(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
2015 年 10 月 22 日(22.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/159773 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/891 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060963

(22) 国際出願日: 2015 年 4 月 8 日(08.04.2015)

(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 2014-084003 2014 年 4 月 15 日(15.04.2014) JP

(71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 成田 有佑(NARITA Yusuke); 〒1430015 東京都大田区大森西３丁目１１番１４号 ジェイオーコスメティックス株式会社内 Tokyo (JP). 金谷 優一(KANAYA Yuichi); 〒1430015 東京都大田区大森西３丁目１１番１４号 ジェイオーコスメティックス株式会社内 Tokyo (JP). 中野 彰浩(NAKANO Akihiro); 〒1430015 東京都大田区大森西３丁目１１番１４号 ジェイオーコスメティックス株式会社内 Tokyo (JP). 宮野 淳(MIYANO Jun); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 東レ・ダウコーニング株式会社内 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/159773 A1

(54) **Title**: COSMETIC

(54) 発明の名称 : 化粧料

(57) **Abstract**: The present invention pertains to a cosmetic characterized by comprising hydrophobic particles (A), a carboxylic acid-modified silicone (B), a basic compound (C), and water (D), and by the hydrophobic particles (A) being dispersed in an aqueous phase. In this cosmetic, hydrophobic particles are well dispersed in an aqueous phase, and the cosmetic imparts a refreshing feeling during use. The cosmetic enables the formation of a water-resistant cosmetic film on the skin.

(57) 要約: 本発明は、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物、及び、（Ｄ）水を含み、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散していることを特徴とする化粧料に関する。本発明の化粧料は、疎水性粉体が水相中に良好に分散されており、使用時にはさっぱりとした使用感を与え、且つ、耐水性に優れた化粧膜を皮膚上に形成可能である。

明　細　書

発明の名称 ： 化粧料

技術分野

[0001] 本願は、２０１４年４月１５日に日本国に出願された特願２０１４－８４００３に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

[0002] 本発明は、水相を含み、疎水性粉体が該水相中に分散された化粧料に関する。

背景技術

[0003] 水相を連続相として含む化粧料は、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与えることから、例えば、乳液等の基礎化粧料、下地化粧料、サンスクリーン剤、ファンデーション、アイシャドー等のメイクアップ化粧料として広く使用されている。

[0004] 一方、そのような化粧料は、通常、親水性の界面活性剤、親水性の粉体等を使用しており、該化粧料を塗布して得られる化粧膜が耐水性に劣るという問題がある。

[0005] そこで、例えば、特開２００４－９１４２３号公報に記載されるように、水相を含む化粧料中に、化粧膜への耐水性付与等の目的で疎水化処理が施された疎水性粉体を配合することが提案されている。

[0006] しかし、これらの疎水性粉体の表面は非親水性のため、該疎水性粉体を水相中に分散するのは困難であり、疎水性粉体が経時的に凝集・沈降して相分離する等の問題がある。

[0007] なお、国際公開第２００９／０２２６２１号には、カルボン酸変性シリコーンによる粉体の表面処理について記載されているが、その目的はカルボン酸変性シリコーンを多価金属塩として粉体表面に固着させ表面を疎水性にし、耐水性を付与することであり、カルボン酸変性シリコーンを疎水性粉体の水相への分散剤として使用すること、及び、カルボン酸変性シリコーンのカルボン酸変性部位の制御による界面活性作用又は分散能の制御については記

載されていない。

[0008] また、非特許文献１にはトリエタノールアミンで中和したカルボキシル変性シリコーンが乳化力に優れることが記載されているが、疎水性粉体を水相に分散させる分散剤としての機能については記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００４－９１４２３号公報

特許文献2：国際公開第２００９／０２２６２１号

非特許文献

[0010] 非特許文献1：影島一己、清水敏之、ＦＲＡＧＲＡＮＣＥ　ＪＯＵＲＮＡＬ臨時増刊　Ｎｏ．１９，２００５、ｐ．１２５－１３０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、疎水性粉体が水相中に良好に分散されており、使用時にはさっぱりとした使用感を与え、且つ、耐水性に優れた化粧膜を皮膚上に形成可能な化粧料を提供することをその目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の目的は、下記の成分：

（Ａ）疎水性粉体、

（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、

（Ｃ）塩基性化合物、及び、

（Ｄ）水

を含み、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散していることを特徴とする化粧料によって達成される。

[0013] 本発明の化粧料は前記（Ａ）疎水性粉体を１～４０質量％の範囲で含むことが好ましい。

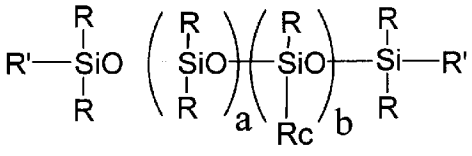
[0014] なお、本明細書中において「質量％」は「重量％」と同義であり、その基準

は、特記しない限り、本発明の化粧料の全質量（全重量）である。

[0015] 本発明の化粧料は前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを疎水性粉体１０質量部に対して０．０１～２０質量部の範囲で含むことが好ましい。

[0016] 前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンは、下記構造式（Ａ）：

[化1]



（Ａ）

{式中、

Ｒｃは、一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$（$R^1$ は炭素数２～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表し、R^2 は炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表し、R^3 は結合手（－）又は炭素数１～２２の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を表し、ｐは０～２００の数を表し、ｗは０又は１の数を表す）で示されるカルボキシル基含有有機基を表し、

Ｒは、同一又は異なり、炭素数１～２２のアルキル若しくはアルコキシ基又はフェニル基を表し、

Ｒ´は、Ｒｃ又はＲであり、

ａ、ｂは各々０以上の範囲の数であり、ａ＋ｂは０～１０００の範囲の数である。但し、ｂ＝０のとき、Ｒ´の少なくとも一方はＲｃである。}

で表されるものであることが好ましい。

[0017] 本発明の化粧料は前記（Ｄ）水を２０～９５質量％の範囲で含むことが好ましい。

[0018] 本発明の化粧料のｐＨは７．１～９．５であることが好ましい。

[0019] 本発明の化粧料は（Ｇ）多価アルコールを更に含んでもよい。

[0020] 本発明の化粧料は（Ｅ）油剤を更に含むことが好ましい。その場合、本発明の化粧料は、前記（Ｅ）油剤を３～６０質量％の範囲で含むことが好ましい。

[0021] 本発明の化粧料は（Ｆ）高級脂肪酸の塩を更に含むことが好ましい。その場

合、本発明の化粧料は前記（Ｆ）高級脂肪酸の塩を０．１～１２質量％の範囲で含むことが好ましい。前記高級脂肪酸は、イソステアリン酸、ヘキシルデカン酸及びオレイン酸からなる群から選択される１種以上であることが好ましい。

[0022] 本発明の化粧料は（Ｈ）水溶性増粘剤を更に含んでもよい。

[0023] 本発明の化粧料は前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン以外の界面活性剤を含まないことが好ましい。また、本発明の化粧料が前記（Ｆ）高級脂肪酸の塩を含む場合は、前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン及び前記（Ｆ）高級脂肪酸の塩以外の界面活性剤を含まないことが好ましい。

[0024] 本発明の化粧料は、水中油型乳化組成物の形態であることが好ましい。

[0025] 更に、本発明は、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を予め混合することにより、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を含む、化粧料の製造方法にも関する。

[0026] 前記化粧料が（Ｇ）多価アルコールを含む場合、本発明に係る化粧料の製造方法は、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物、（Ｄ）水及び（Ｇ）多価アルコールを予め混合することにより、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を含むことが好ましい。

[0027] 前記水性分散体のｐＨは６．５～１４．０の範囲にあることが好ましい。

[0028] また、前記化粧料が（Ｇ）多価アルコールを含む場合、本発明に係る化粧料の製造方法は、（Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを予め混合して混合物を得る工程、並びに、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を前記混合物と混合する工程を含んでもよい。

[0029] そして、前記化粧料が（Ｇ）多価アルコールを含む場合、本発明に係る化粧料の製造方法は、（Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを予め混合する工程して得られた混合物と、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を混合することにより、疎水性粉体が水相中に分散

したｐＨが６．５～１４．０の範囲にある水性分散体を製造する工程を含んでもよい。

発明の効果

[0030] 本発明の化粧料は水相を備えており、疎水性粉体が水相中に良好に分散されている。したがって、前記疎水性粉体が経時的に凝集することがない。

[0031] また、本発明の化粧料は、使用時にはさっぱりとした使用感を与え、且つ、耐水性に優れた化粧膜を皮膚上に形成することができる。更に、従来は分散性の関係から疎水性粉体を用いて設計することが難しかった水系化粧料において、疎水性粉体の分散性と外観に優れ、かつ、肌上では疎水性粉体に由来する優れた撥水性・耐水性を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明者らは鋭意検討の結果、疎水性粉体、カルボン酸変性シリコーン、塩基性化合物及び水を組み合わせることによって、カルボン酸変性シリコーンの界面活性剤又は分散剤としての作用により水相中に疎水性粉体を良好に分散可能であること、並びに、これを皮膚に塗布すると皮膚自体の弱酸性によってカルボン酸変性シリコーンのカルボン酸変性部位がカルボン酸塩から遊離カルボン酸に変化して界面活性能・分散能が低下して、疎水性粉体が皮膚上に堆積可能となり、疎水性の被膜を皮膚上に形成することを見出し、本発明を完成した。

[0033] 特に、疎水性粉体、カルボン酸変性シリコーン、多価アルコールを均一に混合し、更に、塩基性化合物及び水を添加して、ｐＨ６．５～１４．０の範囲に調整することで、分散性及び長期保存安定性に優れた化粧料を好適に得ることができる。

[0034] 本発明の化粧料が油剤を含む場合は、本発明の化粧料を皮膚に塗布すると疎水性粉体と共に油剤も皮膚上に堆積して疎水性の被膜を形成して、その密着性を高めることができる。本発明の化粧料が油剤を含む場合は、乳化剤として界面活性剤を含むことが好ましい。

[0035] 本発明の化粧料が高級脂肪酸の塩を含む場合は、皮膚塗布前は、当該塩の界

面活性作用により疎水性粉体の水相中での分散をより良好なものとすることができる。更に、本発明の化粧料が油剤を含む場合は、前記高級脂肪酸の塩が良好な乳化剤として機能する一方、皮膚塗布後は、当該塩が遊離の高級脂肪酸に変化し、疎水性粉体（及び油剤）と共に皮膚上に堆積して、より耐水性に優れた疎水性被膜を形成することができる。

[0036] 本発明の化粧料が多価アルコール及び／又は水溶性増粘剤を含む場合は、水相中の疎水性粉体の分散性を更に高めることができる。

[0037] 本発明の化粧料がカルボン酸変性シリコーン以外の界面活性剤を含まない場合、また、本発明の化粧料が高級脂肪酸の塩を含む場合は、カルボン酸変性シリコーン及び前記高級脂肪酸の塩以外の界面活性剤を含まない場合は、本発明の化粧料により皮膚上に得られる化粧膜の耐水性をより高めることができる。

[0038] 本発明の化粧料に必須に含まれる界面活性剤成分（（Ｂ）成分、或いは、（Ｂ）及び（Ｆ）成分）以外の界面活性剤は、特に限定されるものではないが、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性の各種の界面活性剤が挙げられる。

[0039] なお、本発明において、上記「含まない」とは、実質的に含まない、の意味であり、ここで「実質的に」とは、本発明の化粧料の全質量の５質量％以下までは含むことができることを意味する。但し、その含有量は少ない方が有利であり、３質量％以下が好ましく、２質量％以下がより好ましく、１質量％以下が更により好ましい。本発明の化粧料には、必須に含まれる界面活性剤（（Ｂ）成分、或いは、（Ｂ）及び（Ｆ）成分）以外の界面活性剤が全く含まれないことが最も好ましい。

[0040] 以下、本発明の化粧料について、更に詳細に説明する。

[0041] ［疎水性粉体］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ａ）疎水性粉体を含む。

[0042] 本発明における「粉体」は、化粧料の成分として一般に使用されるものであり、白色及び着色顔料、紫外線散乱剤等の微粒子（いわゆるナノ粒子を含む

）並びに、体質顔料を含む。白色及び着色顔料は化粧料の着色等に使用され、一方、体質顔料は、化粧料の感触改良等に使用される。本発明における「粉体」としては、化粧料に通常使用される白色及び着色顔料、並びに、体質顔料を特に制限なく使用することができる。１種類又は２種類以上の粉体を配合することが好ましい。

[0043] 粉体の形状（球状、棒状、針状、板状、不定形状、紡錘状等）、粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、及び、粒子構造（多孔質、無孔質等）は何ら限定されるものではないが、平均一次粒子径が１ｎｍ～１００μｍの範囲にあることが好ましい。

[0044] 粉体としては、例えば、無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体（金属石鹸）、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料等が挙げられ、更に、これらを複合化したものも使用することができる。具体的には、無機粉体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムマグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、バーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ボロン等；有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、１２ナイロン、６ナイロン、シリコーンパウダー、ポリメチルシルセスキオキサン球状粉体

、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等；界面活性剤金属塩粉体 としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等；有色顔料としては、ベンガラ、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、γ一酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、赤色３号、赤色１０４号、赤色１０６号、赤色２０１号、赤色２０２号、赤色２０４号、赤色２０５号、赤色２２０号、赤色２２６号、赤色２２７号、赤色２２８号、赤色２３０号、赤色４０１号、赤色５０５号、黄色４号、黄色５号、黄色２０２号、黄色２０３号、黄色２０４号、黄色４０１号、青色１号、青色２号、青色２０１号、青色４０４号、緑色３号、緑色２０１号、緑色２０４号、緑色２０５号、橙色２０１号、橙色２０３号、橙色２０４号、橙色２０６号、橙色２０７号等のタール系色素をレーキ化したもの、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシン等の天然色素をレーキ化したもの等；パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、雲母チタン、酸化鉄処理雲母チタン、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等；金属粉末顔料としては、アルミニウム、金、銀、銅、白金、ステンレス等の金属粉末が挙げられる。

[0045] 本発明では疎水性の粉体が使用される。したがって、上記の粉体自体の表面が疎水性でない場合は、その表面に疎水化処理を施すことが好ましい。なお

、これらの疎水性粉体同士を複合化してもよい。

[0046] 疎水化処理は、特に限定されるものではないが、前記粉体を各種の疎水化表面処理剤で処理することが挙げられ、例えばメチルハイドロジェンポリシロキサン（日本化粧品表示名称ではメチコン）処理、（ジメチコン／メチコン）コポリマー（日本化粧品表示名称ではハイドロゲンジメチコン）処理、ジメチルポリシロキサン（日本化粧品表示名称ではジメチコン）処理、シリコーンレジン処理、シリコーンガム処理、アクリルシリコーン処理、フッ素化シリコーン処理等のオルガノシロキサン処理；ステアリン酸亜鉛処理等の金属石鹸処理；シランカップリング剤処理、アルキルシラン処理等のシラン処理；パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩、パーフルオロポリエーテル処理等のフッ素化合物処理；Ｎ-ラウロイル-Ｌ-リジン処理等のアミノ酸処理；スクワラン処理等の油剤処理；アクリル酸アルキル処理等のアクリル処理等が挙げられ、これらの２種以上を組み合わせて使用することも可能である。

[0047] これらの処理の中でも、シリコーン化合物による処理が、耐水性とカルボン酸変性シリコーンによる分散のし易さの点から好ましく、中でも、メチルハイドロジェンポリシロキサン、（ジメチコン／メチコン）コポリマー、ジメチルポリシロキサン、アルキルシランによる処理が特に好ましい。

[0048] 疎水性粉体としてシリコーンエラストマー粉体を使用することもできる。シリコーンエラストマー粉体は、主としてジオルガノシロキシ単位（Ｄ単位）からなる直鎖状ジオルガノポリシロキサンの架橋物であり、側鎖若しくは末端に珪素結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと側鎖若しくは末端にアルケニル基等の不飽和炭化水素基を有するジオルガノポリシロキサンを、ヒドロシリル化反応触媒下で架橋反応させることによって好適に得ることができる。シリコーンエラストマー粉体は、Ｔ単位及びＱ単位からなるシリコーン樹脂粉体に比して、柔らかく、弾力があり、また、吸油性に優れるため、肌上の油脂を吸収し、化粧崩れを防ぐことができる。

[0049] シリコーンエラストマー粉体は、球状、扁平状、不定形状等種々の形状を取

りうる。シリコーンエラストマー粉体は油分散体の形態であってもよい。本発明の化粧料には、粒子形状を有するシリコーンエラストマー粉体であり、電子顕微鏡を用いた観察による一次粒子径及び／又はレーザー回析／散乱法で測定された平均一次粒子径が０．１～５０μｍの範囲に入り、且つ、一次粒子の形状が球状のシリコーンエラストマー粉体を好適に配合することができる。シリコーンエラストマー粉体を構成するシリコーンエラストマーは、ＪＩＳ Ｋ ６２５３「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」のタイプＡデュロメータによる硬さが８０以下のものが好ましく、６５以下のものがより好ましい。

[0050] シリコーンエラストマー粉体はシリコーンレジン、シリカ等による表面処理が任意に施されていていてもよい。前記表面処理としては、例えば、特開平２－２４３６１２号公報、特開平８－１２５４５号公報、特開平８－１２５４６号公報、特開平８－１２５２４号公報、特開平９－２４１５１１号公報、特開平１０－３６２１９号公報、特開平１１－１９３３３１号公報、特開２０００－２８１５２３号公報等に記載されているものが挙げられる。なお、シリコーンエラストマー粉体としては、「化粧品種別配合成分規格」収載の架橋型シリコーン末が該当する。シリコーンエラストマー粉体の市販品としては、例えば東レ・ダウコーニング社製のトレフィルＥ－５０６Ｓ、トレフィルＥ－５０８、９７０１ Ｃｏｓｍｅｔｉｃ Ｐｏｗｄｅｒ、９７０２ Ｐｏｗｄｅｒ等が挙げられる。これらのシリコーンエラストマー粉体は表面処理がされていてもよく、表面処理剤の例としては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、シリコーンレジン、金属石鹸、シランカップリング剤、シリカ、酸化チタン等の無機酸化物、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩等のフッ素化合物が挙げられる。

[0051] これら疎水性粉体の中でも、疎水化処理された微粒子無機粉体が紫外線防止効果の点から好ましく用いられ、中でも疎水化微粒子酸化チタン及び／又は疎水化微粒子酸化亜鉛が好ましい。疎水化微粒子酸化チタン及び／又は疎水化微粒子酸化亜鉛の粒子径は１～２００ｎｍであることが紫外線防止効果及

び分散性の点から好ましく、より好ましくは１０～８０ｎｍである。更に、本発明においては、疎水化処理された無機顔料粉体、パール顔料粉体等を疎水性無機粒子として用いてもよく、上記の疎水化された微粒子無機粉体と疎水化処理された無機顔料粉体等を組み合わせて用いてもよい。

[0052] 本発明の化粧料中の疎水性粉体の配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、１～４０質量％が好ましく、２～３５質量％がより好ましく、３～３０質量％が更により好ましく、４～２５質量％が更により好ましく、５～２０質量％が更により好ましい。

[0053] ［カルボン酸変性シリコーン］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを含む。

[0054] 本発明の化粧料中のカルボン酸変性シリコーンは、後述する塩基性化合物の存在により、カルボン酸変性部位がアニオン化した状態で該化粧料中に存在する。したがって、前記カルボン酸変性シリコーンは界面活性剤又は分散剤として機能し、（Ａ）疎水性粉体を本発明の化粧料中に良好に分散することができる。

[0055] 本発明の化粧料に含まれるカルボン酸変性シリコーンは、少なくとも１つのカルボキシル基含有有機基が側鎖又は末端に導入されたオルガノシロキサンであれば特に限定されない。好ましくは、カルボキシル基含有有機基はオルガノシロキサンの側鎖に導入される。

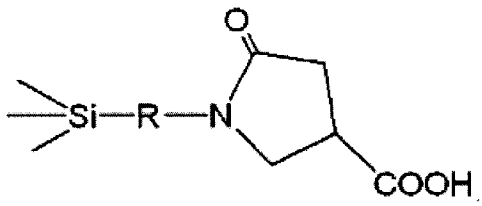
[0056] したがって、カルボン酸変性シリコーンとしては、シリコーン主鎖にカルボキシル基含有有機基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖の片末端にカルボキシル基含有有機基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にカルボキシル基含有有機基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にカルボキシル基含有有機基が付加し、更にカルボキシル基含有有機基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖にシリコーン鎖（シルアルキレン結合により結合したシロキサンマクロモノマーを含む）とカルボキシル基含有有機基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖又は末端に、カルボシロキサンデンドリマー構造を有す

るシロキサン変性基とカルボキシル基含有有機基を有するもの、任意で更に、炭素原子数６以上の長鎖のアルキル基を有するもの等が挙げられる。最も好適には、シリコーン主鎖にカルボキシル基含有有機基がグラフトしたものが挙げられる。なお、カルボン酸変性シリコーンが長鎖アルキル基を有することで、炭化水素油等の有機系油剤あるいは有機系化粧料原料（特に、ＵＶ吸収剤）との配合安定性が改善される場合がある。

[0057] カルボキシル基とケイ素原子の間には連結基が存在してもよく、当該連結基としては、ヘテロ原子を有してもよいアルキレン基、ポリオキシアルキレン基等の２価以上の有機基が挙げられるが、特に制限されるものではない。また、ｎ価の連結基（ｎは３以上の数）により、（ｎ－１）個のカルボキシル基がケイ素原子に結合したカルボン酸変性シリコーンであってもよい。具体的には、以下の連結基を介してカルボキシル基をシリコーンの主鎖又は側鎖に有するシリコーンが、本発明のカルボン酸変性シリコーンに包含される。

[0058] 特表平１１－５０４６６５号公報に記載の、下記のケイ素結合カルボキシル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン：

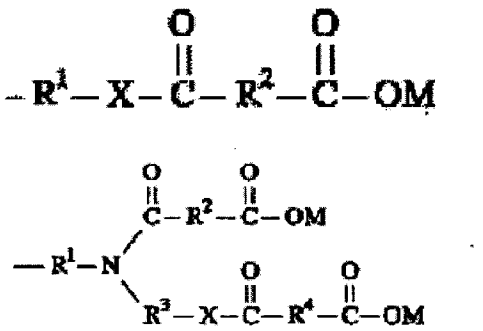
[化2]



（式中、ＲはＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキレン基、Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキレンオキシ基、酸素原子、硫黄原子、－ＮＨ－、－ＮＲ’－（Ｒ’はＣ$_1$－Ｃ$_6$アルキル基）又はこれらの組み合わせを含む二価基を示す）、

特開２００２－１１４８４９号公報に記載の、以下のいずれかのカルボキシル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン：

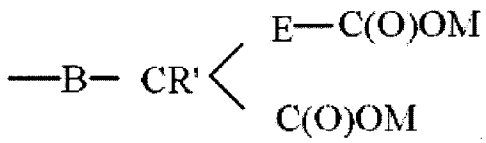
[化3]



（式中、Ｒ[1]～Ｒ[4]は、同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数２～２２の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示し、Ｘは－Ｏ－又はＮＨ－を示し、Ｍは水素原子を示す）、

特表２００５－５２４７４７号公報に記載の以下のカルボキシル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン：

[化4]



（式中、Ｂは、２～３０個の炭素原子を有し、任意に、１～３０個の炭素原子を有する１個以上のアルキル基によって置換されたアルキレン残基を表し、

Ｒ’は、水素原子、又は１～３０個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

Ｅは、存在しないか、又は１～５個の炭素原子、好ましくは１～３個の炭素原子を有し、任意に、１～３０個の炭素原子を有する１個以上のアルキル基によって置換されたアルキレン残基であり；Ｍは、水素原子である）、

特開２００９－２６３６４３号公報に記載の、以下の平均組成式で表されるカルボキシル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン：

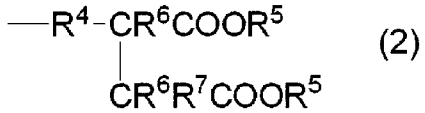
[化5]

$$R^1_a\ R^2_b R^3_c\ SiO_{(4-a-b-c)/2} \quad (1)$$

［式中、Ｒ[1]は炭素原子数１～３０のアルキル基、炭素原子数１～３０のフロロアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基及び炭素原子数６～３０のアラルキル基から選択される基であり、

Ｒ[2]は下記式（２）で表される基であり、ｃが０の場合にはＲ[2]は該オルガノポリシロキサンの少なくとも一の末端に結合されており、

[化6]

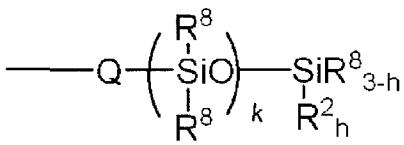


(2)

（式中、Ｒ[4]は炭素原子数２～２０の、酸素原子を有する若しくは有しない２価の炭化水素基であり、Ｒ[5]は水素原子であり、Ｒ[6]は、互いに独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基であり、Ｒ[7]は水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基である）

Ｒ[3]は下記式（３）で表される基であり、

[化7]



(3)

（式中、Ｒ[2]は上記のとおりであり、Ｒ[8]は、互いに独立に、炭素原子数１～３０のアルキル基、炭素原子数１～３０のフロロアルキル基、炭素原子数６～３０のアリール基及び炭素原子数６～３０のアラルキル基から選択される基であり、ＱはC_dH_{2d}（但し、ｄは１～５の整数、好ましくは２～４の整数）又は酸素原子であり、ｋは０～５００、好ましくは１～１００、より好ましくは５～６０の整数であり、ｈは０～３の整数であり、好ましくは０である）。

[0059] 本発明において使用されるカルボン酸変性シリコーンとして、特に好適には、シリコーン主鎖の側鎖又は末端の少なくとも１つのケイ素原子が一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$（式中、Ｒ[1]は炭素数２～２２の直鎖又は分岐鎖の

アルキレン基を表し、R^2 は炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表し、R^3 は結合手（－）又は炭素数１～２２の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を表し、ｐは０～２００の数を表し、ｗは０又は１の数を表す）で表わされるカルボキシル基含有有機基に結合したものが挙げられる。

[0060] 前記カルボキシル基含有有機基を表す一般式において、R^1 は炭素数２～２２の直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数２～１２、特に好ましくは炭素数２～１０の直鎖のアルキレン基であり、例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、トリデカメチレン、テトラデカメチレン、ペンタデカメチレン、ヘキサデカメチレン基等が挙げられる。

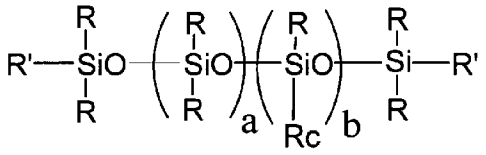
[0061] また、R^2の炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖のアルキルレン基としては、例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、ブチレン基が挙げられ、特にエチレン基が好ましい。

[0062] R^3の炭素数１～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、例えばメチレン、エチレン、エチルエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、トリデカメチレン、テトラデカメチレン、ペンタデカメチレン、ヘキサデカメチレン等の基を挙げることができ、中でも炭素数１～１２、特にR^1とR^3の炭素数の和が２～２２となるものが好ましい。

[0063] ｐは０～２００の数を示すが、０～２０の数が好ましく、特に０～１０の数が好ましい。また、ｗは０又は１の数を示すが、好ましくは０である。なお、ｐ、ｗが共に０であるとき、当該カルボキシル基含有有機基は、構造式$-(C_nH_{2n})-COOH$で示され、１個のカルボキシル基が、炭素数３～４４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を介してケイ素原子に結合する構造を有することが好ましい。なお、式中、ｎは３～４４の数であり、３～２０の数であることが好ましく、特に、３～１６の数であることが好ましい。

[0064] 本発明において使用されるカルボン酸変性シリコーンとして、特に、下記構造式（Ａ）：

[化8]



（Ａ）

（式中、Ｒｃは、前記一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$で示されるカルボキシル基含有有機基を表し、Ｒは、同一又は異なり、炭素数１～２２のアルキル若しくはアルコキシ基又はフェニル基を表し、Ｒ´は、Ｒｃ又はＲであり、ａ、ｂは各々０以上の範囲の数であり、ａ＋ｂは０～１０００の範囲の数である。但し、ｂ＝０のとき、Ｒ´の少なくとも一方はＲｃである。）で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。特に、特開平８-１０９２６３号公報に開示されたカルボン酸変性シリコーン、国際公開第２００９／２２６２１号等に開示されたカルボン酸変性シリコーンの一部（シロキサンデンドロン構造を有するもの以外）は、前記構造式（Ａ）で表され、且つ、本発明において好適に使用されるカルボン酸変性シリコーンに含まれる。

[0065] 構造式（Ａ）で表されるカルボン酸変性シリコーンであってより好適なものとしては、ａ＋ｂが０～５００の範囲の数であり、特にｂ＞０であって、シリコーン主鎖に前記一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$で示されるカルボキシル基含有有機基がグラフトしたカルボン酸変性シリコーン又はｂ＝０であって、シリコーン主鎖の両末端のＲ´が、一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$で示されるカルボキシル基含有有機基であるカルボン酸変性シリコーンが挙げられる。本発明において、特に好適なカルボン酸変性シリコーンは、側鎖部分に多数のカルボキシル基含有有機基を有するものであり、ｂ＞ａであることが好ましく、より好適には、ｂ＞０かつａ＝０である。ｂ＞ａとは、側鎖部分の半数より多くのシロキサン単位がカルボキシル基含有有機基を有するものであり、ａ＋ｂが１～５００の範囲の数であることが好ましい。また、ａ＝０のとき、ｂ＞０であれば、側鎖部分のシロキサン単位は全てカルボキシル

基含有有機基を有するものであり、ｂが１～２００の範囲の数又は１～５０の範囲の数であることが最も好ましい。

[0066] 構造式（Ａ）において、Ｒは、メチル基、アルコキシ基又はフェニル基であることが好ましいが、炭化水素油等の有機系油剤あるいは有機系化粧料原料（特に、ＵＶ吸収剤）との配合安定性の観点から、一部に炭素原子数６～２２の長鎖アルキル基を有するものであっても良い。カルボキシル基含有有機基による変性率は、特に制限されるものではないが、ａ＋ｂが０～５００の範囲の数であれば、シリコーン主鎖の両末端にカルボキシル基含有有機基が結合する場合を含め、分子中に平均して２～１００の前記カルボキシル基含有有機基を有することが好ましい。

[0067] 本発明において、かかるカルボン酸変性シリコーンは、公知の方法、例えばＳｉ－Ｈ基を有するジメチルポリシロキサンと不飽和カルボン酸エステル化合物を白金触媒下で付加反応し、更にケン化により、カルボン酸にする方法；Ｓｉ－Ｈ基を有するジメチルポリシロキサンと不飽和カルボン酸シリルエステル又はアリルオキシカルボン酸シリルエステルを白金触媒下で付加反応し、反応後加水分解にて目的物を得る方法；並びにビス（ヒドロキシカルボニルエチル）テトラメチルジシロキサンと環状シロキサン及び酸性触媒を用いて平衡化反応し、両末端カルボン酸変性シリコーンを得る方法（シリコーンハンドブック、伊藤邦雄編、日刊工業新聞社、１６６～１６７頁）等により製造することができる。

[0068] また、本発明においては、カルボン酸変性シリコーンの市販品をそのまま、又は溶媒を除去して使用することもでき、その具体例としてはＳＦ８４１８、ＢＹ１６－８８０、ＢＹ１６－７５４、ＢＹ１６－７５０、ＦＶ２０５６，ＦＺ－３８０６（東レ・ダウコーニング株式会社製）、ＴＳＦ ４７７０、ＴＳＦ４７７１（株式会社モメンティブパフォーマンスマテリアルズ製）、Ｘ－２２－１６２Ａ、Ｘ－２２－１６２Ｃ、Ｘ－２２－３７０１Ｅ、Ｘ－２２－３７１０（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0069] 本発明の化粧料は前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを疎水性粉体１０質

量部に対して０．０１～２０質量部の範囲で含むことが好ましく、０．１～１５質量部の範囲で含むことが好ましく、１～１０質量部の範囲で含むことがより好ましい。

[0070] ［塩基性化合物］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｃ）塩基性化合物を含む。

[0071] 本発明に用いられる塩基性化合物は、水中に溶解した際に塩基性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、各種の無機化合物及び有機化合物を使用することができる。１種類又は２種類以上の塩基性化合物を配合してもよい。

[0072] 有機化合物としては、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、アミノメチルプロパノール、アルギニン、グアニジン等が挙げられる。

[0073] 無機化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、アンモニア等が挙げられ、これらのうち、水酸化カリウムを特に好適に用いることができる。

[0074] 本発明の化粧料中の塩基性化合物の配合量は、特に限定されるものではないが、配合されるカルボン酸変性シリコーンに含まれるカルボン酸基１モルに対し１価の塩基の場合はカルボン酸基／１価の塩基（モル比）が１／０．５～１／１．５が好ましい。具体的には化粧料の全質量を基準として、０．０１～５質量％が好ましく、０．０３～４質量％がより好ましく、０．０５～４質量％が更により好ましく、０．０８～３質量％が更により好ましい。

[0075] ［水］

本発明の化粧料は（Ｄ）水を含む。水は、本発明の化粧料中において水相を形成する。

[0076] 本発明の化粧料中の水の配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、２０～９５質量％が好ましく、４０～８０質量％がより好ましく、４５～７０質量％が更により好ましく、４７～６５質量％が

更により好ましく、５０～６０質量％が更により好ましい。

[0077] 本発明の化粧料のｐＨは弱アルカリ性であることが好ましく、具体的には、７．１～９．５の範囲であることが好ましく、７．２～８．５の範囲がより好ましい。

[0078] 本発明の化粧料のｐＨがアルカリ性の場合には、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンのカルボン酸変性部位がアニオン化することにより、該（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンが界面活性剤としての機能を良好に発揮することができる。したがって、（Ａ）疎水性粉体が水相中に良好に分散され、経時的に安定な分散状態を維持することができる。

[0079] ［多価アルコール］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｇ）多価アルコールを含むことができる。

[0080] 多価アルコールを含むことにより、本発明の化粧料の保湿感、使用感を調整することができ、また、（Ｂ）成分と（Ａ）成分の疎水性粉体を多価アルコールとともに事前に混合することで、水相に、より均一に分散させることができる。

[0081] 多価アルコールとしては、例えば、ソルビトール、キシリトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール等を挙げることができ、これらの多価アルコールは単独で、又は、２種以上を組み合わせて使用できる。（Ｂ）成分と（Ａ）成分の疎水性粉体とを多価アルコールとともに事前に混合する場合は、液状の多価アルコールが水相により均一に分散できる点で好ましく、中でもプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン及びこれらの組み合わせが好ましい。

[0082] 本発明の化粧料中の多価アルコールの配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、０．３～３０質量％が好ましく、０．５～２５質量％がより好ましく、１～２０質量％が更により好ましく、２～

２０質量％が更により好ましく、３～１５質量％が更により好ましい。

[0083] ［油剤］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｅ）油剤を含むことができる。

[0084] 本発明における「油剤」は、化粧料の成分として一般に使用されるものであり、特に限定されるものではない。油剤は、通常は室温で液体であるが、ワックスのような固形であってもよく、後述する高粘度かつ粘稠なガム状或いはペースト状であってもよい。

[0085] 油剤は、シリコーン油、非極性有機化合物及び低極性有機化合物からなる群から選択される５～１００℃で液状の少なくとも１種であることが好ましい。

[0086] シリコーン油は疎水性であり、その分子構造は、環状、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。シリコーン油の２５℃における粘度は、通常、０．６５～１００，０００ｍｍ^2／ｓの範囲であり、０．６５～１０，０００ｍｍ^2／ｓの範囲が好ましい。

[0087] シリコーン油としては、例えば、直鎖状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサン、及び、分岐状オルガノポリシロキサンが挙げられる。これらの中でも、揮発性の、直鎖状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサン、及び、分岐状オルガノポリシロキサンが好ましい。

[0088] より具体的には、直鎖状オルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（２ｍＰａ・ｓや６ｍＰａ・ｓ等の低粘度～１００万ｍＰａ・ｓ等高粘度のジメチルシリコーン）、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン，分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体，分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジフェニルポリシロキサン，分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体，トリメチルペンタフェニルトリシロキサン、フェニル（トリメチルシロキシ）シロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルアルキルポリ

シロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルアルキルシロキサン共重合体，分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(３，３，３－トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、α，ω－ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、α，ω－ジエトキシポリジメチルシロキサン、１，１，１，３，５，５，５－ヘプタメチル－３－オクチルトリシロキサン、１，１，１，３，５，５，５－ヘプタメチル－３－ドデシルトリシロキサン、１，１，１，３，５，５，５－ヘプタメチル－３－ヘキサデシルトリシロキサン、トリストリメチルシロキシメチルシラン、トリストリメチルシロキシアルキルシラン、テトラキストリメチルシロキシシラン、テトラメチル－１，３－ジヒドロキシジシロキサン、オクタメチル－１，７－ジヒドロキシテトラシロキサン、ヘキサメチル－１，５－ジエトキシトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、ジメチコノール等が例示される。

[0089] 環状オルガノポリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（Ｄ３）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（Ｄ４）、デカメチルシクロペンタシロキサン（Ｄ５）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（Ｄ６）、１，１－ジエチルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、フェニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、１、１－ジフェニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラシクロヘキシルテトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメチルシクロトリシロキサン、１，３，５，７－テトラ（３－メタクリロキシプロピル）テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ（３－アクリロキシプロピル）テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ（３－カルボキシプロピル）テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ（３－ビニロキシプロピル）テトラメチルシクロテトラシ

ロキサン、１，３，５，７－テトラ（ｐ－ビニルフェニル）テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ[３－（ｐ－ビニルフェニル）プロピル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ（Ｎ－アクリロイル－Ｎ－メチル－３－アミノプロピル）テトラメチルシクロテトラシロキサン、１，３，５，７－テトラ（Ｎ，Ｎ－ビス（ラウロイル）－３－アミノプロピル）テトラメチルシクロテトラシロキサン等が例示される。

[0090] 分岐状オルガノポリシロキサンとしては、メチルトリストリメチルシロキシシラン、エチルトリストリメチルシロキシシラン、プロピルトリストリメチルシロキシシラン、テトラキストリメチルシロキシシラン、フェニルトリストリメチルシロキシシラン等が挙げられる。

[0091] 非極性有機化合物及び低極性有機化合物としては、炭化水素油及び脂肪酸エステル油が好ましい。これらは、特にメイクアップ化粧料の基材として広く用いられている成分である。

[0092] 炭化水素油としては、例えば、流動パラフィン、軽質流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、ワセリン、ｎ－パラフィン、イソパラフィン、イソドデカン、イソヘキサデカン、ポリイソブチレン、水素化ポリイソブチレン、ポリブテン、オゾケライト、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリエチレン・ポリプロピレンワックス、スクワラン、スクワレン、プリスタン、ポリイソプレン等が例示される。

[0093] 脂肪酸エステル油としては、例えば、オクタン酸ヘキシルデシル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、酢酸ラノリン、ジオイレイン酸プロピレングリコール、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリル、トリ２－エチルヘキサン酸トリメ

チロールプロパン、トリエチルヘキサン酸ジトリメチロールプロパン、（イソステアリン酸／セバシン酸）ジトリメチロールプロパン、トリオクタン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸２－ヘキシルデシル、アジピン酸ジ－２－ヘプチルウンデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、モノイソステアリン酸水添ヒマシ油、イソステアリン酸オクチルドデシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソセチル、ジ－２－エチルヘキサン酸エチレングリコール、２－エチルヘキサン酸セチル、テトラ－２－エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸エチル、オレイン酸オクチルドデシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸２－エチルヘキシル、コハク酸ジオクチル、ステアリン酸イソセチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ－２－エチルヘキシル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルオクチル、パリミチン酸セチル、パルミチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸２－エチルヘキシル、パルミチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸２－ヘプチルウンデシル、１２－ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－２－オクチルドデシルエステル、Ｎ － ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸ジ（コレステリル／ベヘニル／オクチルドデシル）、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸ジ（コレステリル／オクチルドデシル）、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸ジ（フィトステリル／ベヘニル／オクチルドデシル） 、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸ジ（フィトステリル／オクチルドデシル）、Ｎ－ラウロイルサルコシンイソプロピル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、ネオペンタン酸イソデシル、ネオペンタン酸イソトリデシル、ネオペンタン酸イソステアリル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸オクチル、イソノナン酸イソトリデシル、ジネオペンタン

酸ジエチルペンタンジオール、ジネオペンタン酸メチルペンタンジオール、ネオデカン酸オクチルドデシル、ジオクタン酸２－ブチル－２－エチル－１、３－プロパンジオール、テトラオクタン酸ペンタエリスリチル、水素添加ロジンペンタエリスリチル、トリエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル、（ヒドロキシステアリン酸／ステアリン酸／ロジン酸）ジペンタエリスリチル、テトライソステアリン酸ポリグリセリル、ノナイソステアリン酸ポリグリセリル－１０、デカ（エルカ酸／イソステアリン酸／リシノレイン酸）ポリグリセリル－８、（ヘキシルデカン酸／セバシン酸）ジグリセリルオリゴエステル、ジステアリン酸グリコール（ジステアリン酸エチレングリコール）、ダイマージリノール酸ジイソプロピル、ダイマージリノール酸ジイソステアリル、ダイマージリール酸ジ（イソステアリル／フィトステリル）、ダイマージリノール酸（フィトステリル／ベヘニル）、ダイマージリノール酸（フィトステリル／ イソステアリル／セチル／ステアリル／ベヘニル）、ダイマージリノール酸ダイマージリノレイル、ジイソステアリン酸ダイマージリノレイル、ダイマージリノレイル水添ロジン縮合物、ダイマージリノール酸硬化ヒマシ油、ヒドロキシアルキルダイマージリノレイルエーテル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、トリオクタン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、ジイソステアリン酸グリセリル、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル、トリ（カプリル酸／カプリン酸／ミリスチン酸／ステアリン酸） グリセリル、水添ロジントリグリセリド（水素添加エステルガム）、ロジントリグリセリド（エステルガム）、ベヘン酸エイコサン二酸グリセリル、ジ－２－ヘプチルウンデカン酸グリセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル、酢酸コレステリル、ノナン酸コレステリル、ステアリン酸コレステリル、イソステアリン酸コレステリル、オレイン酸コレステリル、１２－ヒドロキシステアリン酸コレステリル、マカデミアナッツ油脂肪酸コレステリル、マカデミアナッツ油脂肪酸フィトステリル、イソステアリン酸フィトステリル、軟質ラノリン脂肪酸コレステリ

ル、硬質ラノリン脂肪酸コレステリル、長鎖分岐脂肪酸コレステリル、長鎖α－ヒドロキシ脂肪酸コレステリル、リシノレイン酸オクチルドデシル、ラノリン脂肪酸オクチルドデシル、エルカ酸オクチルドデシル、イソステアリン酸硬化ヒマシ油、アボカド油脂肪酸エチル、ラノリン脂肪酸イソプロピル、等が例示される。

[0094] 低極性有機化合物として、例えば、炭素原子数１０～３０の高級アルコールを使用することもできる。高級アルコールを乳化安定化成分として用いる場合は、親水性の界面活性剤の量を減ずることができ、耐水性を更に向上することができる。前記高級アルコールは、飽和又は不飽和の一価脂肪族アルコールであって、その炭化水素基の部分は直鎖状、分岐状のいずれであっても構わないが、直鎖状であることがより好ましい。炭素原子数１０～３０の高級アルコールとしては、例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、２－デシルテトラデシノール、コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリンアルコール等が挙げられる。なお、本発明においては、単独で融点４０～８０℃の高級アルコールを用いるか、或いは、融点が４０～７０℃になるように複数の高級アルコールの組み合わせることが好ましい。

[0095] 本発明の化粧料中の油剤の配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、３～６０質量％が好ましく、４～５０質量％がより好ましく、５～４０質量％が更により好ましく、６～３０質量％が更により好ましく、７～２０質量％が更により好ましい。

[0096] ［高級脂肪酸の塩］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｆ）高級脂肪酸の塩を含むことができる。

[0097] 高級脂肪酸の塩は、乳化剤として使用可能である。塩の形成に用いられる

高級脂肪酸成分は液状高級脂肪酸だけで構成しても、また、液状高級脂肪酸と固体状高級脂肪酸の混合系として構成してもよいが液状高級脂肪酸を含むことが好ましい。固体状高級脂肪酸のみの場合には、伸びや広がりが十分でなくなり、また、石けんによる洗い落とし性が低下する。液状高級脂肪酸の含有率は、高級脂肪酸の全質量中、少なくとも３０質量％以上が好ましく、より好ましくは５０質量％以上、更により好ましくは９０質量％以上であり、その比率が高いほど伸びや広がりがよくなり、石けんでの洗い落とし性が高まる。また、高級脂肪酸成分が液状高級脂肪酸のみであると、化粧料の調製にあたって加熱工程を設ける必要がなくなるため、経済的に有利であり、化粧料の品質も安定する。

[0098] 高級脂肪酸の種類は、特に限定されるものではなく、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（ＥＰＡ）、ヘキシルデカン酸、ドコサヘキサエン酸（ＤＨＡ）、イソステアリン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸が挙げられるが、炭素数９～２６のものが好ましく、炭素数１１～２２のものがより好ましい。これらは単独で使用しても、また、２種以上を併用してもよい。

[0099] これらの中でも、塩の乳化剤としての機能、酸化安定性及び使用感から、液状脂肪酸であるイソステアリン酸、ヘキシルデカン酸及びオレイン酸が好ましく、イソステアリン酸がより好ましい。

[0100] 本発明において、イソステアリン酸とは、分岐したステアリン酸の１種又は２種以上の混合物を意味する。例えば、５，７，７－トリメチル－２－（１，３，３－トリメチルブチル）オクタン酸は、イソブチレン２量体のオキソ反応により炭素数９の分岐アルデヒドとし、次いでこのアルデヒドのアルドール縮合により炭素数１８の分岐不飽和アルデヒドとし、ついで水素添加反応及び酸化反応を行うことにより製造することができる（以下、「アルドール縮合型」という）。アルドール縮合型のイソステアリン酸は、例えば、日

産化学工業社により市販されている。また、２－ヘプチルウンデカン酸は、ノニルアルコールをガーベット反応（Guerbet反応：ゲルベ反応ともいう）により、二量化し、次いで酸化することにより製造することができる。２－ヘプチルウンデカン酸は、例えば、三菱化学社より市販されており、分岐位置の若干異なる類似化合物は、日産化学工業社より市販されている。更に、出発アルコールが直鎖アルコールではなく２箇所で分岐したタイプも、日産化学工業社より市販されている（以下、総じて「ガーベット反応型」という）。

[0101] 更に、エメリー型と称されているイソステアリン酸を使用することができる。エメリー型イソステアリン酸とは、オレイン酸からダイマー酸を合成する際に副生成する不飽和脂肪酸に水素添加して得られる、炭素数１８であってメチル基を側鎖に有し、構造が不確定のイソステアリン酸を指し（例えば、J. Amer. Oil Chem. Soc. 51, 522(1974)参照）、その具体例として、米国エメリー社等から市販されているものや、高級アルコール工業社製のイソステアリン酸ＥＸを挙げることができる。エメリー型イソステアリン酸の出発物質であるダイマー酸の出発物質にはオレイン酸だけでなく、リノール酸、リノレン酸等が含まれる場合もある。本発明においては、特に、このエメリー型が好ましく用いられる。

[0102] 本発明において、液状高級脂肪酸と併用可能な固体状高級脂肪酸は、通常、炭素数１０～２５のものであり、特に、炭素数１１～２２のものが好ましく、その具体例としては、ステアリン酸、ベヘニン酸、ヒドロキシステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられる。

[0103] 上記の高級脂肪酸は、予め、塩基によって中和された高級脂肪酸塩として用いてもよいが、本発明の化粧料の製造工程において、上記の高級脂肪酸を（Ｃ）塩基性化合物と共に添加し、該製造工程内において両成分を中和して高級脂肪酸塩を形成してもよい。両成分を個別に添加する場合、高級脂肪酸成分と塩基性化合物は、通常、同等量となるように添加するが、必ずしも同等量でなくともよく、調製される化粧料の水相のｐＨが７．１～９．５の範

囲になるように、両者の配合量を、例えば、高級脂肪酸／塩基性化合物（モル比）が１／０．５～１／１．５の範囲内で、適宜調整してもよい。

[0104] 本発明の化粧料中の高級脂肪酸塩の配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、０．１～１２質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％が更により好ましい。

[0105] ［水溶性増粘剤］

本発明の化粧料は少なくとも１種の（Ｈ）水溶性増粘剤を含むことができる。

[0106] 水溶性増粘剤を含むことにより、本発明の化粧料の粘度、使用感を調整することができる上、保存安定性が更に向上する。

[0107] 水溶性増粘剤としては、例えば、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、メチルセルロース、エチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カチオン化セルロース、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、グアーガム、ローカストビーンガム、カラギーナン、キサンタンガム、デキストラン、ベントナイト等が挙げられ、好ましくは、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルメチルセルロースである。これらの水溶性増粘剤は、単独で、又は、２種以上を組み合わせて使用できる。

[0108] 本発明の化粧料中の水溶性増粘剤の配合量は、特に限定されるものではないが、化粧料の全質量を基準として、０．０１～３質量％が好ましく、０．０５～２質量％がより好ましく、０．１～２質量％が更により好ましく、０．３～１．５質量％が更により好ましく、０．５～１質量％が更により好ましい。

[0109] ［任意成分］

本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で、通常の化粧料に使用されるその他の成分：例えば、紫外線吸収剤、有機樹脂、親水性粉体、（Ｇ）成分以外の保湿剤、（Ｈ）成分以外の増粘剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、（Ｃ）成分以外のｐＨ調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、生理活性成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等を添加することができる。その他の成分は特に限定されるものではない。

[0110] ［製造方法］

本発明の化粧料の製造工程は任意であり、前記各成分を混合して、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水からなり、（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した化粧料を調製できる限り、特に限定されない。

[0111] 本発明の化粧料は、例えば、上記（Ａ）～（Ｄ）成分を混合することにより上記（Ａ）成分が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を経て製造することができる。必要に応じて、上記（Ｅ）、（Ｆ）、（Ｇ）及び（Ｈ）成分からなる群から選択される少なくとも１種を更に混合してもよい。

[0112] 本発明の化粧料の製造方法は、少なくとも、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含む混合物を水相に分散させる工程を含むことが好ましい。

[0113] 前記水性分散体のｐＨは６．５～１４．０の範囲であることが好ましく、７．０～１２．０の範囲であることがより好ましく、７．５～１０．０の範囲であることが更により好ましい。

[0114] 疎水性粉体の水相中への分散性の観点から、上記（Ａ）～（Ｄ）成分と共に（Ｇ）成分を混合することが好ましい。

[0115] 例えば、本発明の化粧料の製造方法は、（Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを予め混合する工程(前駆体としてのスラリー組成物等)を含むことが好ましく、特に、前記予備混合工程によ

り得られた（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｇ）成分を含む混合物と、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を混合することにより、ｐＨ６．５～１４．０の、疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を含むことが更に好ましい。

[0116] （Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを予め混合する工程により、（Ａ）疎水性粉体の水相への初期分散性が改善される。また、前記予備混合工程により得られた混合物を含み、（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した組成物（水性分散物）は、（Ｃ）成分等を用いてｐＨが６．５～１４．０に調整されることで、（Ａ）疎水性粉体の水相中への長期分散安定性が改善される実益がある。前記組成物は化粧料自体であってもよく、化粧料の前駆体（プレミックス又は化粧料原料）として、別の化粧料の製造に用いられてもよい。

[0117] 一方、（Ｇ）多価アルコールを含まず、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を含んでなる混合物(前駆体としてのスラリー組成物等)を化粧料原料として用いて、疎水性粉体が水相中に分散した化粧料を調製することもできる。

[0118] また、（Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を混合して、好ましくはｐＨ６．５～１４．０の、（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程により得られた組成物（水性分散物）は化粧料自体であってもよく、又は、化粧料の前駆体（プレミックス若しくは化粧料原料）として別の化粧料の製造に用いられてもよい。

[0119] 本発明の化粧料が（Ｆ）成分を含む場合は、（Ｆ）成分の原料となる高級脂肪酸と（Ｃ）塩基性化合物を別々に添加し、該化粧料の製造工程中で、高級脂肪酸の塩を生成させることが操作性及び品質の安定性の点で好ましい。また、（Ｆ）成分の原料として液状高級脂肪酸のみを使用する場合は、固体状高級脂肪酸を使用する場合に必要となる加熱工程を省略することが可能となり、経済的に有利であると共に品質の安定化にも寄与する。

[0120] ［使用方法］

本発明の化粧料は、クリーム状、ゲル状、乳液状、液状のいずれの形態であってもよい、本発明の化粧料は、例えば、乳液、クリーム、美容液等の基礎化粧料、下地化粧料、サンスクリーン剤、ファンデーション、アイシャドー、アイライナー、水おしろい等のメイクアップ化粧料として使用することができ、また毛髪・頭皮用のサンスクリーン剤、一時染毛剤等として使用することもできる。

[0121] 本発明の化粧料を更に化粧料用の前駆体（プレミックス又は化粧料原料）として使用する場合は、（Ａ）疎水性粉体として疎水性微粒子無機粉体を用いることにより、サンスクリーン剤やファンデーション用の原料として好適な水性分散体を得ることができる。

[0122] 本発明の化粧料は、水中油型乳化組成物の形態であることが好ましい。水中油型の場合には、連続相を構成する水が皮膚に直接接触するので、みずみずしく、さっぱりとした使用感をより強く与えることができる。また、本発明の水中油型乳化組成物は、従来技術では、分散性の関係から疎水性粉体を用いて設計することが難しかった処方において、疎水性粉体を、その分散安定性と化粧品の外観に優れた剤形で配合することができ、かつ、当該水中油型乳化組成物を肌上に塗布した場合、疎水性粉体に由来する優れた撥水性・耐水性を実現し、かつ化粧もち（ロングラスティング）に優れた化粧料を提供することができる。

[0123] 本発明の化粧料は弱酸性の皮膚上に塗布することが好ましく、例えば、ｐＨが５．１～７．０の皮膚上に塗布することが好ましい。

[0124] また、本発明の化粧料を０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の塗布量で皮膚上に塗布した場合に、３０分後の、塗布面のｐＨが７．０以下となることが好ましく、更には、ｐＨが６．７以下となることがより好ましい。

[0125] 本発明の化粧料を皮膚に塗布すると、皮膚表面が固有に有する弱酸性によってカルボン酸変性シリコーンのカルボン酸変性部位が非イオン化して界面活性機能が低下し、疎水性粉体の分散機能が低下する。したがって、最早、疎

水性粉体は水相中に安定に分散することができず皮膚上に堆積する。このようにして、疎水性の化粧被膜が皮膚上に形成される。

[0126] 本発明の化粧料が油剤を含む場合は、皮膚塗布時には、疎水性粉体と共に油剤も皮膚上に堆積して疎水性の化粧被膜を形成する。前記化粧被膜は疎水性粉体のみならず油剤をも含むので、より高い耐水性と密着性を有する。

[0127] 本発明の化粧料が高級脂肪酸の塩を含む場合は、通常は、カルボン酸変性シリコーンの界面活性作用に加えて、当該塩の界面活性作用により疎水性粉体の水相中での分散をより良好なものとすることができる。更に油剤を含む場合には高級脂肪酸の塩は良好な乳化剤として機能するが、皮膚塗布時には、当該塩が遊離の高級脂肪酸に変化し、疎水性粉体と共に高級脂肪酸も皮膚上に堆積して疎水性の化粧被膜を形成する。前記化粧被膜は疎水性粉体のみならず、高級脂肪酸をも含む（更に油剤を含む場合もある）ので、より高い耐水性を有する。

[0128] このように、本発明の化粧料は、耐水性に優れた化粧膜を皮膚上に形成することができるので、汗、雨等による化粧崩れを起こしにくく、化粧持ちに優れている。

実施例

[0129] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。各成分の配合量は、特記しない限り「質量％」（「重量％」）を表す。

[0130] ［参考例］

イソステアリン酸２．５ｇと水酸化カリウム０．０２ｇを１００ｇの精製水に溶解しｐＨ７．９のイソステアリン酸カリウム溶液を調製し、女性パネリストの前腕内側（塗布前のｐＨは５．４）及び人工皮膚（バイオスキンプレート；ビューラックス社製）上にゴム製指サックを装着した指で、０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の塗布量で塗布し、３０分後のｐＨを皮膚用ｐＨ計スキンチェッカーＭＪ－１２０（佐藤商事社製）を用いて測定した。結果を下記表１に示す。

[0131] [表1]

塗布物	塗布３０分後のｐＨ
皮膚（前腕内側）	5.7
バイオスキンプレート	7.9

[0132] この結果から、皮膚が弱酸性であり、皮膚上に塗布された組成物も弱酸性となることが分かる。

[0133] ［実施例１及び２、並びに、比較例１～４］：水中油型乳化化粧料（日焼け止め）

下記表２に示す各成分を以下の製造方法により混合し水中油型乳化化粧料を得た。

[0134] （製造方法１）：実施例１及び比較例１～４

成分（１）～（３）を加熱・混合し油相を形成した。また、成分（４）～（９）を加熱・混合し水相を形成した。油相と水相を規定温度（８０℃）にて混合・乳化した。乳化物に成分（１０）～（１４）を予め混合したものを添加・混合し、次いで成分（１５）を混合し、室温まで冷却し水中油型乳化化粧料を得た。なお、成分（１４）の未処理の酸化チタンの量は成分（１３）の疎水性粉体である酸化チタンの量と同一となるように調整された。

[0135] （製造方法２）：実施例２

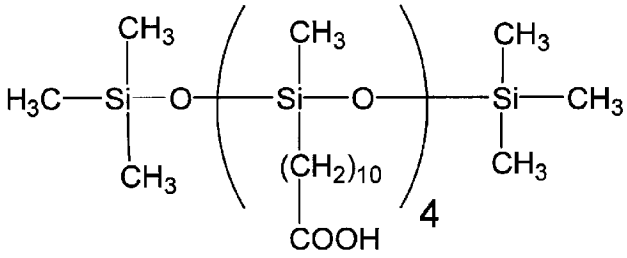
成分（１）～（３）を加熱・混合し油相を形成した。また、成分（４）～（１０）を加熱・混合し水相を形成した。油相と水相を規定温度（８０℃）にて混合・乳化した。乳化物に成分（１１）～（１４）を予め混合したものを添加・混合し、次いで成分（１５）を混合し、室温まで冷却し水中油型乳化化粧料を得た。

[0136] ［カルボン酸変性シリコーン（Ａ１）］

カルボン酸変性シリコーンとしては、下記構造式（Ａ１）で表されるものを使用した。なお、構造式（Ａ１）のカルボン酸変性シリコーンは、側鎖部分がＳｉＨ（CH_3）Ｏで示されるメチルハイドロジェンシロキシ単位のみからなり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルハイドロジ

ェンポリシロキサンとウンデシレン酸を、ケイ素原子結合水素原子に対するウンデシレン酸のモル比が１以上となる量で、白金触媒の存在下、ヒドロシリル化反応させることにより合成することができる。

[化9]



（Ａ１）

[0137] 以下の実験においては、特に断りがない限り、上記の構造式（Ａ１）のカルボン酸変性シリコーンを用いている。

[0138]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
1	セテアリルアルコール／セテアリルグルコシド(注 1)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
2	トリ(カプリル酸／カプリン酸)グリセリル	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
3	トコフェロール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
4	精製水	52.15	52.15	52.15	52.15	52.15	52.15
5	グリチルリチン酸ジカリウム	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
6	キサンタンガム	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
7	グリセリン	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
8	水酸化カリウム	0.12	0.12	–	–	–	0.12
9	フェノキシエタノール	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
10	1,3－ブチレングリコール	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00
11	カルボン酸変性シリコーン(注 2)	3.00	3.00	–	–	–	3.00
12	PEG－12ジメチコン	–	–	–	–	3.00	–
13	ハイドロゲンジメチコン被覆微粒子酸化チタン(注 3)	8.00	8.00	8.00		8.00	–
14	微粒子酸化チタン(注 4)	–	–	–	5.98	–	5.98
15	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	pH	8.1	8.1	7.8	7.8	7.8	8.1
	評価結果						
	塗布後の肌の pH	5.3	5.2	5.1	4.8	4.7	5.2
	使用感(みずみずしさ、さっぱり感)	◎	◎	×	○	◎	◎
	分散性	◎	○	×	○	○	◎
	耐水性	○	○	△	×	×	×

(注 1) 商品名：ＭＯＮＴＡＮＯＶ　６８（ＳＥＰＰＩＣ社製)
(注 2) 構造式（Ａ１）で示されるカルボン酸変性シリコーン
(注 3) 商品名：ＭＴＸ－０２（テイカ社製)
(注 4) 商品名：ＭＴ－５００Ｂ（テイカ社製)

[0139] 実施例１及び２、並びに、比較例１～４の各水中油型乳化化粧料について、以下の評価方法に従って、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、分散性及

び耐水性を評価した。結果を併せて表２に示す。

[0140] ［使用感］

２０名の女性パネリストの顔面に評価対象（下地化粧料）を塗布し、塗布時の使用感（みずみずしさ、さっぱり感）について、下記の基準に従って官能評価を行った。

◎：２０名中１６名以上が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

○：２０名中１１～１５名が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

△：２０名中６～１０名が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

×：２０名中５名以下が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

[0141] ［分散性］

評価対象を５０℃の恒温槽中で３０日間保管し、疎水性粉体の分散状態を目視観察し、下記の基準に従って、評価した。

◎：３０日間保管しても疎水性粉体が均一に分散している

○：３０日間経過後には疎水性粉体の凝集が生じる

△：１５日間経過後に疎水性粉体の凝集が生じる

×：調製直後から疎水性粉体が凝集したままで水相に分散しない

[0142] ［耐水性］

２０名の女性パネリストの前腕内側に評価対象を０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の塗布量で均一に塗布し、３０分後に、精製水の水滴を静かに滴下して、表面に形成された水滴を写真撮影して、その形状に基づいて接触角をθ／２法で測定し、下記の基準で評価した。

◎：接触角の平均値が５５°以上

○：接触角の平均値が４０°以上５５°未満

△：接触角の平均値が２０°以上４０°未満

×：接触角の平均値が２０°未満

[0143] 実施例１及び２並びに比較例１～４の評価結果から、疎水性粉体を、カルボン酸変性シリコーン及び塩基性化合物と共に水相中に含む実施例１及び２は疎水性粉体の分散性に優れており、また、使用感及び耐水性にも優れている

一方、カルボン酸変性シリコーンを含まない比較例１では分散性が悪く均一な乳化物も得られなかった。疎水化処理をしない未処理酸化チタンを使用した比較例２及び４、並びに、カルボン酸変性シリコーンの代わりにポリエーテル変性シリコーンであるＰＥＧ－１２ジメチコンを使用した比較例３は耐水性に劣るものだった。実施例１及び２を比較すると予め多価アルコールである１，３－ブチレングリコールと疎水性粉体及びカルボン酸変性シリコーンを混合した実施例１の方が分散性に優れたものであった。

[0144] ［実施例３］：水中油型乳化化粧料（日焼け止め）

下記表３に示す各成分を以下の製造方法により混合し水中油型乳化化粧料を得た。

[0145] （製造方法）

Ａ相（成分１～５）を混合し、予め混合したＢ相（成分６～１２）を添加し、乳化した。乳化後、Ｃ相（成分１３～１９）を添加・混合した。更に、予め混合したＤ相（成分２０～２２）を添加・混合した後、Ｅ相（成分２３）を添加・混合・脱気して、水中油型乳化化粧料を得た。

[0146]

[表3]

			実施例 3
A	1	精製水	1.00
	2	グリセリン	1.90
	3	クエン酸	0.011
	4	水酸化カリウム	0.10
	5	イソステアリン酸（注 5）	1.00
B	6	トコフェロール	0.05
	7	トリエチルヘキサノイン	5.60
	8	パルミチン酸エチルヘキシル	2.25
	9	カプリリルメチコン	2.25
	10	（ジメチコン／ビニルジメチコン）クロスポリマー	1.26
	11	シクロペンタシロキサン	2.115
	12	ジメチコン	1.125
C	13	精製水	40.73
	14	エチドロン酸 4 ナトリウム	0.08
	15	グリチルリチン酸ジカリウム	0.10
	16	水酸化カリウム	0.76
	17	キサンタンガム	0.40
	18	ペンチレングリコール	2.00
	19	フェノキシエタノール	0.50
D	20	1，3－ブチレングリコール	14.00
	21	カルボン酸変性シリコーン（注 2）	3.00
	22	ハイドロゲンジメチコン被覆微粒子酸化チタン（注 3）	8.00
E	23	精製水	残量
		合計	100.00
		pH	8.4
		評価結果	
		塗布後の肌の pH	6.2
		使用感（みずみずしさ、さっぱり感）	◎
		分散性	◎
		耐水性	◎

（注５）商品名：イソステアリン酸ＥＸ（高級アルコール工業社製）

[0147] 実施例３の水中油型乳化化粧料について、上記の評価方法・評価基準に従って、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、分散性及び耐水性を評価した。結果を併せて表３に示す。

[0148] 実施例３の評価結果から、高級脂肪酸（イソステアリン酸）の塩（水酸化カリウムの存在により塩の状態である）を含み、且つ、親水性界面活性剤（実施例１で使用されているセテアリルアルコール及びセテアリルグルコシド）

を使用しない場合に、耐水性が更に改善することが分かる。

[0149] ［実施例４及び比較例５～６］：水性ファンデーション（二層分離タイプ）

下記表４に示す各成分を以下の製造方法により混合し水性ファンデーションを得た。

[0150] （製造方法）；Ａ相（成分１～６）を混合し、水相を形成した。これにＢ相（成分７～１４）を予め混合したものを添加・混合した後、Ｃ相（成分１５）を添加・混合して、水性ファンデーションを得た。

[0151] [表4]

			実施例4	比較例5	比較例6
A	1	精製水	60.00	60.00	60.00
	2	グリセリン	5.00	5.00	5.00
	3	ペンチレングリコール	2.00	2.00	2.00
	4	塩化ナトリウム	0.40	0.40	0.40
	6	水酸化カリウム	0.30	0.30	0.30
B	7	1，3－ブチレングリコール	14.00	14.00	14.00
	8	カルボン酸変性シリコーン（注 2）	3.00	－	3.00
	9	ハイドロゲンジメチコン被覆微粒子酸化チタン（注 3）	8.00	8.00	－
	10	微粒子酸化チタン（注 4）	－	－	5.98
	11	シリコン被覆酸化チタン（注 6）	1.50	1.50	1.50
	12	ジメチコン被覆赤酸化鉄（注 7）	0.05	0.05	0.05
	13	ジメチコン被覆黄酸化鉄（注 8）	0.24	0.24	0.24
	14	ジメチコン被覆黒酸化鉄（注 9）	0.03	0.03	0.03
C	15	精製水	残量	残量	残量
		合計	100.00	100.00	100.00
		pH	8.2	6.8	8.3
		評価結果			
		塗布後の肌の pH	6.4	5.5	6.7
		使用感(みずみずしさ)	◎	◎	◎
		分散性	◎	×	△
		耐水性	◎	△	×

（注６）商品名：ＳＡ－チタンＣＲ－５０（１００％）（三好化成株式会社製）

（注７）商品名：ＳＡ－レッドＲ－５１６ＰＳ（１００％）（三好化成株式会社製）

（注８）商品名：ＳＡ－イエローＬＬ－１００Ｐ（１００％）（三好化成株式会社製）

（注９）商品名：ＳＡ－ブラックＢＬ－１００Ｐ（１００％）（三好化成株

式会社製）

[0152] 実施例４の水性ファンデーションについて、以下の評価方法・評価基準に従って、使用感（みずみずしさ、さっぱり感）、分散性及び耐水性を評価した。結果を併せて表４に示す。

[0153] ［使用感］

２０名の女性パネリストの顔面に評価対象（下地化粧料）を塗布し、塗布時の使用感（みずみずしさ、さっぱり感）について、下記の基準に従って官能評価を行った。

◎：２０名中１６名以上が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

○：２０名中１１～１５名が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

△：２０名中６～１０名が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

×：２０名中５名以下が、みずみずしい、さっぱりしていると回答

[0154] ［分散性］

評価対象を５０℃の恒温槽中で３０日間保管し、疎水性粉体の再分散性を目視観察し、下記の基準に従って、評価した。

◎：３０日間保管しても１０回以内の振とうにより速やかに均一に分散する。

○：３０日間保管しても３０回以内の振とうにより均一に分散する。

△：３０日間保管後３０回振とうしても均一に分散しない。

×：調製直後から疎水性粉体の凝集したまま水相に分散しない。

[0155] ［耐水性］

２０名の女性パネリストの前腕内側に評価対象を０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}の塗布量で均一に塗布し、３０分後に、ｐＨ７．０の水の水滴を静かに滴下して、表面に形成された水滴を写真撮影して、その形状に基づいて接触角を$\theta/2$法で測定し、下記の基準で評価した。

◎：接触角の平均値が５５°以上

○：接触角の平均値が４０°以上５５°未満

△：接触角の平均値が２０°以上４０°未満

×：接触角の平均値が２０°未満

[0156] 実施例４の水性ファンデーションは、静置・分離後の疎水性粉体の再分散性が優れており、耐水性も良好であった。カルボン酸変性シリコーンを含まない比較例５は、振とうしても疎水性粉体が均一に分散せず、肌に均一に塗布することができなかった。親水性の未処理の酸化チタンを用いた比較例６は水を弾かず、耐水性に劣るものだった。

[0157] ［実施例５］：水性分散体（日焼け止め化粧料用）

下記表５に示す各成分を以下の製造方法により混合し疎水化微粒子酸化チタンの水性分散体を得た。

[0158] （製造方法）

成分４～５を混合し、これに成分１～３の混合物を加え混合・分散し、水性分散体を得た。

[0159] [表5]

		実施例 5
1	1，3－ブチレングリコール	25.00
2	カルボン酸変性シリコーン（注 2）	5.00
3	ハイドロゲンジメチコン被覆微粒子酸化チタン（注 3）	30.00
4	水酸化カリウム	0.16
5	精製水	残量
	合計	100.00
	pH	8.10

[0160] 実施例５の水性分散体は、疎水化微粒子酸化チタンが、凝集することなく水相に均一に分散したものであった。

[0161] ［実施例６］：水性分散体を使用した水中油型乳化化粧料

実施例５の水性分散体を使用し、下記表６に示す各成分を以下の製造方法により混合し水中油型乳化化粧料を得た。

[0162] （製造方法）

成分（１）～（３）を加熱・混合し油相を形成した。また、成分（４）～（９）を加熱・混合し水相を形成した。油相と水相を規定温度（８０℃）にて混合・乳化した。乳化物に成分（１０）を添加・混合し、次いで成分（１１）を混合し、室温まで冷却し水中油型乳化化粧料を得た。

[0163] [表6]

		実施例 6
1	セテアリルアルコール＆セテアリルグルコシド	8.00
2	トリ(カプリル酸／カプリン酸)グリセリル	9.00
3	トコフェロール	0.05
4	精製水	52.15
5	グリチルリチン酸2カリウム	0.10
6	キサンタンガム	0.30
7	グリセリン	2.00
8	水酸化カリウム	0.12
9	フェノキシエタノール	0.40
10	実施例 5 の水性分散体	20.00
11	精製水	残量
	合計	100.00
	pH	8.10

[0164] 実施例６の水中油型乳化化粧料は、水性分散体を使用することで簡易に疎水化微粒子酸化チタンを外水相に均一に分散させることが出来、且つ、耐水性を有するものであった。

請求の範囲

[請求項1] 下記の成分：

（Ａ）疎水性粉体、

（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、

（Ｃ）塩基性化合物、及び、

（Ｄ）水

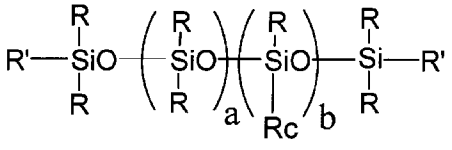
を含み、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散していることを特徴とする化粧料。

[請求項2] 前記（Ａ）疎水性粉体を化粧料の全質量に対して１～４０質量％の範囲で含む、請求項１記載の化粧料。

[請求項3] 前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンを疎水性粉体１０質量部に対して０．０１～２０質量部の範囲で含む、請求項１又は２記載の化粧料。

[請求項4] 前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーンが、下記構造式（Ａ）：

[化1]



（Ａ）

{式中、

Ｒｃは、一般式：$-R^1-(OR^2)p-(O)w-R^3-COOH$（$R^1$ は炭素数２～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表し、R^2 は炭素数２～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表し、R^3 は結合手（－）又は炭素数１～２２の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を表し、ｐは０～２００の数を表し、ｗは０又は１の数を表す）で示されるカルボキシル基含有有機基を表し、

Ｒは、同一又は異なり、炭素数１～２２のアルキル基若しくはアルコキシ基又はフェニル基を表し、

Ｒ´は、Ｒｃ又はＲであり、

ａ、ｂは各々０以上の範囲の数であり、ａ＋ｂは０～１０００の範囲の数である。但し、ｂ＝０のとき、Ｒ´の少なくとも一方はＲｃである。}

で表される、請求項１乃至３のいずれかに記載の化粧料。

[請求項5] 前記構造式（Ａ）において、ｂ＞ａであり、ｂ＞０であり、ａ＋ｂが１～５００の範囲の数である、請求項４記載の化粧料。

[請求項6] 前記（Ｄ）水を化粧料の全質量に対して２０～９５質量％の範囲で含む、請求項１乃至５のいずれかに記載の化粧料。

[請求項7] ｐＨが７．１～９．５である、請求項１乃至６のいずれかに記載の化粧料。

[請求項8] （Ｇ）多価アルコールを更に含む、請求項１乃至７のいずれかに記載の化粧料。

[請求項9] （Ｅ）油剤を更に含む、請求項１乃至８のいずれかに記載の化粧料。

[請求項10] 前記（Ｅ）油剤を化粧料の全質量に対して３～６０質量％の範囲で含む、請求項９記載の化粧料。

[請求項11] （Ｆ）高級脂肪酸の塩を更に含む、請求項１乃至１０のいずれかに記載の化粧料。

[請求項12] 前記高級脂肪酸が、イソステアリン酸、ヘキシルデカン酸及びオレイン酸からなる群から選択される１種以上である、請求項１１記載の化粧料。

[請求項13] 前記（Ｆ）高級脂肪酸の塩を０．１～１２質量％の範囲で含む、請求項１１又は１２記載の化粧料。

[請求項14] （Ｈ）水溶性増粘剤を更に含む、請求項１乃至１３のいずれかに記載の化粧料。

[請求項15] 前記（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン及び前記（Ｆ）高級脂肪酸の塩以外の界面活性剤を含まない請求項９乃至１２のいずれかに記載の化粧料。

[請求項16] 水中油型乳化組成物の形態である、請求項９乃至１５のいずれかに記

載の化粧料。

[請求項17] （Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を予め混合することにより、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を含む、請求項１乃至１６のいずれかに記載の化粧料の製造方法。

[請求項18] （Ａ）疎水性粉体、（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン、（Ｃ）塩基性化合物、（Ｄ）水及び（Ｇ）多価アルコールを予め混合することにより、前記（Ａ）疎水性粉体が水相中に分散した水性分散体を製造する工程を含む、請求項８乃至１６のいずれかに記載の化粧料の製造方法。

[請求項19] 前記水性分散体のｐＨが６．５～１４．０の範囲にある、請求項１７又は請求項１８記載の化粧料の製造方法。

[請求項20] （Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン予め混合して混合物を得る工程、並びに、

（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を、前記混合物と混合する工程

を含む、請求項８乃至１６のいずれかに記載の化粧料の製造方法。

[請求項21] （Ｇ）多価アルコール、（Ａ）疎水性粉体及び（Ｂ）カルボン酸変性シリコーン予め混合する工程して得られた混合物と、（Ｃ）塩基性化合物及び（Ｄ）水を混合することにより、疎水性粉体が水相中に分散したｐＨが６．５～１４．０の範囲にある水性分散体を製造する工程を含む、請求項８乃至１６のいずれかに記載の化粧料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/891(2006.01)i, *A61Q1/02*(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)
A61K8/891, A61Q1/02, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-26669 A (Kao Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; paragraphs [0028], [0032]; example 7 (Family: none)	1-3,6-21 1-21
Y	JP 2013-121947 A (Shiseido Co., Ltd.), 20 June 2013 (20.06.2013), claims; prescription example 6 & WO 2013/069723 A1 & EP 2777690 A1 & CN 103974692 A & KR 10-2014-0096091 A	1-21
Y	WO 2009/025146 A1 (Shiseido Co., Ltd.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims; prescription example 6 & JP 2014-74058 A & US 2010/0190871 A1 & EP 2174985 A1 & KR 10-2010-0049569 A & CN 101868505 A	1-21

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 July 2015 (06.07.15)	14 July 2015 (14.07.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060963

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 2010-138074 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0003], [0023] & WO 2008/129955 A1	1-21
Y	JP 2001-89347 A (Noevir Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), paragraphs [0003], [0011] (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６０９６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/891(2006.01)i, A61Q1/02(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.　A61K8/891, A61Q1/02, 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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2004-26669 A（花王株式会社）2004.01.29, 特許請求の範囲、［００２８］、［００３２］、実施例７（ファミリーなし）	1-3,6-21 1-21
Y	JP 2013-121947 A（株式会社　資生堂）2013.06.20, 特許請求の範囲、処方例６ & WO 2013/069723 A1 & EP 2777690 A1 & CN 103974692 A & KR 10-2014-0096091 A	1-21

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０７．２０１５	１４．０７．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　５０８３
手島　理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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
Y	WO 2009/025146 A1（株式会社　資生堂）2009.02.26, 請求の範囲、処方例６ & JP 2014-74058 A & US 2010/0190871 A1 & EP 2174985 A1 & KR 10-2010-0049569 A & CN 101868505 A	1-21
Y	JP 2010-138074 A（第一工業製薬株式会社）2010.06.24, ［０００３］、［００２３］ & WO 2008/129955 A1	1-21
Y	JP 2001-89347 A（株式会社ノエビア）2001.04.03, ［０００３］、［００１１］（ファミリーなし）	1-21