

(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 2012/102293 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) A61K 8/35 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051509
- (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 2011-012860 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).

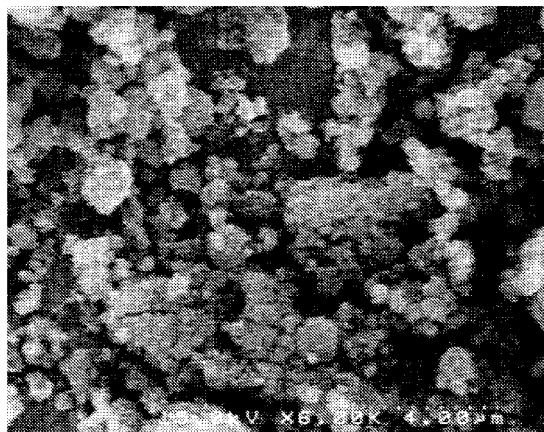
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RESIN PARTICLES CONTAINING ORGANIC UV ABSORBER, METHOD FOR MANUFACTURING SAID PARTICLES, LIQUID DISPERSION OF SUCH PARTICLES, AQUEOUS DISPERSION, OIL DISPERSION, AND COSMETIC

(54) 発明の名称: 有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法及び有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧品

[図3]



(57) Abstract: These organic-UV-absorber-containing resin particles contain an organic UV absorber and a phosphate ester surfactant in a resin. The mean size of said particles is between 0.05 and 1 μm , inclusive, and the organic UV absorber constitutes 0.1% to 80% of the mass of said particles. When said particles are used in a cosmetic, the dispersion of the organic UV absorber throughout the resin results in a cosmetic that exhibits a high degree of UV protection and is safe and easier on skin. Furthermore, since the organic UV absorber does not need to be dissolved in a specific solvent, these particles can also be used in a water-based cosmetic, increasing the degree of freedom in cosmetic formulation.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/102293 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有し、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ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%以下である。この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子によれば、化粧品に用いた場合に、有機系紫外線吸収剤が樹脂中に分散されることで、紫外線防御効果が高く、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。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く、水系の化粧品へも適用することができ、化粧品としての処方の自由度を向上させることができる。

明 細 書

発明の名称：

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法及び有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法及び有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液及び水系分散体及び油系分散体並びに化粧品に関し、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、紫外線遮蔽機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有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法、及び、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を含む分散液、水系分散体及び油系分散体、並びに化粧品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、無機系紫外線散乱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。有機系紫外線吸収剤としては、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、サリチル酸誘導体等が挙げられ、特に近紫外線を吸収するUVA吸収剤としては、ジベンゾイルメタン系化合物、特にアボベンゾン（4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン）が広く用いられている。有機系紫外線吸収剤は、無機系紫外線散乱剤と比較して、肌に塗布したときに白っぽくならず、透明性が高いという利点がある。

[0003] 有機系紫外線吸収剤は、紫外線のエネルギーを化学的に吸収して熱エネルギーに変換することにより、紫外線が皮膚細胞に浸透するのを防いでいる。そのために、敏感肌の人々が有機系紫外線吸収剤を用い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、無機系紫外線散乱剤と比べて少量で紫外線遮蔽効果が高いことから、大人用サンスクリーンとして使用されている。しかしながら、有機系紫外線吸収剤が水に不溶であることから、その紫外線吸収効果を発揮させるためには特定の溶媒に溶かす必要があり、化粧品の処方の自由度を下げるという問題点があった。

[0004] このような問題点を解決するために、有機系紫外線吸収剤を特定のマイクロカプセルに内包させることにより、皮膚と殆ど接触しないようにした化粧料が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平07-267841号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述した従来の化粧料では、紫外線を吸収しないマイクロカプセルの中に紫外線吸収剤を内包させているために、マイクロカプセルが障害となって紫外線を十分に吸収させることができず、したがって、有機系紫外線吸収剤の配合量と比べて紫外線防御効果が低いという問題点があった。

そこで、紫外線遮蔽効果が十分な化粧料を作製しようとする、相対的に有機系紫外線吸収剤の配合量を多くせざるを得ず、マイクロカプセル化が難しいという問題点があった。

[0007] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、紫外線防御効果が高く、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有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法、及び、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を分散してなる分散液、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

- [0008] 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、有機系紫外線吸収剤をリン酸エステル型界面活性剤を含む樹脂モノマー中に溶解し、ポリマー化して微小な樹脂粒子とすることで、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、紫外線防御効果を向上させ、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。
- [0009] すなわち、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ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%以下であることを特徴とする。
- [0010] 本発明の他の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ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%以下であることを特徴とする。
- [0011] これらの有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子では、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。
- [0012] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造方法は、樹脂モノマーに、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤とを、前記有機系紫外線吸収剤の含有率が 0.1 質量%以上かつ 80 質量%以下かつ前記リン酸エステル型界面活性剤の含有率が 1 質量%以上かつ 50 質量%以下となるように溶解させて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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を生成することを特徴とする。

[0013] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液は、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を分散媒中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体は、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を、アルコール類を含む分散媒中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、かつ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。

[0015] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体は、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、前記油性成分の含有率は10質量%以上かつ90質量%以下であり、かつ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。

[0016] 本発明の化粧料は、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体、本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子換算で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

[0017] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子によれば、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有させることにより、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径を $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 以下、かつ有機系紫外線吸収剤の含有率を $0.1\text{質量}\%$ 以上かつ $80\text{質量}\%$ 以下としたので、紫外線防御効果が高く、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を化粧品に用いた場合に、有機系紫外線吸収剤が樹脂中に分散されることで、皮膚への接触負担を軽減することができ、したがって、安全に使用することができる。

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、水系の化粧品へも適用することができ、化粧品としての処方自由度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施例1～6それぞれの樹脂モノマー溶解液の分光透過率を示す図である。

[図2]本発明の実施例2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

[図4]本発明の実施例2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像である。

[図5]本発明の実施例2、4～6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4の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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7]比較例1の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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8]比較例2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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9]実施例7、8及び比較例3、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。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とその製造方法及び有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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。

[0020] [有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子]

本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（以下、単に「樹脂粒子」と称することもある）であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 以下であり、かつ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%以下である。

[0021] ここで、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径とは、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子 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有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径として、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均一次粒子径を測定してもよい。

[0022] 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、化粧料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、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、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。

これらのモノマーは、これらのうち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。

[0023] （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。

[0024] また、上記アクリルと組み合わせで重合させることができるモノマーとしては、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*-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-ビニルピロリドン、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。

[0025] これらの樹脂モノマーは、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。例えば、(メタ)アクリル樹脂のモノマーとそれ以外のモノマーを組み合わせる場合には、透明性の観点から樹脂モノマー中の(メタ)アクリル樹脂のモノマーの含有率が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。

また、適宜オリゴマーを用いてもよい。

[0026] 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で用いてもよい。

[0027] この有機系紫外線吸収剤の樹脂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樹脂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と、大量の樹脂粒子が必要となり、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樹脂に対して相対的に高くなり、その結果、樹脂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。

[0028] この樹脂粒子の平均粒子径は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $0.7\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上かつ $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上かつ $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。

ここで、樹脂粒子の平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 未満では、樹脂粒子同士が凝集し易くなり、したがって、この樹脂粒子を分散媒中に分散させた場合に分散性が低下し、紫外線遮蔽機能を十分に発現することができなくなるので好ましくない。一方、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、紫外線防御効果が低下し、さらに、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、使用感が悪くなるので好ましくない。

[0029] リン酸エステル型界面活性剤としては、公知のリン酸エステル及びその塩であれば得に限定されず、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及びその塩を用いることができる。

リン酸エステル型界面活性剤を含有させることにより、後述する懸濁液または乳化液のエマルジョン被膜強度を高めて、樹脂の粒子径をより小さくかつ精度良く制御することができる。

[0030] [有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造方法]

本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造方法は、樹脂モノマーに、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤とを、前記有機系紫外線吸収剤の含有率が 0.1 質量%以上かつ 80 質量%以下かつ前記リン酸エステル型界面活性剤の含有率が 1 質量%以上かつ 50 質量%以下となるように溶解させて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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を生成する方法である。

[0031] ここで、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造方法について詳細に説明する。

まず、有機系紫外線吸収剤を、リン酸エステル型界面活性剤を含む樹脂モノマー中に溶解させ、樹脂モノマー溶解液とする。

リン酸エステル型界面活性剤の含有率は、上記の樹脂モノマー溶解液に対して1質量%以上かつ50質量%以下である。その理由は、含有率が1質量%未満では、後述する懸濁液または乳化液のエマルジョン被膜強度が高くなり、その結果、懸濁重合または乳化重合の重合効率が低下する場合があるからである。一方、50質量%を超えると、これ以上含有率を上げて、さらに重合効率が改善することができず、リン酸エステル型界面活性剤が無駄になるからである。

なお、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の特性を失わない範囲において、一般的に使用される分散剤を添加してもよい。

このような分散剤としては、樹脂モノマーとの親和性に富み、かつ疎水性の高いものがよい。

[0032] 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、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。

[0033] 特に、本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を化粧料に用いる場合には、これらの分散剤は、同時に化粧料の原料として認められるものでなくてはならない。

[0034] 有機系紫外線吸収剤を樹脂モノマー中に溶解させる方法としては、有機系紫外線吸収剤が樹脂モノマー中に溶解すればよく、特に限定されず、樹脂モノマー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い。

混合の程度としては、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。この混合工程に用いられる混合装置としては、例えば、マグネティックスターラーや攪拌機等が挙げられる。

以上により、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。

[0035] 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 $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 以下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%以下が好ましく、より好ましくは 0.1 質量%以上かつ 2 質量%以下である。

[0036] 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、その結果、樹脂粒子を 50nm 程度まで小さくすることができる。

したがって、この樹脂粒子を化粧品等に適用した場合、より透明性にすぐれ、ざらつき感等がない使用感に優れた化粧品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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造効率及び収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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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-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。

[0040] 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）ジハイ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、上記の懸濁液または乳化液に対して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。

[0041] 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させる方法が好ましい。

この重合を開始する温度としては、50℃以上かつ80℃以下が好ましい。また、この温度における保持時間としては、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。

[0042] この懸濁重合または乳化重合においては、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、得られた有機系紫外線吸収剤含有粒子の平均粒子径を $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $1\ \mu\text{m}$ 以下に制御することができる。

[0043] 次に、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、アルコール類にて十分に洗浄したのち、純水にて洗浄する。

アルコール類は、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、加圧ろ過や、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。洗浄は2-プロパノールを用いて洗浄した場合は、2-プロパノール濃度計で1%以下、導電率計で $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度まで行う。

[0044] 洗浄終了後、得られた重合体を 80°C 以上かつ 100°C 以下にて乾燥してアルコールや純水を除去し、次に、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。

解砕方法としては、得られた重合体を $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に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。

[0045] 以上により、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を生成することができる。

この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、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。

[0046] [有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液]

本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液は、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を分散媒中に分散してなる分散液であり、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は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。

[0047] このような分散媒としては、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を分散させることができる溶媒であればよく、水その他、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。

[0048] ここで、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率が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、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。

[0049] この分散液は、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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。

[0050] [有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体]

本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体は、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を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。

[0051] 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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子、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。

[0052] 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。

[0053] 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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の分散性及び水系分散体の経時安定性を向上させることができるので好ましい。

[0054] 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、添加することによって有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の分散性及び水系分散体の経時安定性も向上する。

[0055] 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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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。

すなわち、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有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体を得られる。

[0056] この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体は、例えば、アルコール類を含む溶媒またはアルコール類と水溶性高分子とを含む混合物に、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を混合し、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。

[0057] 混合する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、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を適宜分散させることにより、得ることができる。

[0058] [有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体]

本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体は、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体であって、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、前記油性成分の含有率は10質量%以上かつ90質量%以下であり、かつ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。

[0059] この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は、20質量%以上かつ70質量%以下であることが好ましく、30質量%以上かつ60質量%以下であることがさらに好ましい。

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有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体が得られる。

[0060] 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。

[0061] 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、フィッシュアトロブシュワックス、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。

[0062] 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、キャンデリラワックス等が挙げられる。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] シリコン油類としては、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рил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ン、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。

[0066] これらのシリコン油類は、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ンや揮発性シリコン油は、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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] これらの界面活性剤は、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。

[0073] この油系分散体中の界面活性剤の含有率は、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子に対して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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子表面に均一に浸潤できず、その結果、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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。

[0074] この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体は、油性成分を含む溶媒と界面活性剤とを含む混合物（分散媒）に、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を混合することにより得ることができる。

[0075] 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、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂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。

[0076] [化粧料]

本実施形態の化粧料は、上述した有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子、有機

系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子換算で1質量%以上かつ60質量%以下含有してなる化粧料であり、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を上記の範囲内で含有することにより、透明感があり、しかも、ざらつき感等が無く、使用感に優れたものとなる。

[0077] この化粧料は、上述した有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体、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。

[0078] 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、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できる。特に、紫外線遮蔽機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、紫外線遮蔽機能、透明感及び使用感に優れた化粧品を提供することができる。

[0079] 以上説明したように、本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子によれば、有機系紫外線吸収剤を樹脂モノマーに溶解させることで樹脂中に均一に分散させているので、紫外線吸収剤が肌に与える負担を軽減させることができる。

また、本実施形態の紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、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あげることができる。

さらに、リン酸エステル型界面活性剤を含有したので、樹脂粒子を1 μm 以下の微小な粒子とすることができ、紫外線遮蔽効果を向上させることがで

きる。

[0080] また、本実施形態の化粧料によれば、紫外線遮蔽機能、透明感、使用感、安全性に優れた化粧料を得ることができる。

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、紫外線遮蔽機能、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、紫外線遮蔽機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、紫外線遮蔽機能、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。

[0081] なお、本実施形態の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子とそれを含む分散液、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

[0082] 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。

[0083] A. 樹脂モノマー溶解液～モイスチャージェルの作製及び評価

[実施例 1]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル 108 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）6 質量部（5.0 質量%）、リン酸エステル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量%）を加え、完全に溶解させて、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 5 質量%含有する実施例 1 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液を $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の量にて石英板に塗布し、この樹脂モノマー溶解液の分光透過率を SPF アナライザー UV-1000 S（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。

[0084] 「エマルジョンの作製」

上記の樹脂モノマー溶解液 105 質量部に、純水 229.5 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、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。

[0085] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョン 320.0 質量部と、純水 79.856 質量部と、過硫酸カリウム 0.144 質量部とを混合し、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°C に昇温させ、この 65°C 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、得られた重合物を 2-プロパノール及び純水で洗浄した後、 90°C にて乾燥させ、アボベンゾンを 5 質量% 含むポリメチルメタクリレート（PMM A）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0086] [実施例 2]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル 102 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）12 質量部（10.0 質量%）、リン酸エステル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量%）を加え、完全に溶解させて、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 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液の分光透過率を実施例 1 と同様にして測定した。この分光透過率を図 1 に示す。

[0087] 「エマルジョンの作製」

上記の樹脂モノマー溶解液 105 質量部に、純水 229.5 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、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。

[0088] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョン 320.0 質量部と、純水 79.856 質量部と、過硫酸カリウム 0.144 質量部とを混合し、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、得られた重合物を 2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃ にて乾燥させ、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% 含むポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0089] 次いで、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子 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、樹脂粒子を 5 質量% 含む有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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。

[0090] その結果、累積体積粒度分布が 10 体積%（D10）の粒子径は 185.1 nm、50 体積%（D50）の粒子径は 249.9 nm、90 体積%（D90）の粒子径は 326.5 nm であった。

この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子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、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）像を図 3 に、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像を図 4 に、それぞれ示す。

[0091] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体の作製」

上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + 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、樹脂粒子を 40 質量%含む有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体を作製した。

[0092] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いたモイスチャージェルの作製」

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 8.13 質量部（16.25 質量%）、グリセリン 2.5 質量部（5 質量%）を混合した。次いで、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体 12.5 質量部（25.0 質量%）、純水 25.38 質量部（50.75 質量%）を混合し、70℃にて 10 分間、加熱の条件下で攪拌を行い、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）を 10 質量%含有したモイスチャージェルを得た。

[0093] このモイスチャージェルの分光透過率及び SPF 値を実施例 1 と同様に測定した。この分光透過率を図 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、3,500 mPa・s であった。

[0094] [実施例 3]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル 90 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）24 質量部（20.0 質量%）、リン酸エステル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量%）を加え、完全に溶解させて、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 20 質量%含有する実施例 3 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液の分光透過率を実施例 1 と同様に測定した。この分光透過率を図 1 に示す。

[0095] 実施例 1 の樹脂モノマー溶解液の替わりに上記の樹脂モノマー溶解液を用

いた他は、実施例 1 と同様にして、アボベンゾンを 20 質量%含むポリメチルメタクリレートからなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0096] [実施例 4]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル 78 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） 36 質量部（30.0 質量%）、リン酸エステル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量%）を加え、完全に溶解させて、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 30 質量%含有する実施例 4 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液の分光透過率を実施例 1 と同様にして測定した。この分光透過率を図 1 に示す。

[0097] 「エマルジョンの作製」

上記の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 30 質量%含有する樹脂モノマー溶解液を用いた他は、実施例 2 と同様にして、エマルジョンを作製した。

[0098] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョン 320.0 質量部と、純水 79.856 質量部と、過硫酸カリウム 0.144 質量部とを混合し、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、得られた重合物を 2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃にて乾燥させ、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 30 質量%含むポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0099] 得られた有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の分散粒子径を実施例 2 と同様にして測定した。ここでは、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いて

樹脂粒子を5質量%含む有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液を作製し、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176.8 nm、50体積% (D50) の粒子径は249.0 nm、90体積% (D90) の粒子径は329.3 nmであった。

この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図6に示す。

[0100] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体の作製」

実施例2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン10質量%+PMMA）の替わりに、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）を用いた他は、実施例2と同様にして、樹脂粒子を40質量%含む実施例4の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体を作製した。

[0101] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いたモイスチャージェルの作製」

実施例2の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン10質量%+PMMA）水系分散体の替わりに、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）水分散体を用いた他は、実施例2と同様にして、実施例4の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子アボベンゾン30質量%+PMMAを10質量%含有したモイスチャージェルを得た。

[0102] このモイスチャージェルの分光透過率及び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、3,500 mPa・sであった。

[0103] [実施例5]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル108質量部に、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX）6質量部（5.0質量%）、リン酸エステ

ル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量％）を加えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液の分光透過率を実施例 1 と同様にして測定した。この分光透過率を図 1 に示す。

[0104] 「エマルジョンの作製」

上記のメトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX）を 5 質量％含有する樹脂モノマー溶解液を用いた他は、実施例 2 と同様にして、エマルジョンを作製した。

[0105] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョンを用いた他は、実施例 2 と同様にして、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX）を 5 質量％含むポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる実施例 5 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0106] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体の作製」

実施例 2 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量％＋PMMA）の替わりに上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 5 質量％＋PMMA）を用いた他は、実施例 2 と同様にして、樹脂粒子を 40 質量％含む実施例 5 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体を作製した。

[0107] 実施例 2 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量％＋PMMA）水系分散体の替わりに上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 5 質量％＋PMMA）水系分散体を用いた他は、実施例 2 と同様にして、実施例 5 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 5 質量％＋PMMA）を 10 質量％含有した実施例 5 のモイスチャージェルを得た。

[0108] このモイスチャージェルの分光透過率及び 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、3,600 mPa・s であった。

[0109] [実施例6]

「樹脂モノマー溶解液の作製及び評価」

メタクリル酸メチル 102 質量部に、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX） 12 質量部（10.0 質量%）、リン酸エステル型界面活性剤 6 質量部（5.0 質量%）を加えた他は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 の樹脂モノマー溶解液を作製した。

得られた樹脂モノマー溶解液の分光透過率を実施例 1 と同様にして測定した。この分光透過率を図 1 に示す。

[0110] 「エマルジョンの作製」

上記のメトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX）を 10 質量%含有する樹脂モノマー溶解液を用いた他は、実施例 2 と同様にして、エマルジョンを作製した。

[0111] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョンを用いた他は、実施例 2 と同様にして、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル（パルソール（登録商標）MCX）を 10 質量%含むポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる実施例 6 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を作製した。

[0112] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体の作製」

実施例 2 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量%+PMMA）の替わりに、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 10 質量%+PMMA）を用いた他は実施例 2 と同様にして、樹脂粒子を 40 質量%含む実施例 6 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体を作製した。

[0113] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いたモイスチャージェルの作製」

実施例 2 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量%+PMMA）水系分散体の替わりに、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 10 質量%+PMMA）水系分散体を用いた他は、実施例 2 と同様にして、実施例 6 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（MCX 10 質量%+

PMMA)を10質量%含有した実施例6のモイスチャージェルを得た。

[0114] このモイスチャージェルの分光透過率及び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、3,600mPa・sであった。

[0115] [比較例1]

「樹脂モノマー溶解液の作製」

メタクリル酸メチル108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）12質量部（10.0質量%）を加え、完全に溶解させて、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%含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない樹脂モノマー溶解液を作製した。

[0116] 「エマルジョンの作製」

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%含有する樹脂モノマー溶解液の替わりに、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）を10質量%含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない樹脂モノマー溶解液を用いた他は、実施例2と同様にして、エマルジョンを作製した。

[0117] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョン320.0質量部と、純水79.856質量部と、過硫酸カリウム0.144質量部とを混合し、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、得られた重合物を2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃にて乾燥させ、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%含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤

含有樹脂粒子（ジベンゾイルメタン 10 質量% + PMMA）を作製した。

[0118] 得られた有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の分散粒子径を実施例 2 と同様に測定した。

その結果、累積体積粒度分布が 10 体積%（D 10）の粒子径は 561.5 nm、50 体積%（D 50）の粒子径は 757.3 nm、90 体積%（D 90）の粒子径は 972.1 nm であった。

この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図 7 に示す。

[0119] [比較例 2]

「樹脂モノマー溶解液の作製」

メタクリル酸メチル 84 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）36 質量部（30.0 質量%）を加え、完全に溶解させて、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 30 質量% 含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない樹脂モノマー溶解液を作製した。

[0120] 「エマルジョンの作製」

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% 含有する樹脂モノマー溶解液の替わりに、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）を 30 質量% 含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない樹脂モノマー溶解液を用いた他は、実施例 2 と同様に、エマルジョンを作製した。

[0121] 「樹脂粒子の作製及び評価」

上記のエマルジョン 320.0 質量部と、純水 79.856 質量部と、過硫酸カリウム 0.144 質量部とを混合し、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、得られた重合物を 2-プロパノール及び純水で洗浄した後、90℃ にて

乾燥させ、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） 1 7 8 9）を 3 0 質量％含有し、リン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（ジベンゾイルメタン 3 0 質量％+PMMA）を作製した。

[0122] 得られた有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の分散粒子径を実施例 2 と同様にして測定した。

その結果、累積体積粒度分布が 1 0 体積％（D 1 0）の粒子径は 4 9 6. 9 n m、5 0 体積％（D 5 0）の粒子径は 7 0 9. 2 n m、9 0 体積％（D 9 0）の粒子径は 9 6 3. 9 n mであった。

この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を図 8 に示す。

[0123] B. 有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いた簡易サンスクリーンの作製及び評価

[実施例 7]

「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の油系分散体の作製」

実施例 2 にて得られた有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 1 0 質量％+PMMA）を 3 6 質量部、デカメチルシクロペンタシロキサン（D 5）SH 2 4 5（東レ・ダウコーニング（株）社製）を 7 5 質量部、ポリエーテル変性シリコーン SH 3 7 7 5 M（東レ・ダウコーニング（株）社製）9 質量部を混合して、サンドミルを用いて 2 5 0 0 回転にて 3 時間分散させ、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 1 0 質量％+PMMA）を 3 0 質量％含む実施例 7 の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 1 0 質量％+PMMA）含有油系分散体を作製した。

[0124] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いた簡易サンスクリーンの作製及び評価」

予め純水を 8. 2 質量部、1、3-ブタンジオールを 5. 0 質量部混合した水溶液に、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 1 0 質量％+PMMA）含有油系分散体を 6 6. 8 質量部、成膜剤として直鎖型ポ

リエーテル変性シリコーン KF6028（信越化学工業社製）を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ーン KF6017（信越化学工業社製）を10.4質量部、乳鉢にてよく混合し、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン10質量%+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。

[0125] 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9に示す。

また、この簡易サンスクリーンのSPF値は、70.13であった。

[0126] [実施例8]

「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の油系分散体の作製」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン10質量%+PMMA）の代わりに、実施例4にて得られた有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）を用いた他は、実施例7と同様にして、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）を30質量%含む実施例8の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）含有油系分散体を作製した。

[0127] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いた簡易サンスクリーンの作製及び評価」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン10質量%+PMMA）含有油系分散体の代わりに、上記の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+PMMA）含有油系分散体を用いた他は、実施例7と同様にして、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン30質量%+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。

[0128] 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9に示す。

また、この簡易サンスクリーンのSPF値は、288.57であった。

[0129] [比較例3]

「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の油系分散体の作製」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）の替わりに、比較例 1 のリン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）を用いた他は、実施例 7 と同様にして、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）を 30 質量% 含む比較例 3 のリン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）含有油系分散体を作製した。

[0130] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いた簡易サンスクリーンの作製及び評価」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）含有油系分散体の替わりに、上記のリン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）含有油系分散体を用いた他は、実施例 7 と同様にして、リン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）を 20 質量% 含有する比較例 3 の簡易サンスクリーンを作製した。

[0131] 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 9 に示す。

また、この簡易サンスクリーンの SPF 値は、8.37 であった。

[0132] [比較例 4]

「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の油系分散体の作製」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）の替わりに、比較例 2 のリン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 30 質量% + PMMA）を用いた他は、実施例 7 と同様にして、リン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機

系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 30 質量% + PMMA）を 30 質量%含む比較例 4 のリン酸エステル型界面活性剤を含有しない有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 30 質量% + PMMA）含有油系分散体を作製した。

[0133] 「有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を用いた簡易サンスクリーンの作製及び評価」

有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 10 質量% + PMMA）含有油系分散体の代わりに、上記のリン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 30 質量% + PMMA）含有油系分散体を用いた他は、実施例 7 と同様にして、リン酸エステル型界面活性剤を含有しないポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子（アボベンゾン 30 質量% + PMMA）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。

[0134] 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 9 に示す。

また、この簡易サンスクリーンの SPF 値は、22.33 であった。

実施例 7、8 及び比較例 3、4 それぞれの SPF 値及び臨界波長を表 1 に示す。

[0135] [表1]

	SPF 値	臨界波長 (nm)
実施例 7	70.13	386
実施例 8	288.57	393
比較例 3	8.37	383
比較例 4	22.33	392

[0136] 実施例 2、4 の樹脂粒子分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布と、比較例 1、2 の樹脂粒子分散液の体積粒度分布及び累積体積粒度分布を比較

すると、リン酸エステル型界面活性剤を加えることにより、粒子径を小さくできることが確認された。

[0137] 樹脂粒子を等量で配合しているにもかかわらず、実施例 7、8 は 390 nm 付近から紫外線を遮蔽できているのに対して、比較例は 380 nm 付近からしか紫外線を遮蔽できていなかった。これは、実施例 7、8 はリン酸エステル型界面活性剤を混合させて樹脂粒子径を小さくしているので、塗布膜にしたときに粒子間の隙間が少ない。そのため 290 nm から臨界波長付近までの透過率をほぼ 1% 以下に抑えられており、紫外線遮蔽効果が高い。それに対して、リン酸エステル型界面活性剤を混合させなかった比較例 3、4 は粒子径が比較的大きいため、塗布膜にした場合に、粒子間の隙間が多くなり、紫外線遮蔽効果が低いと考えられる。

その結果、実施例 7、8 は SPF 値が高く、比較例 3、4 では SPF 値が低い結果となったと考えられる。このことから、リン酸エステル型界面活性剤を加えることにより、紫外線遮蔽効果を高めることができることが分かった。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子は、樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子であり、この有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径を 0.05 μ m 以上かつ 1 μ m 以下とし、かつ有機系紫外線吸収剤の含有率を 0.1 質量% 以上かつ 80 質量% 以下とすることにより、紫外線防御効果が高く、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) はもちろんのこと水中油型 (O/W) の化粧品に対しても適用することができ、化粧料として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、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子であって、
- 前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は0.05 μm 以上かつ1 μm 以下であり、かつ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%以下であることを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子。
- [請求項2] 樹脂に、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤と、を含有してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子であって、
- 前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の平均粒子径は0.05 μm 以上かつ0.5 μm 以下であり、かつ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%以下であることを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子。
- [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記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子。
- [請求項4] 樹脂モノマーに、有機系紫外線吸収剤と、リン酸エステル型界面活性剤とを、前記有機系紫外線吸収剤の含有率が0.1質量%以上かつ80質量%以下かつ前記リン酸エステル型界面活性剤の含有率が1質量%以上かつ50質量%以下となるように溶解させて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、有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を生成することを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の製造方法。

[請求項5] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を分散媒中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液であって、

前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であることを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液。

[請求項6] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を、アルコール類を含む分散媒中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体であって、

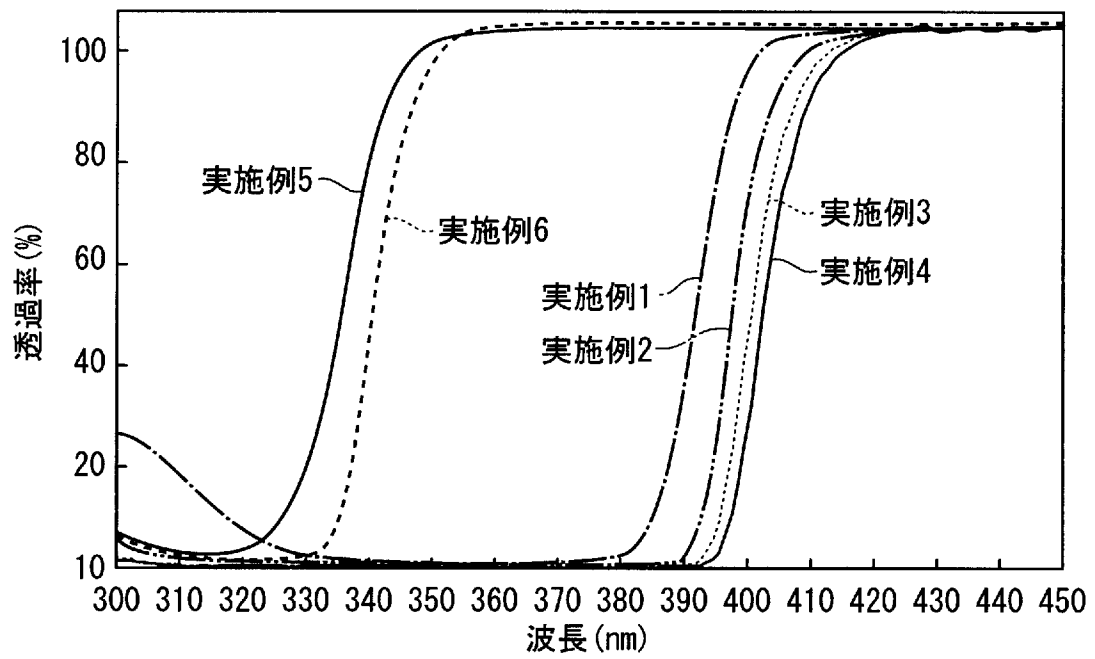
前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、かつ前記アルコール類の含有率は5質量%以上かつ20質量%以下であることを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体。

[請求項7] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子を、界面活性剤を含む油性成分中に分散してなる有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体であって、

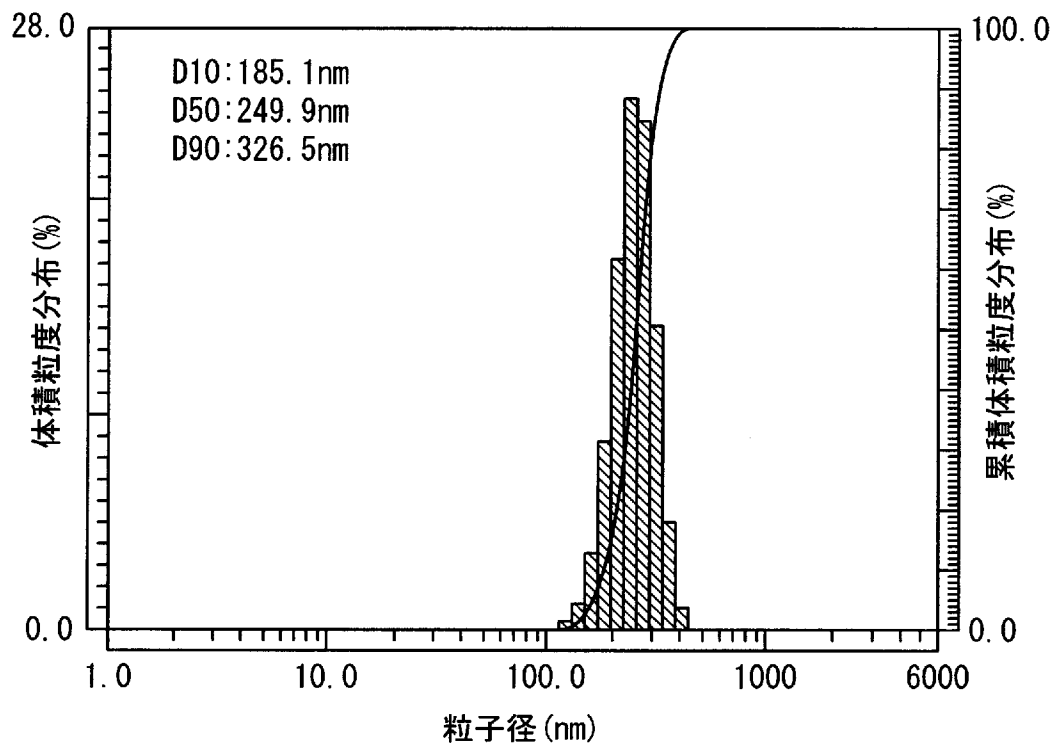
前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子の含有率は1質量%以上かつ80質量%以下であり、前記油性成分の含有率は10質量%以上かつ90質量%以下であり、かつ前記界面活性剤の含有率は1質量%以上かつ40質量%以下であることを特徴とする有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体。

[請求項8] 請求項1ないし3のいずれか1項記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子、請求項5記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子分散液、請求項6記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子水系分散体、請求項7記載の有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子油系分散体、の群から選択される1種または2種以上を、前記有機系紫外線吸収剤含有樹脂粒子換算で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料。

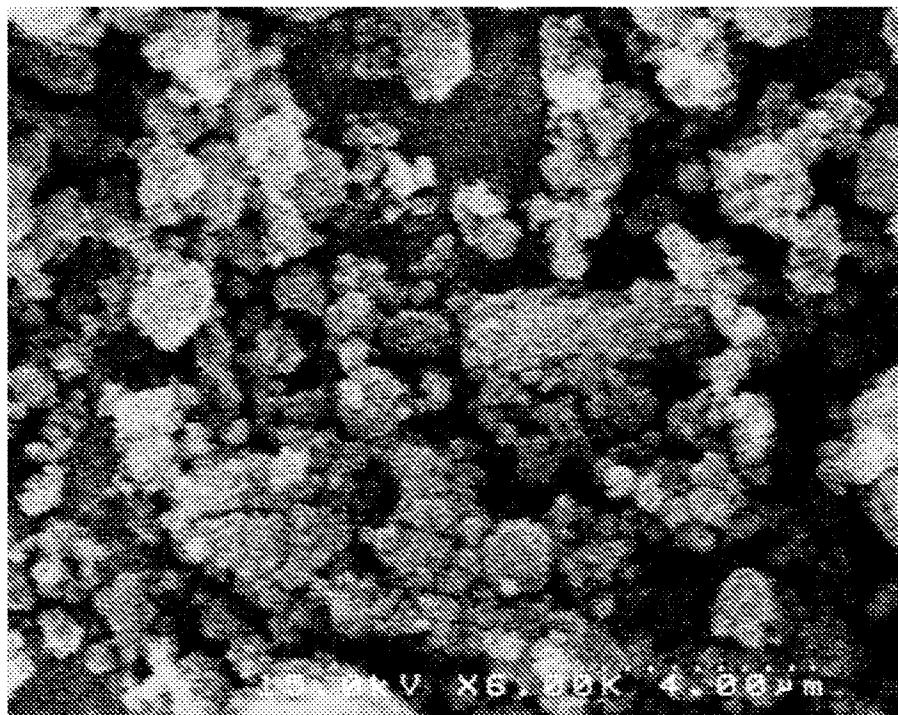
[図1]



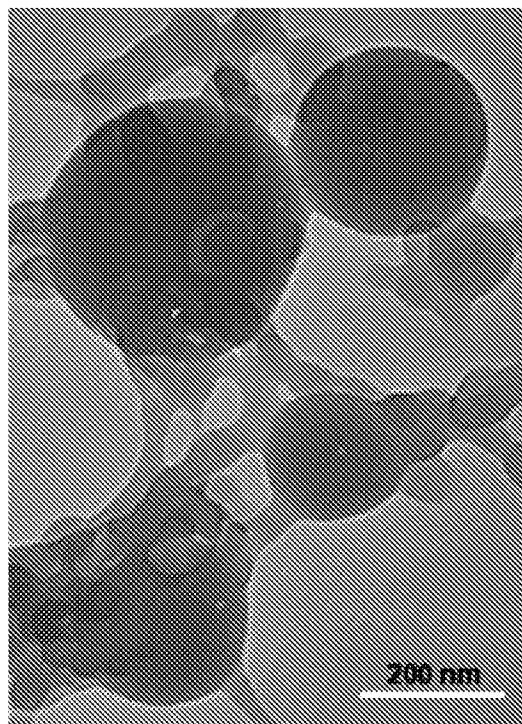
[図2]



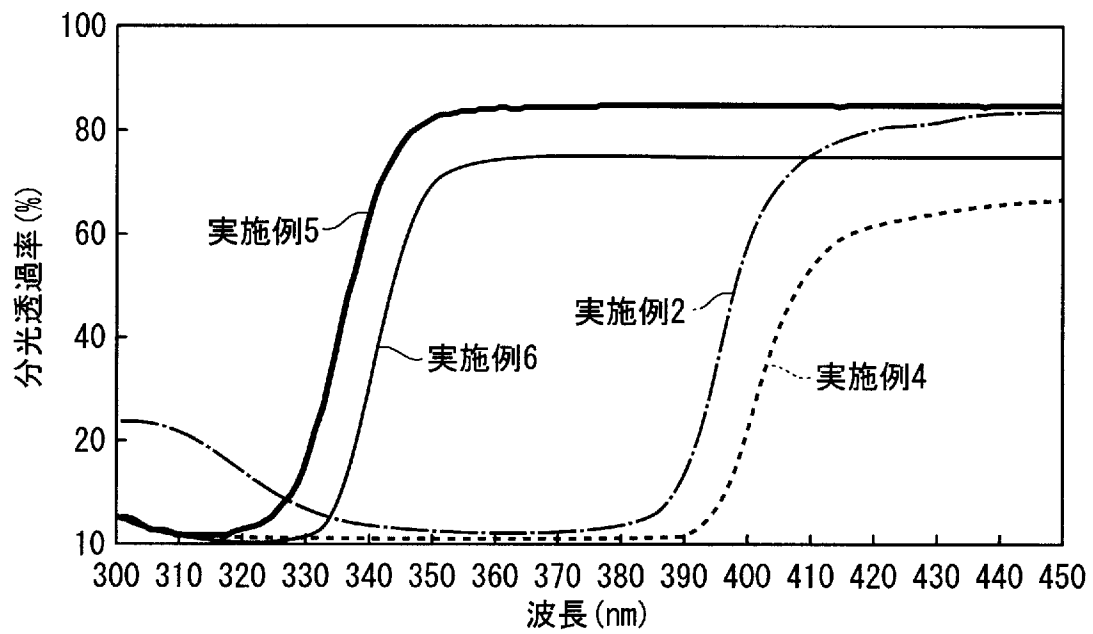
[図3]



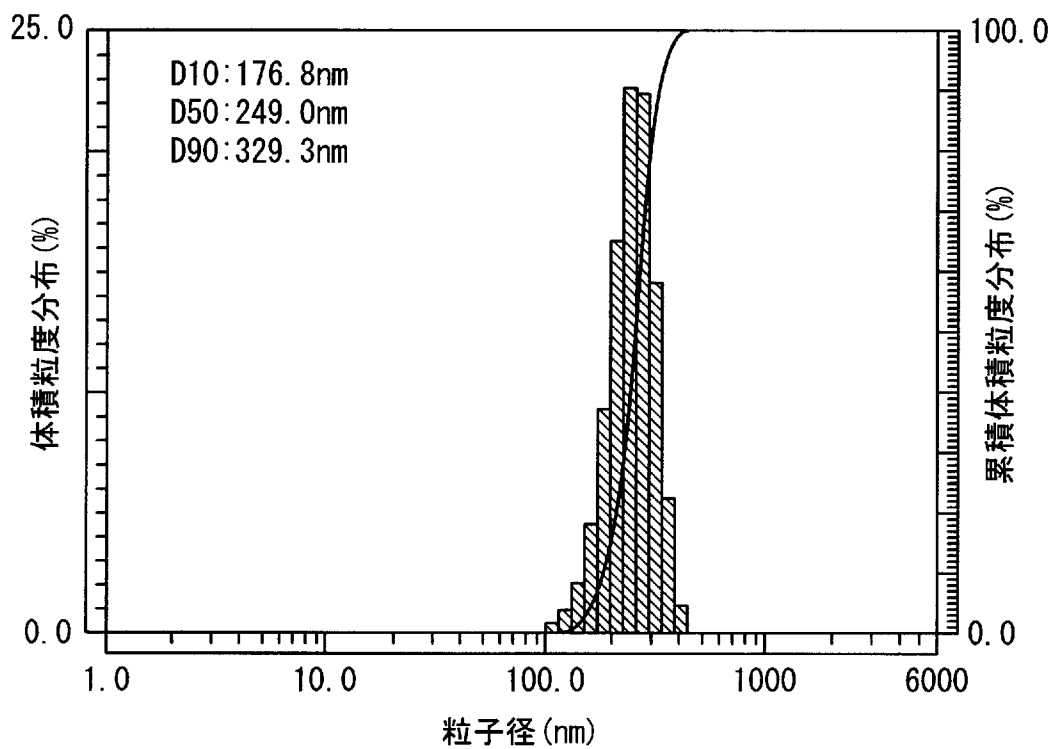
[図4]



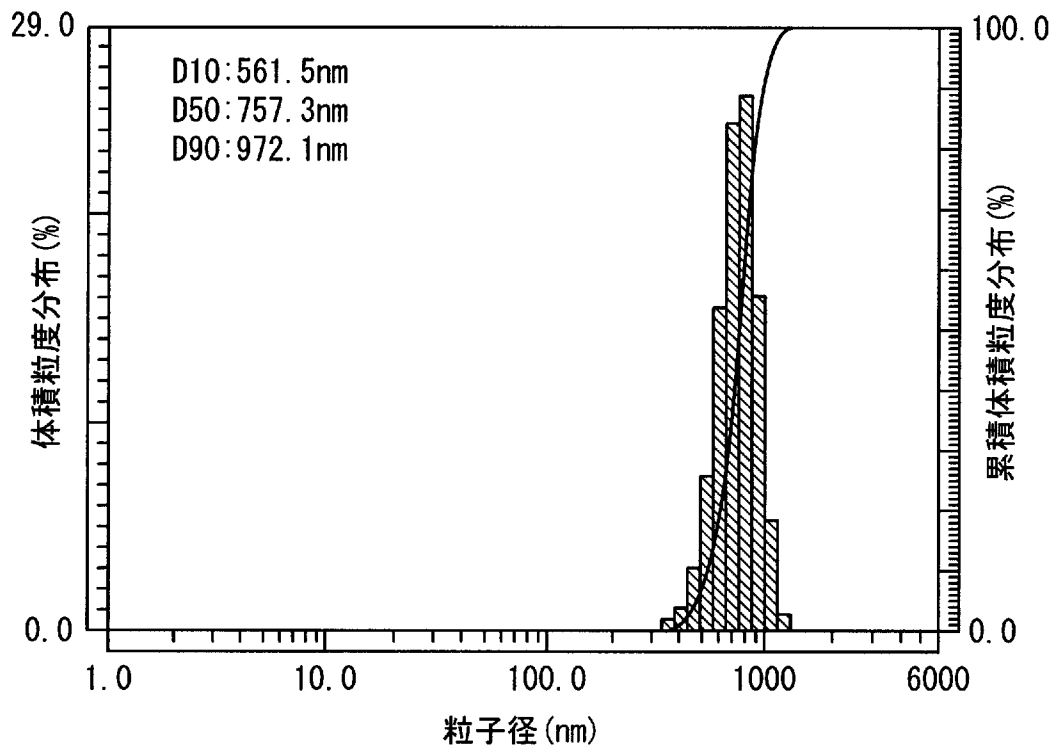
[図5]



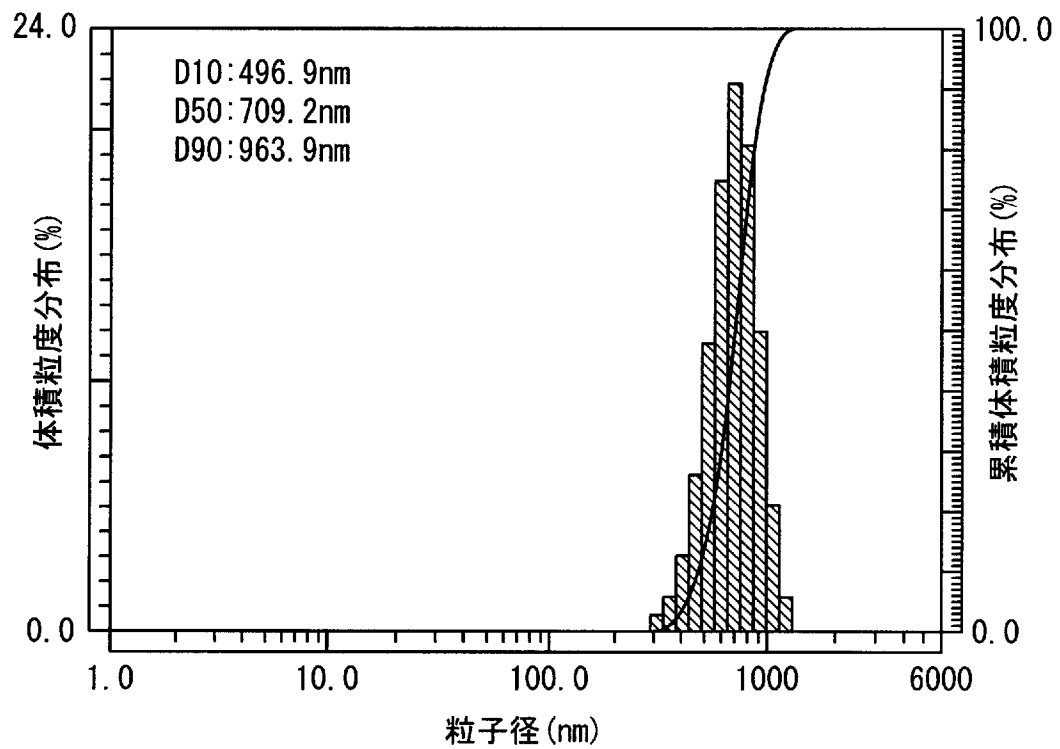
[図6]



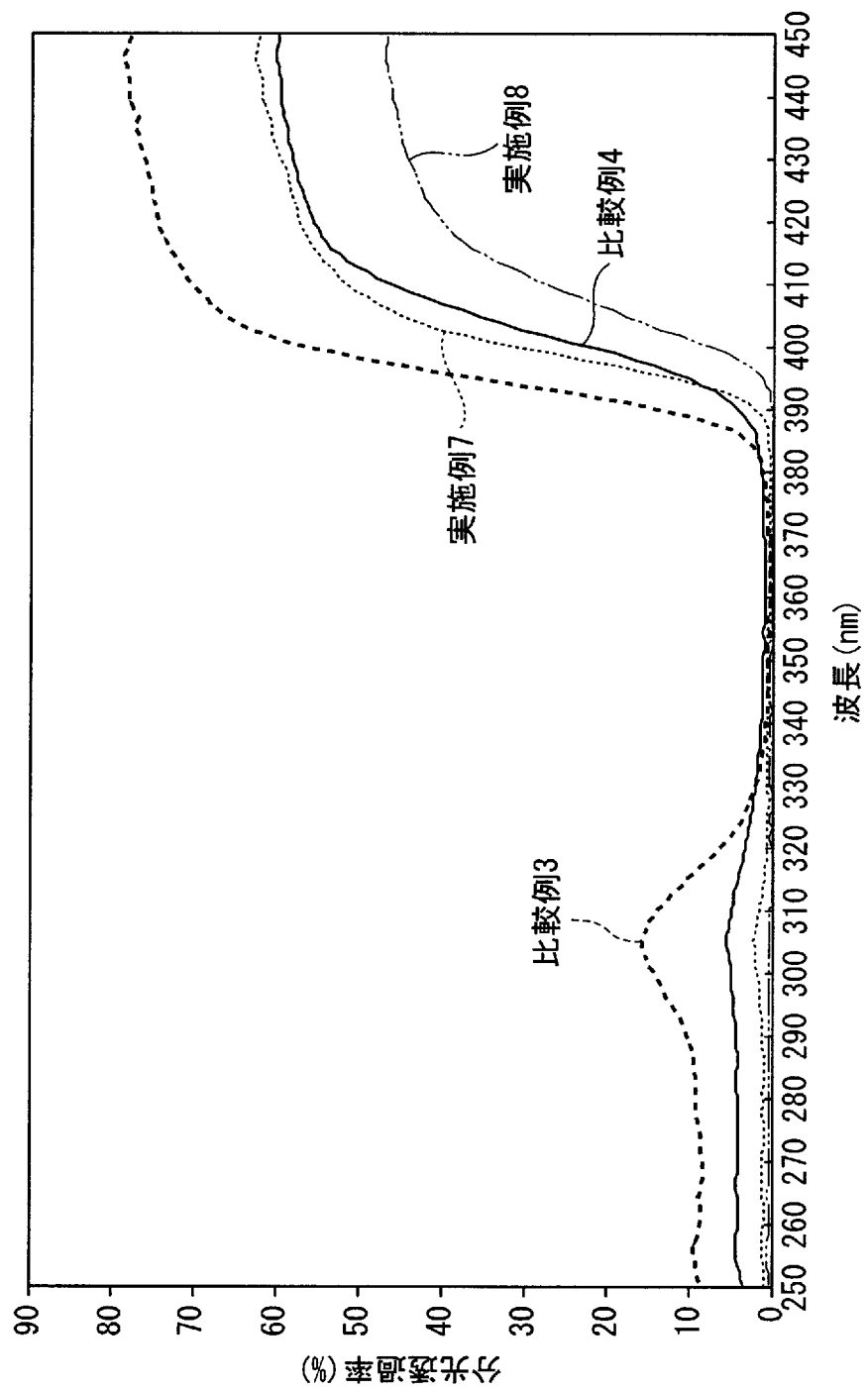
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, C09K3/00(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08F2/44, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00, C09K3/00, C08J3/12-3/16, B01J13/00-13/22

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)

CA/REGISTRY (STN)

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 2000-212207 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 August 2000 (02.08.2000), claims; paragraphs [0025] to [0026], [0033] to [0034]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-3, 5-7 4, 8
A	JP 2009-155622 A (Nippon Shokubai Co., Ltd., Tayca Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 5-184909 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 27 July 1993 (27.07.1993), claims; examples (Family: none)	1-8



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
24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-267495 A (Oji Paper Co., Ltd.), 05 October 1999 (05.10.1999), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 10-152507 A (Toagosei Co., Ltd.), 09 June 1998 (09.06.1998), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2000-351721 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG.), 19 December 2000 (19.12.2000), claims; paragraphs [0041] to [0044]; examples & US 6338838 B1	1-8
A	JP 9-194512 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 29 July 1997 (29.07.1997), claims; example 1 (Family: none)	1-8
A	JP 9-208927 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd., Sekisui Plastics Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; example 2 (Family: none)	1-8
A	JP 9-208437 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd., Sekisui Plastics Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; preparation example 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2003-73407 A (Pacific Corp.), 12 March 2003 (12.03.2003), claims & US 2003/0091824 A1 & EP 1291370 A1	1-8
P, A	WO 2011/034032 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i,
A61K8/35(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, C09K3/00(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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08F2/44, A61K8/00-8/99, A61Q1/00-99/00,
C09K3/00, C08J3/12-3/16, B01J13/00-13/22

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)

CA/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2000-212207 A (積水化学工業株式会社) 2000. 08. 02, 特許請求の範囲, [0025] ~ [0026], [0033] ~ [0034], [実施例1] ~ [実 施例2] (ファミリーなし)	1-3, 5-7 4, 8
A	JP 2009-155622 A (株式会社日本触媒、テイカ株式会社) 2009. 07. 16, 特許請求の範囲, [実施例] 欄 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 5-184909 A (神崎製紙株式会社) 1993. 07. 27, 特許請求の範囲, [実施例] 欄 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 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)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 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
A	JP 11-267495 A (王子製紙株式会社) 1999. 10. 05, 特許請求の範囲, [実施例] 欄 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-152507 A (東亜合成株式会社) 1998. 06. 09, 特許請求の範囲, [実施例] 欄 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-351721 A (エフ・ホフマンロー ロシュ アーゲー) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, [0041] ~ [0044], [実施例] 欄 & US 6338838 B1	1-8
A	JP 9-194512 A (住友大阪セメント株式会社) 1997. 07. 29, 特許請求の範囲, [実施例1] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-208927 A (住友大阪セメント株式会社、積水化成品工業株式会 社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲, [実施例2] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-208437 A (住友大阪セメント株式会社、積水化成品工業株式会 社) 1997. 08. 12, 特許請求の範囲, [調整例2] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-73407 A (株式会社太平洋) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲 & US 2003/0091824 A1 & EP 1291370 A1	1-8
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 (ファミリーなし)	1-8