上記の酸化亜鉛含有複合粒子を含む、化粧品を提供する。

発明の効果

[0017] 上記の酸化亜鉛含有複合粒子は、シリカ及びポリシルセスキオキサンによって形成された緻密なマトリクスの内部に分散しているので、高い耐酸性を有し、水と接触しても耐酸性を発揮し続けることができる。また、高い耐酸性を有する酸化亜鉛含有複合粒子を含む、紫外線遮蔽用組成物又は化粧品を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態に係る酸化亜鉛含有複合粒子の構造を概念的に説明する断面図

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明は、本発明の一例に関するものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0020] 図1に示す通り、酸化亜鉛含有複合粒子1は、緻密なマトリクス10と、酸化亜鉛粒子20とを備えている。緻密なマトリクス10は、シリカ及びポリシルセスキオキサンによって形成されている。酸化亜鉛粒子20は、マトリクス10の内部に分散している。マトリクス10におけるポリシルセスキオキサンの含有率は、30質量%~70質量%である。

[0021] マトリクス10は緻密であり、ポリシルセスキオキサンにより撥水作用が発揮される。このため、酸化亜鉛含有複合粒子1が水に接触しても、マトリクス10の内部に分散している酸化亜鉛粒子20が水に接触しにくい。このため、酸化亜鉛含有複合粒子1が水に接触しても酸化亜鉛粒子20から亜鉛が溶出しにくく、酸化亜鉛含有複合粒子1は、カルボキシビニルポリマーを含むような水系の化粧品に配合されても、長期の安定性を有する。一方、マトリクス10に含まれるシリカにより親水作用が発揮される。このため、ポリシルセスキオキサンによる撥水作用によって耐酸性が発揮されつつ、シリカによって発揮される親水作用により酸化亜鉛含有複合粒子1を良好に水中に分散できる。酸化亜鉛含有複合粒子1の長期の安定性（耐酸性）及び酸化亜鉛含有複合粒子1の水への分散性を両立する観点から、マトリクス10におけるポリシルセスキオキサンの含有率は、例えば上記の範囲であり、望ましくは40質量%~70質量%であり、より望ましくは50質量%~60質量%である。

[0022] マトリクス10におけるポリシルセスキオキサンの含有率は、例えば、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）及びSi-NMR等の分光学的手法、元素分析による化学的手法、又は熱重量測定（TG）等の熱分析手法により求めることがで

きる。

- [0023] マトリクス10を形成しているシリカは、例えば、四官能性アルコキシシランを加水分解及び脱水縮合することにより形成されている。また、マトリクス10を形成しているポリシルセスキオキサンは、例えば、三官能性アルコキシシランを加水分解及び脱水縮合することにより形成されている。このように、マトリクス10は、例えばゾルゲル法を利用して形成される。これにより、マトリクス10が緻密な構造を有しやすい。
- [0024] マトリクス10を形成しているポリシルセスキオキサンは、例えば、炭素数が16以下のアルキル基がケイ素原子に結合しているポリシルセスキオキサンである。この場合、マトリクス10が緻密になりやすく、マトリクス10が適切な撥水作用を発揮できる。これにより、酸化亜鉛含有複合粒子1は、より確実に、高い耐酸性を有し、かつ、水に接触しても長期の安定性を有する。加えて、酸化亜鉛含有複合粒子1は、より確実に、水中で良好に分散できる。アルキル基は、直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよい。
- [0025] マトリクス10を形成しているポリシルセスキオキサンは、望ましくは、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリエチルシルセスキオキサン、及びポリプロピルシルセスキオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1つのポリシルセスキオキサンを含む。ポリメチルシルセスキオキサンは、1つのケイ素原子に1つのメチル基が結合している基本構成単位を有するポリシロキサンである。ポリエチルシルセスキオキサンは、1つのケイ素原子に1つのエチル基が結合している基本構成単位を有するポリシロキサンである。ポリプロピルシルセスキオキサンは、1つのケイ素原子に1つの1-プロピル基又は1つの2-プロピル基が結合している基本構成単位を有するポリシロキサンである。この場合、酸化亜鉛含有複合粒子1は、より確実に、高い耐酸性を有し、かつ、水に接触しても長期の安定性を有する。加えて、酸化亜鉛含有複合粒子1は、より確実に、水中で良好に分散できる。
- [0026] マトリクス10が緻密な構造を有するので、酸化亜鉛含有複合粒子1の比表面積は小さい。例えば、酸化亜鉛含有複合粒子1において、窒素吸着法に

より測定される比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。この場合、酸化亜鉛含有複合粒子 1 は、より確実に、高い耐酸性を有し、かつ、水に接触しても長期の安定性を有する。加えて、酸化亜鉛含有複合粒子 1 は、より確実に、水中で良好に分散できる。

[0027] 酸化亜鉛含有複合粒子 1 の形状は、特に限定されないが、例えば球形状である。ここで、「球形状」とは、酸化亜鉛含有複合粒子 1 の最小径に対する最大径の比が $1 \sim 1.5$ の範囲内にある塊状の形状を意味する。酸化亜鉛含有複合粒子 1 が球形状であることにより、酸化亜鉛含有複合粒子 1 が配合される製品の用途に応じて、その製品に所望の特性を付与できる。

[0028] 酸化亜鉛含有複合粒子 1 の平均粒子径は、例えば $3 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ である。ここで、酸化亜鉛含有複合粒子 1 の平均粒子径は、レーザー回折式粒度計を用いて測定した粒度分布の体積累積 50% に相当する粒径 (D_{50}) を意味する。

[0029] 酸化亜鉛粒子 20 の平均粒子径 (平均二次粒子径) は、マトリクス 10 の最小径より小さい限り特に制限されないが、例えば $10 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ である。この場合、酸化亜鉛粒子 20 が、マトリクス 10 の内部に適切に分散しやすい。このため、酸化亜鉛含有複合粒子 1 が水と接触しても、酸化亜鉛粒子 20 から亜鉛イオンが溶出することが抑制される。ここで、酸化亜鉛粒子 20 の平均粒子径は、レーザー回折式粒度計を用いて測定した粒度分布の体積累積 50% に相当する粒径 (D_{50}) を意味する。

[0030] 酸化亜鉛含有複合粒子 1 における酸化亜鉛粒子 20 の含有率は、例えば、 $10 \text{ 質量} \sim 50 \text{ 質量}\%$ である。これにより、酸化亜鉛含有複合粒子 1 が所望の特性を発揮しやすい。

[0031] 酸化亜鉛粒子 20 は、必要に応じて、酸化亜鉛の表面がシリカ等の材料によって被覆された粒子であってもよい。この場合、酸化亜鉛粒子 20 に由来するシリカはマトリクス 10 におけるシリカとは区別される。

[0032] 酸化亜鉛は UV - A 遮蔽剤として作用するので、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を用いて、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を含む、紫外線遮蔽用組成物を提供でき

る。

[0033] また、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を用いて、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を含む化粧料を提供できる。この化粧料は、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を含むことにより、UV - A 遮蔽の特性を有する。化粧料は、例えば、カルボキシビニルポリマーを含む O/W 型の水系の化粧料である。この場合、カルボキシビニルポリマーによって、化粧料の粘度を所望の範囲に調整できる。

[0034] 例えば、水相に粘度調整剤としてカルボキシビニルポリマーが添加されている O/W 型の水系の化粧料に酸化亜鉛が配合されると、溶出した亜鉛イオンとカルボキシビニルポリマーとの相互作用により系の粘度が低下する可能性がある。このため、水系の化粧品に酸化亜鉛を配合することができない場合が多い。しかし、酸化亜鉛含有複合粒子 1 は高い耐酸性を有する。このため、カルボキシビニルポリマーが添加されている O/W 型の水系の化粧料に酸化亜鉛含有複合粒子 1 を配合しても、酸化亜鉛粒子 20 からの亜鉛イオンの溶出が防止され、亜鉛イオンとカルボキシビニルポリマーとの相互作用も防止される。従って、酸化亜鉛含有複合粒子 1 を用いれば、化粧料において、粘度調整剤であるカルボキシビニルポリマーと酸化亜鉛とを亜鉛イオンが溶出されることなく良好に共存させることができる。このように、カルボキシビニルポリマーが添加されている O/W 型の水系の化粧料に酸化亜鉛含有複合粒子 1 を配合でき、化粧料に所望の粘度を付与できるとともに、UV - A 遮蔽という特性を長期間にわたって維持できる。

[0035] 本発明に係る酸化亜鉛含有複合粒子の表面には、界面活性剤などの両親媒性物質又はポリエーテル基を有するシラン化合物、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、又はポリビニルピロリドンなどの親水性高分子が付着又は吸着されていてもよい。これにより、酸化亜鉛含有複合粒子の水への分散性が調整される。

[0036] 本発明に係る酸化亜鉛含有複合粒子の製造方法の一例について説明する。まず、オルトけい酸テトラエチル（テトラエトキシシラン：TEOS）等の四官能性アルコキシシランと、メチルトリメトキシシラン等の三官能性アルコキ

シシランと、酢酸などの加水分解触媒と、純水とを混合する。この混合物を所定の温度で所定の期間攪拌してマトリクス用のゾル液を調製する。マトリクス用のゾル液中には、固形分として、四官能性アルコキシシシランの加水分解及び脱水縮合により生じたシリカと、三官能性アルコキシシシランの加水分解及び脱水縮合により生じたポリシルセスキオキサンとが含まれる。

[0037] 次に、マトリクス用のゾル液に、酸化亜鉛粒子を分散させる。このとき、マトリクス用のゾル液に酸化亜鉛粒子の粉体が直接加えられてもよいが、望ましくは予め湿式ビーズミルなどを用いて調製された酸化亜鉛粒子の分散液をマトリクス用のゾル液と混合して攪拌することにより、複合粒子用のゾル液が調製される。マトリクス用のゾル液に加えらるる酸化亜鉛粒子の表面は、場合によってはシリカによって表面処理されていてもよい。これにより、マトリクスに酸化亜鉛粒子が分散しやすい。次に、複合粒子用のゾル液中の固形分を粒子化する。この粒子化のプロセスは、特に制限されないが、例えば噴霧乾燥法を利用して行われる。この場合、球形状の酸化亜鉛含有複合粒子が得られやすい。噴霧乾燥における乾燥炉の温度は、例えば150～220℃である。噴霧乾燥の条件は、得られる酸化亜鉛含有複合粒子の平均粒子径が3～15 μmになるように調整される。例えば、このようにして本発明に係る酸化亜鉛含有複合粒子を製造できる。

実施例

[0038] 実施例により、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0039] <実施例1>

純水70質量部に、酸化亜鉛粒子（テイカ社製、製品名：MZ-500HP、酸化亜鉛の含有率：80質量%、シリカの含有率：20質量%）30質量部を加え、0.65mm径のジルコニアビーズ4.3kgとともに、横型連続式湿式媒体攪拌ミル（シンマルエンタープライゼス社製、製品名：ダイノミルKDL-PILOT A型）で3時間循環攪拌（攪拌速度：周速10m/秒、流速：5L/min）し、酸化亜鉛粒子の分散液（酸化亜鉛粒子

の分散径：約0.2 μm)を得た。なお、MZ-500HPは、酸化亜鉛の表面がシリカによって被覆された粒子であった。

[0040] イオン交換水117.05質量部、1質量%酢酸5質量部、メチルトリメトキシシラン（多摩化学工業社製）38.03質量部、及びオルトけい酸テトラエチル（多摩化学工業社製、正珪酸エチル）64.92質量部を混合し25℃で約20時間攪拌し、透明なゾル液Aを得た。ゾル液Aには、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンと、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカとが含まれていた。ゾル液Aにおけるポリメチルシルセスキオキサンの質量Maとシリカとの質量Mbとの比(Ma : Mb)は、5 : 5であった。

[0041] 225質量部のゾル液Aと、75質量部の前記酸化亜鉛粒子の分散液とを混合し、ゾル液Bを得た。噴霧乾燥装置（藤崎電機社製、製品名：MDL-050L）を用いて、このゾル液Bを200℃雰囲気中で噴霧乾燥して、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子を作製した。実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部には、表面がシリカで処理された酸化亜鉛粒子（酸化亜鉛：80質量%、シリカ：20質量%）が含有されていた。実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子における酸化亜鉛粒子の含有率は、37.5質量%であった。

[0042] 実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子は球形状の粒子であった。また、レーザー回折式粒度計を用いて実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の粒度分布を測定したところ、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の体積累積50%に相当する粒径(D50)は約10 μm であった。実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の細孔分布を窒素吸着法により測定したところ、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子はほとんど細孔を有しておらず、緻密な構造を有することが示唆された。窒素吸着法により測定した、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の比表面積は1.1 m^2/g であった。

[0043] 実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子0.68質量部と、イオン交換水1

1. 32質量部とを混合して3時間攪拌し、実施例1に係る複合粒子分散液を得た。実施例1に係る複合粒子分散液1質量部を、pHが2.5である0.1質量%のクエン酸水溶液10質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中に実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させた。このとき、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子は、クエン酸水溶液において均一に分散した。実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させてから1時間経過後の水溶液のpHは約3.4であったが、それ以降、水溶液のpHはほとんど変化しなかった。このため、実施例1に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部に含有されている酸化亜鉛から亜鉛イオンはほとんど溶出しなかったと考えられる。

[0044] <実施例2>

イオン交換水122.42質量部、1質量%酢酸5質量部、メチルトリメトキシシラン（多摩化学工業社製）45.64質量部、及びオルトけい酸テトラエチル（多摩化学工業社製、正珪酸エチル）51.94質量部を混合し、25℃で約20時間攪拌して、透明なゾル液Cを得た。このゾル液Cに含まれる、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンの質量 M_a と、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカの質量 M_b との比（ $M_a : M_b$ ）は、6 : 4であった。

[0045] ゾル液C225質量部と、実施例1で用いた酸化亜鉛粒子の分散液75質量部を混合し、ゾル液Dを得た。噴霧乾燥装置（藤崎電機社製、製品名：MDL-050L）を用いて、このゾル液Dを200℃雰囲気中に噴霧乾燥して、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子を作製した。実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部には、表面がシリカで処理された酸化亜鉛粒子（酸化亜鉛：80質量%、シリカ：20質量%）が含有されていた。実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子における酸化亜鉛粒子の含有率は、37.5質量%であった。

[0046] 実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子は球形状の粒子であった。また、レーザ

一回折式粒度計を用いて実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の粒度分布を測定したところ、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の体積累積50%に相当する粒径(D50)は約10 μ mであった。実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の細孔分布を窒素吸着法により測定したところ、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子はほとんど細孔を有しておらず、緻密な構造を有することが示唆された。窒素吸着法により測定した、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の比表面積は0.9 m²/gであった。

[0047] 実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子0.68質量部とイオン交換水11.32質量部とを混合して、3時間攪拌し、実施例2に係る複合粒子分散液を得た。実施例2に係る複合粒子分散液1質量部を、pHが2.5である0.1質量%クエン酸水溶液10質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中に実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させた。このとき、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子は、クエン酸水溶液において均一に分散した。実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させてから1時間経過後の水溶液のpHは約3.3であったが、それ以降、水溶液のpHはほとんど変化しなかった。このため、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部に含有されている酸化亜鉛から亜鉛イオンはほとんど溶出しなかったと考えられる。

[0048] <実施例3>

イオン交換水111.67質量部、1質量%酢酸5質量部、メチルトリメトキシシラン(多摩化学工業製)30.42質量部、及びオルトけい酸テトラエチル(多摩化学工業製正珪酸エチル)77.91質量部を混合し、25 $^{\circ}$ Cで約20時間攪拌して、透明なゾル液Eを得た。このゾル液Eに含まれる、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンの質量M_aと、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカの質量M_bとの比(M_a:M_b)は、4:6であった。

[0049] このゾル液E225質量部と、実施例1の酸化亜鉛粒子の分散液75質量部を混合し、ゾル液Fを得た。噴霧乾燥装置(藤崎電機社製、製品名:MDL-050L)を用いて、ゾル液Fを200 $^{\circ}$ C雰囲気中に噴霧乾燥して、実

実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を作製した。実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部には、表面がシリカで処理された酸化亜鉛粒子（酸化亜鉛：80 質量%、シリカ：20 質量%）が含有されていた。実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子における酸化亜鉛粒子の含有率は、37.5 質量%であった。

[0050] 実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子は球形状の粒子であった。また、レーザー回折式粒度計を用いて実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の粒度分布を測定したところ、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の体積累積 50% に相当する粒径（D50）は約 10 μm であった。実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の細孔分布を窒素吸着法により測定したところ、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子はほとんど細孔を有しておらず、緻密な構造を有することが示唆された。窒素吸着法により測定した、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の比表面積は 2.0 m^2/g であった。

[0051] 実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子 0.68 質量部と、イオン交換水 11.32 質量部とを混合し 3 時間攪拌して、実施例 3 に係る複合粒子分散液を得た。実施例 3 に係る複合粒子分散液 1 質量部を、pH が 2.5 である 0.1 質量%クエン酸水溶液 10 質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中に実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させた。このとき、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子は、クエン酸水溶液において均一に分散した。実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させてから 1 時間経過後の水溶液の pH は約 3.8 であったが、それ以降、水溶液の pH はほとんど変化しなかった。このため、実施例 3 に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部に含有されている酸化亜鉛から亜鉛イオンの溶出が少し発生している可能性があるものの、十分な耐酸性が確保されていることが示唆された。

[0052] <実施例 4 >

イオン交換水 127.80 質量部、1 質量%酢酸 5 質量部、メチルトリメトキシシラン（多摩化学工業社製）53.24 質量部、及びオルトけい酸テ

トラエチル（多摩化学工業社製、正珪酸エチル）38.95質量部を混合し、25℃で約20時間攪拌して、透明なゾル液Gを得た。このゾル液Gに含まれる、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンの質量 M_a と、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカの質量 M_b との比（ $M_a : M_b$ ）は、7 : 3であった。

[0053] ゾル液G 225質量部と、実施例1で用いた酸化亜鉛粒子の分散液75質量部を混合し、ゾル液Hを得た。噴霧乾燥装置（藤崎電機社製、製品名：MDL-050L）を用いて、このゾル液Hを220℃雰囲気中に噴霧乾燥して、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子を作製した。実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部には、表面がシリカで処理された酸化亜鉛粒子（酸化亜鉛：80質量%、シリカ：20質量%）が含有されていた。実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子における酸化亜鉛粒子の含有率は、37.5質量%であった。

[0054] 実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子は球形状の粒子であった。また、レーザー回折式粒度計を用いて実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の粒度分布を測定したところ、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の体積累積50%に相当する粒径（ D_{50} ）は約10 μm であった。実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の細孔分布を窒素吸着法により測定したところ、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子はほとんど細孔を有しておらず、緻密な構造を有することが示唆された。窒素吸着法により測定した、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の比表面積は0.7 m^2/g であった。

[0055] 実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子0.68質量部とイオン交換水11.32質量部とを混合して、3時間攪拌し、実施例4に係る複合粒子分散液を得た。実施例4に係る複合粒子分散液1質量部を、pHが2.5である0.1質量%クエン酸水溶液10質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中に実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させた。このとき、実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子は、クエン酸水溶液においてほぼ均一に分散し

た。実施例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させてから1時間経過後の水溶液のpHは約3.2であったが、それ以降、水溶液のpHはほとんど変化しなかった。このため、実施例2に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部に含有されている酸化亜鉛から亜鉛イオンはほとんど溶出しなかったと考えられる。

[0056] <比較例1>

シリカ被覆酸化亜鉛粒子（テイカ社製、製品名：MZ-500HP、酸化亜鉛の含有率：80質量%、シリカの含有率：20質量%）0.26質量部と、イオン交換水11.74質量部とを混合し、3時間攪拌して、比較例1に係る粒子分散液を得た。比較例1に係る粒子分散液1質量部を、pHが2.5である0.1質量%クエン酸水溶液10質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中にシリカ被覆酸化亜鉛粒子を分散させた。水溶液のpHは直ちに6以上となり、亜鉛イオンの溶出が確認された。

[0057] <比較例2>

オクチルトリエトキシシラン処理済み酸化亜鉛（テイカ社製、製品名：MZX-5080TS）0.26質量部と、イオン交換水11.74質量部とを混合し、3時間攪拌した。しかし、オクチルトリエトキシシラン処理済み酸化亜鉛は、水面に浮かんだ状態を保ち、激しく攪拌しても水中に分散しなかった。

[0058] <比較例3>

イオン交換水133.17質量部、1質量%酢酸5質量部、メチルトリメトキシシラン（多摩化学工業製）60.87質量部、及びオルトけい酸テトラエチル（多摩化学工業製正珪酸エチル）25.96質量部を混合し、25℃で約20時間攪拌して、透明なゾル液Wを得た。このゾル液Wに含まれる、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンの質量 M_a と、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカの質量 M_b との比（ $M_a : M_b$ ）は、8 : 2であった。

[0059] このゾル液W225質量部と、実施例1の酸化亜鉛粒子の分散液75質量

部を混合し、ゾル液Xを得た。噴霧乾燥装置（藤崎電機社製、製品名：MDL-050L）を用いて、ゾル液Xを220℃雰囲気中に噴霧したが、装置壁面に液滴が付着して粒子化できなかった。

[0060] <比較例4>

イオン交換水100.91質量部、1質量%酢酸5質量部、メチルトリメトキシシラン（多摩化学工業製）15.21質量部、及びオルトけい酸テトラエチル（多摩化学工業製正珪酸エチル）103.88質量部を混合し、25℃で約20時間攪拌して、透明なゾル液Yを得た。このゾル液Yに含まれる、メチルトリメトキシシラン由来の固形分であるポリメチルシルセスキオキサンと、オルトけい酸テトラエチル由来の固形分であるシリカの質量比は、2：8であった。

[0061] このゾル液Y225質量部と、実施例1の酸化亜鉛粒子の分散液75質量部とを混合し、ゾル液Zを得た。このゾル液Zは短時間でゲル化したが、このゾル液Zがゲル化する前に、噴霧乾燥装置（藤崎電機社製、製品名：MDL-050L）を用いて、ゾル液Zを200℃雰囲気中に噴霧乾燥して、比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒を作製した。比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の内部には、表面がシリカで処理された酸化亜鉛粒子（酸化亜鉛：80質量%、シリカ：20質量%）が含有されていた。比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子における酸化亜鉛粒子の含有率は、37.5質量%であった。

[0062] 比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子は球形状の粒子であった。また、レーザー回折式粒度計を用いて比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の粒度分布を測定したところ、比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子の体積累積50%に相当する粒径（D50）は約10μmであった。

[0063] 比較例4に係る酸化亜鉛含有複合粒子0.68質量部と、イオン交換水11.32質量部とを混合し3時間攪拌して、比較例4に係る複合粒子分散液を得た。比較例4に係る複合粒子分散液1質量部を、pHが2.5である0

． 1 質量%クエン酸水溶液 10 質量部に添加して攪拌し、クエン酸水溶液中に比較例 4 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させた。このとき、比較例 4 に係る酸化亜鉛含有複合粒子は、クエン酸水溶液において均一に分散した。比較例 4 に係る酸化亜鉛含有複合粒子を分散させてから水溶液の pH は直ちに 6 以上となり、亜鉛イオンの溶出が確認された。

請求の範囲

- [請求項1] シリカ及びポリシルセスキオキサンによって形成された緻密なマトリクスと、
前記マトリクスの内部に分散している酸化亜鉛粒子と、を備え、
前記マトリクスにおける前記ポリシルセスキオキサンの含有率は、
30質量%～70質量%である、
酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項2] 前記シリカは、四官能性アルコキシシランを加水分解及び脱水縮合することにより形成されており、
前記ポリシルセスキオキサンは、三官能性アルコキシシランを加水分解及び脱水縮合することにより形成されている、請求項1に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項3] 前記ポリシルセスキオキサンは、炭素数が16以下のアルキル基がケイ素原子に結合しているポリシルセスキオキサンである、請求項1又は2に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項4] 前記ポリシルセスキオキサンは、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリエチルシルセスキオキサン、及びポリプロピルシルセスキオキサンからなる群から選ばれる1つ以上のポリシルセスキオキサンを含む、請求項1に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項5] 窒素吸着法により測定される比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項6] 前記酸化亜鉛含有複合粒子は、球形状である、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項7] 前記酸化亜鉛粒子の平均粒子径は、 10 nm ～ 1000 nm である、請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化亜鉛含有複合粒子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の酸化亜鉛含有複合粒子を含む、紫外線遮蔽用組成物。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載の酸化亜鉛含有複合粒子を含む

、化粧品。

[図1]

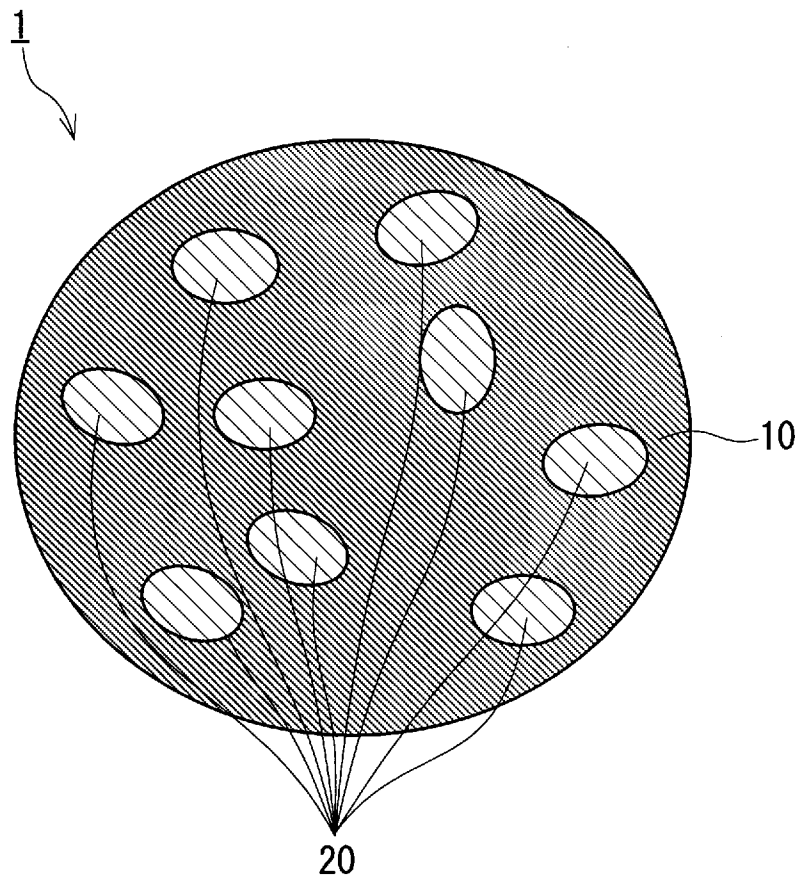


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G9/02(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/891
(2006.01)i, A61Q17/04(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)
C01G9/02, A61K8/25, A61K8/27, A61K8/891, A61Q17/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-193354 A (Fuji Pigment Co., Ltd.), 21 July 1999 (21.07.1999), claims 1 to 3; paragraphs [0015] to [0017], [0078]; example 2 (Family: none)	1-9
X	JP 2000-319128 A (Fuji Pigment Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims 1 to 2; paragraphs [0004], [0006], [0009] to [0013]; example 1 (Family: none)	1-9
X A	JP 2007-023127 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims 1, 4 to 5; paragraphs [0001], [0034] (Family: none)	1, 3-4, 6-9 2, 5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 11 September 2017 (11.09.17)	Date of mailing of the international search report 19 September 2017 (19.09.17)
---	--

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/JP2017/025623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/129901 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), entire text & US 2010/0021712 A1 entire text & EP 2141205 A1	1-9
A	Koichiro MAKITA et al., "Development of functional materials for cosmetics using sol- gel method", Shikizai Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu, 12 October 1999 (12.10.1999), vol. 1999, pages 78 to 79	1-9
P,X	WO 2016/189828 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 01 December 2016 (01.12.2016), claims 1 to 4, 6, 8 to 10; fig. 1 & JP 2016-222554 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G9/02(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61Q17/04(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 (IPC))

Int.Cl. C01G9/02, A61K8/25, A61K8/27, A61K8/891, A61Q17/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	JP 11-193354 A (富士色素株式会社) 1999.07.21, 請求項 1-3, [0015]-[0017], [0078], 実施例 2 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2000-319128 A (富士色素株式会社) 2000.11.21, 請求項 1-2, [0004, [0006], [0009]-[0013], 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9
X A	JP 2007-023127 A (日本化学工業株式会社) 2007.02.01, 請求項 1, 4-5, [0001], [0034] (ファミリーなし)	1, 3-4, 6-9 2, 5

☑ 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

11.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 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)

磯部 香

4G

3637

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	WO 2008/129901 A1 (旭硝子株式会社) 2008. 10. 30, 全文 & US 2010/0021712 A1, 全文 & EP 2141205 A1	1-9
A	槇田幸一郎他, ゼルゲル法を用いた化粧品用機能性素材の開発, 色 材研究発表会講演要旨集, 1999. 10. 12, Vol. 1999, p. 78-79	1-9
P, X	WO 2016/189828 A1 (日本板硝子株式会社) 2016. 12. 01, 請求項 1-4, 6, 8-10, 図 1 & JP 2016-222554 A	1-9