(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
2025年5月22日(22.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/105223 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/895 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039102

(22) 国際出願日： 2024年11月1日(01.11.2024)

(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 2023-196132 2023年11月17日(17.11.2023) JP

(71) 出願人：株式会社 資生堂 (**SHISEIDO COMPANY, LTD.**) [JP/JP]；〒1040061 東京都中央区銀座７－５－５ (JP).

(72) 発明者：氏本 慧(**UJIMOTO, Kei**)；〒1040061 東京都中央区銀座７丁目５番５号 株式会社資生堂内 (JP). 廣石 めぐみ(**HIROISHI, Megumi**)；〒1040061 東京都中央区銀座７丁目５番５号 株式会社資生堂内 (JP).

(74) 代理人：青木 篤，外 (**AOKI, Atsushi** et al.)；〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２３番１号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

(54) Title: FILM-FORMING AGENT FOR APPLICATION AND KIT INCLUDING SAID FORMING AGENT

(54) 発明の名称： 塗布型皮膜形成剤、及び該形成剤を含むキット

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a film-forming agent for application which contains an oil-soluble ultraviolet absorber and is capable of forming a film that exhibits excellent ultraviolet protection performance. A film-forming agent for application according to the present disclosure contains a first agent containing a crosslinkable component as a constituent of a film and a second agent containing a catalyst for crosslinking the crosslinkable component. The first agent and/or the second agent contains an unsaturated organopolysiloxane having a phenyl group and a vinyl group. The first agent and/or the second agent containing the unsaturated organopolysiloxane having a phenyl group and a vinyl group contains an oil-soluble ultraviolet absorber. In the unsaturated organopolysiloxane having a phenyl group and a vinyl group, the ratio of the number of moles of the phenyl group to the number of moles of the vinyl group is 0.40 or less.

(57) 要約：油溶性の紫外線吸収剤を含み、優れた紫外線防御性能を呈する皮膜を形成することが可能な塗布型皮膜形成剤を提供すること。 本開示の塗布型皮膜形成剤は、皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤、及びこの架橋反応性成分を架橋させる触媒を含む第２剤を含み、第１剤及び／又は第２剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含み、かつ、このフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含み、このフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、ビニル基のモル数に対するフェニル基のモル数が、０．４０以下である。

WO 2025/105223 A1

明　細　書

発明の名称 ： 塗布型皮膜形成剤、及び該形成剤を含むキット

技術分野

[0001]　本開示は、塗布型皮膜形成剤、及び該形成剤を含むキットに関する。

背景技術

[0002]　体表に塗布して、しわ、傷跡などを補正可能な皮膜を形成し得る、塗布型の皮膜形成剤などが知られている。

[0003]　特許文献１には、１以上の架橋可能なポリマーを含む、対象の皮膚表面での層のその場形成のための組成物、及び該組成物から形成される層を含む人工皮膚が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０１９－５０３３９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１に記載されるような塗布型の皮膜形成剤に対し、油溶性の紫外線吸収剤を配合したときに、得られる皮膜が好適な紫外線防御性能を発現しない場合があることが判明した。

[0006]　したがって、本開示の主題は、油溶性の紫外線吸収剤を含み、優れた紫外線防御性能を呈する皮膜を形成することが可能な塗布型皮膜形成剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 〈態様１〉

皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤、及び前記架橋反応性成分を架橋させる触媒を含む第２剤を含む、塗布型皮膜形成剤であって、

前記第１剤及び／又は前記第２剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含み、かつ、前記フェニル基及びビニル基を

有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含み、

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、前記ビニル基のモル数に対する前記フェニル基のモル数が、０．４０以下である、

塗布型皮膜形成剤。

〈態様２〉

前記第１剤が、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも一種を含み、

前記第１剤が、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサンのみを含む場合には、前記第２剤は、前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンを含み、

前記第１剤が、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのみを含む場合には、前記第２剤は、前記第２の不飽和オルガノポリシロキサンを含み、

前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第２の不飽和オルガノポリシロキサンのうちの少なくとも一方が、前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む、態様１に記載の形成剤。

〈態様３〉

前記油溶性紫外線吸収剤が、ＩＯＢが０．１０以上の紫外線吸収剤を含む、態様１又は２に記載の形成剤。

〈態様４〉

前記第１剤が、前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン及び前記油溶性紫外線吸収剤を含む、態様１～３のいずれかに記載の形成剤。

〈態様５〉

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、前記ビニル基のモル数に対する前記フェニル基のモル数が、０．００４０以上である、態様１～４のいずれかに記載の形成剤。

〈態様６〉

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンの重量平均分子量が、１００，０００以下である、態様１～５のいずれかに記載の形成剤。

〈態様７〉

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、シリコーン油を含む、態様１～６のいずれかに記載の形成剤。

〈態様８〉

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、無機粒子を含む、態様１～７のいずれかに記載の形成剤。

〈態様９〉

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンが、ビニル末端ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、及びビニルフェニルメチル末端ビニルフェニルシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマーからなる群から選択される少なくとも一種である、態様１～８のいずれかに記載の形成剤。

〈態様１０〉

前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサン及び前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンが、非末端及び／又は末端で水素化されたオルガノポリシロキサンである、態様２～９のいずれかに記載の形成剤。

〈態様１１〉

前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサン及び前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンが、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、ヒドリド末端ポ

リフェニル－（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン、ヒドリド末端メチルヒドロシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端メチルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリエチルヒドロシロキサン、トリエチルシロキサン、メチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンコポリマー、及びメチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンターポリマーからなる群から選択される少なくとも一種である、態様１０に記載の形成剤。

〈態様１２〉

前記触媒が、白金触媒、ロジウム触媒、及びスズ触媒からなる群から選択される少なくとも一種である、態様１～１１のいずれかに記載の形成剤。

〈態様１３〉

前記触媒が、白金触媒であり、かつ、該白金触媒が、白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金シクロビニルメチルシロキサン錯体、及び白金オクタンアルデヒド／オクタノール錯体からなる群から選択される少なくとも一種である、態様１２に記載の形成剤。

〈態様１４〉

態様１～１３のいずれかに記載の形成剤における前記第１剤及び前記第２剤が、別々の容器に内包されている、又は２つ以上の区画を有する容器の各区画内に別々に内包されている、キット。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、油溶性の紫外線吸収剤を含み、優れた紫外線防御性能を呈する皮膜を形成することが可能な塗布型皮膜形成剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施の形態について詳述する。本開示は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、発明の本旨の範囲内で種々変形して実施でき

る。

[0010] 本開示の塗布型皮膜形成剤は、皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤、及びこの架橋反応性成分を架橋させる触媒を含む第２剤を含み、第１剤及び／又は第２剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含み、かつ、このフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含み、このフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、ビニル基のモル数に対するフェニル基のモル数が、０．４０以下である。

[0011] 原理によって限定されるものではないが、本開示の塗布型皮膜形成剤が、油溶性の紫外線吸収剤を含むことができ、かつ、優れた紫外線防御性能を呈する皮膜を形成することが可能な作用原理は以下のとおりであると考える。

[0012] 特許文献１に記載されるような塗布型皮膜形成剤は、典型的には、油分にも該当する不飽和オルガノポリシロキサンなどを含んでいる。したがって、紫外線吸収剤を使用するときに、油溶性の紫外線吸収剤を採用すれば、得られる皮膜は良好な紫外線防御性能を発現すると予想していた。しかしながら、油溶性の紫外線吸収剤を採用したとしても、得られた皮膜は良好な紫外線防御性能を呈しない場合があることが判明した。

[0013] 本発明者は、不飽和オルガノポリシロキサンとして、フェニル基を特定の割合で含む、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを用いると、意外にも、油溶性の紫外線吸収剤を用いたときに、得られる皮膜が優れた紫外線防御性能を呈することを見出した。

[0014] フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン自体は、紫外線防御性能に優れているわけではない。それにも関わらず、かかる材料を用いたときに得られる皮膜が優れた紫外線防御性能を呈し得るのは、皮膜形成剤中の不飽和オルガノポリシロキサンと紫外線吸収剤との相溶性が影響していると考えている。

[0015] 特定の割合でフェニル基を有さない不飽和オルガノポリシロキサンを用い

た場合であっても、油溶性紫外線吸収剤は皮膜からブリードアウトしてこないため、皮膜中に存在していると考えられる。しかし、かかる系では、油溶性紫外線吸収剤は相溶性が悪く、皮膜中に均一に分散せず、局所的に一体となって存在しているため、紫外線防御性能が十分に発揮されなかったと考えている。一方、特定の割合でフェニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを用いた場合には、かかる特定割合のフェニル基の影響によって油溶性紫外線吸収剤が混ざりやすくなり、その結果、油溶性紫外線吸収剤が皮膜中に均一に分散するようになるため、紫外線防御性能が向上したと考えている。

[0016] なお、従来の日焼け止め化粧料は、汗又はこすれなどによって例えば皮膚に適用した化粧料が剥がれ落ちてしまうという課題を有していた。本開示の塗布型皮膜形成剤は、かかる剤を、例えば皮膚に適用して架橋させて皮膜を形成することができるため、得られる架橋皮膜は、従来の日焼け止め化粧料などを皮膚に適用して得られた膜に比べ、こすれなどによる剥がれ落ちに対する耐性に優れている。したがって、良好な紫外線防御性能を発現し得る本開示の塗布型皮膜形成剤は、従来の日焼け止め化粧料が有していた剥がれ落ちに関する課題に対しても貢献することができると考えている。

[0017] また、従来の日焼け止め化粧料は、例えば皮膚から除去する場合には、洗浄料などを用いて皮膚を洗い流す必要があった。一方、本開示の塗布型皮膜形成剤による皮膜は、架橋構造を有しているため、架橋構造を有さない皮膜に比べて皮膜強度に優れている。その結果、従来の日焼け止め化粧料によって形成された膜とは異なり、かかる皮膜を、例えば皮膚から容易に剥がし得るといった利点も有している。

[0018] 本開示における用語の定義は以下のとおりである。

[0019] 本開示において「身体補正皮膜」とは、対象者の皮膚に形成されたときに、皮膜が自然な皮膚の外観を呈するようにすることを意図した皮膜を意味する。ここで、「自然な皮膚の外観」とは、皮膚に適用された場合、身体補正皮膜が、実際の皮膚の外見、感触、及び質感から選択される少なくとも一種

と類似又は同一の性能を呈し、例えば、皮膜処理した皮膚が、実際の（例えば、現状の）皮膚の物理特性（例えば、弾力性及び硬さ）を呈し得ることを意味する。

[0020] 本開示において「身体補正」とは、対象者の身体の欠点又は皮膚の欠点を、マスクし、覆い隠し又はカバーして、身体又は皮膚の欠点を視覚的及び／又は触覚的に改善することを意味するが、人間を手術、治療又は診断する方法は包含しない。ここで、「身体の欠点」とは、例えば、対象者がしみ若しくは傷と感じ、又は当業者、例えば、皮膚科医、エステティシャン又は整形外科医が、しみ又は傷と考える対象者の身体のこのような部分を意味することができる。「身体の欠点」には、皮膚の欠点及び身体の軟部組織の弛み（例えば、皮膚の緩み又は弛み、乳房、臀部、腹部、顎、頸部などの弛み）などが包含される。また、「皮膚の欠点」には、対象者がしみ又は傷と感じる対象者の皮膚のこれらの項目が包含される。皮膚の欠点の例としては、焔状母斑又は火炎状母斑（例えば、単純性血管腫若しくは正中火炎状母斑）、肝斑、しわ、しみ、にきび、ほくろ、傷跡、刺青、あざ、皮膚の変形、母斑、日焼け、老化、不均一な皮膚の色合い、弛んだ皮膚、皮膚の粗さ、色素沈着過度、毛穴の拡大、毛細管拡張症、赤み、てかり、セルライト、妊娠線、又は皮膚の弾力の低下が挙げられる。

[0021] 本開示において「粘度」とは、剪断応力又は引張応力のいずれかによって変形させられている流体の抵抗の尺度を指す。例えば、塗布型皮膜形成剤における第１剤及び第２剤の粘度は、基板の上に形成される層の厚さ、展延性、並びに均一性及び／又は一様性に影響を与える。粘度は、動的粘度（別名、絶対粘度、代表的な単位はＰａ・ｓ、ポアズ、Ｐ、ｃＰである。）又は運動学的粘度（代表的な単位はcm^2／ｓ、ストーク、Ｓｔ、ｃｓｔである。）のいずれかとして報告することができ、この運動学的粘度は、動的粘度を測定された流体の密度で割ったものである。本明細書に開示される成分の粘度範囲は、一般に、各成分の供給業者によって、レオメーター又はキャノン・フェンスケ（Ｃａｎｎｏｎ－Ｆｅｎｓｋｅ）チューブ粘度計を用いて測定さ

れる運動学的粘度の単位（例えば、ｃｓｔ）として提供されるが、流体の粘度は、例えば、レオメーター（例えば、線形剪断レオメーター若しくは動的剪断レオメーター）又は粘度計（粘度測定計、例えば、毛細管粘度計もしくは回転粘度計とも呼ばれる）を用いて測定することもできる。

[0022] 本開示における「架橋」には、一般に「硬化」と称する概念も包含される。

[0023] 本開示において「対象部位」とは、紫外線防御性能を付与したい部位（例えば皮膚）を意図する。

[0024] 《塗布型皮膜形成剤》

本開示の塗布型皮膜形成剤（単に「形成剤」と称する場合がある。）は、皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤と、この架橋反応性成分を架橋させる触媒を含む第２剤とを含み、かかる第１剤及び／又は第２剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含み、かつ、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含み、また、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、ビニル基のモル数に対するフェニル基のモル数が、０．４０以下である。

[0025] 本開示の塗布型皮膜形成剤によって得られる皮膜は、身体補正機能を有する身体補正皮膜であってもよく、或いは、身体補正機能を有さない皮膜であってもよい。本開示の塗布型皮膜形成剤によって得られる皮膜は、皮膜の強度（例えば靭性）を向上させることができる結果、身体補正機能も向上させることができる。そのため、本開示の塗布型皮膜形成剤は、塗布型身体補正皮膜形成剤として好適に使用することができる。

[0026] 〈第１剤〉

本開示の塗布型皮膜形成剤は、皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤を含んでいる。

[0027] 第１剤は、上述した、フェニル基を特定の割合で含むフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン（単に「フェニル基及びビニル

基を有する不飽和オルガノポリシロキサン」と称する場合がある。）を含み得る。第１剤は、皮膜を構成する架橋反応性成分を含んでおり、最終的な皮膜を形成し得ることから、第１剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンとともに油溶性紫外線吸収剤を含んでいると、得られる皮膜の紫外線防御性能をより向上させることができる。

[0028] （フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン）

フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンにおける、ビニル基のモル数に対するフェニル基のモル数は、得られる皮膜の強度、油溶性紫外線吸収剤との相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、０．３７以下、０．３５以下、０．３３以下、０．３０以下、０．２７以下、０．２５以下、又は０．２３以下が好ましく、また、０．００４０以上、０．００４５以上、０．００５０以上、０．００７０以上、０．０１０以上、０．０１０超、０．０１１以上、０．０１２以上、０．０１３以上、又は０．０１４以上が好ましい。ここで、不飽和オルガノポリシロキサン中のビニル基及びフェニル基のモル数は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）による相対定量法で測定することができる。

[0029] フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、油溶性紫外線吸収剤との相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、重量平均分子量が、１００，０００以下、８０，０００以下、６０，０００以下、５０，０００以下、又は４０，０００以下であることが好ましく、３０，０００以下、２９，０００以下、２８，０００以下、又は２７，０００以下であることがより好ましく、また、５，０００以上、６，０００以上、７，０００以上、又は８，０００以上が好ましく、９，０００以上、９，３００以上、又は９，５００以上であることがより好ましい。ここで、本開示における「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ測定における、ポリスチレン換算の重量平均分子量を意図する。

[0030] フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、２５℃で、１００～２００，０００ｃｓｔの粘度を有することができる。かかる

粘度の下限値としては、２００ｃｓｔ以上、３００ｃｓｔ以上、４００ｃｓｔ以上、又は５００ｃｓｔ以上とすることができる。粘度の上限値としては、１５０，０００ｃｓｔ以下、１００，０００ｃｓｔ以下、８０，０００ｃｓｔ以下、又は６０，０００ｃｓｔ以下とすることができる。

[0031] フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンとしては特に制限はなく、例えば、ビニル末端ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、及びビニルフェニルメチル末端ビニルフェニルシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマーからなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。なかでも、油溶性紫外線吸収剤との相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンとして、ビニル末端ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマーを含むことが好ましい。

[0032] いくつかの実施態様において、本開示の第１剤は、かかる架橋反応性成分として、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも一種を含んでいる。良好な皮膜を得る観点から、第１剤が、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、第１の不飽和オルガノポリシロキサンのみを含む場合には、本開示の形成剤における第２剤は、第２のヒドリド官能化ポリシロキサンを含み、また、第１剤が、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのみを含む場合には、第２剤は、第２の不飽和オルガノポリシロキサンを含むことが好ましい。より良好な皮膜を得る観点から、第１剤には、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンの両方が含まれていることが好ましい。そして、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第２の不飽和オルガノポリシロキサンのうちの少なくとも一方が、上述したフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む。

[0033] 第１剤の剤型としては特に制限はなく、例えば、油相で構成された単相系、非乳化型の水中油型若しくは油中水型の二相系の形態、又は水中油型乳化組成物若しくは油中水型乳化組成物の形態で構成された二相系であってもよい。ここで、油相で構成された単相系とは、典型的には無水の形態である。本開示において「無水」とは、組成物中に水が含まれていないことを意図することに加え、水の含有量が低量、即ち、１０質量％以下、５質量％以下、２質量％以下、１質量％以下、０．１質量％以下、又は０．０１質量％以下であることも意図する。また、非乳化型の二相系とは、水と油に分離した状態の液体を振とうさせることによって、油を含む分散媒中に水滴を強制的に分散させた油中水型の組成物、又は水を含む分散媒中に油滴を強制的に分散させた水中油型の組成物が包含され得る。

[0034] これらの各剤型は、架橋反応性成分と、任意に、後述するような、油分、乳化剤、及び水などの公知の材料とを用い、常法によって適宜調製することができる。

[0035] 第１剤は、対象部位（例えば皮膚）に対して塗布などによって適用されるため、塗布性能の観点から、体温以下のガラス転移温度を有することが好ましい。例えば、ガラス転移温度は、３７℃以下、２５℃以下、１０℃以下、又は０℃以下にすることができる。ガラス転移温度の下限値については特に制限はないが、例えば、－３０℃以上、－２０℃以上、又は－１０℃以上とすることができる。ここで、「ガラス転移温度」とは、固体状態から液体状態への転移が起こる温度を指し、例えば、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８－０３に準拠した示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定することができる。

[0036]（第１の不飽和オルガノポリシロキサン）

第１の不飽和オルガノポリシロキサンとしては、不飽和部を有するオルガノポリシロキサン、例えば、少なくとも２つの炭素－炭素二重結合又は少なくとも１つの炭素－炭素三重結合を分子内に有する一種以上のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。かかる不飽和オルガノポリシロキサンとして好ましくは、平均して少なくとも２つのアルケニル官能基（例えばビニ

ル官能基）を有し、かつ２５℃で１，００～２，０００，０００ｃｓｔの粘度を有する一種以上のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。ここで、本開示における「不飽和部」とは、「炭素－炭素二重結合」及び「炭素－炭素三重結合」を有する部分を意味し、これらは単に「二重結合」及び「三重結合」と称する場合がある。第１の不飽和オルガノポリシロキサンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0037] このようなオルガノポリシロキサンは、不飽和部（二重結合部分又は三重結合部分）を、ポリマーの末端単位に、ポリマーの非末端モノマー単位に、又はこれらの組合せにおいて含んでもよい。

[0038] ある実施態様では、第１の不飽和オルガノポリシロキサン、なかでもフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン以外の他の不飽和オルガノポリシロキサン（単に「他の不飽和オルガノポリシロキサン」と称する場合がある。）中の二重結合含有モノマー単位は、平均して、４０モノマー単位以上、２００モノマー単位以上、４００モノマー単位以上、１，０００モノマー単位以上、又は２，０００モノマー単位以上離れていてもよい。

[0039] ある実施態様では、第１の不飽和オルガノポリシロキサン、なかでも他の不飽和オルガノポリシロキサンの不飽和部の含有量は、０．００１ｍｍｏｌ／ｇ以上、０．００５ｍｍｏｌ／ｇ以上、０．０１０ｍｍｏｌ／ｇ以上、０．０５０ｍｍｏｌ／ｇ以上、又は０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上にすることができ、５．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．３０ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下、０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以下、又は０．１５ｍｍｏｌ／ｇ以下にすることができる。かかるオルガノポリシロキサン中の不飽和部の近似モル量は、オルガノポリシロキサンの平均分子量に基づいて計算することができる。

[0040] ある実施態様では、第１の不飽和オルガノポリシロキサン、なかでも他の不飽和オルガノポリシロキサンは、２５℃で、５００～２，０００，０００

ｃｓｔの粘度を有することができる。かかる粘度の下限値としては、７００ｃｓｔ以上、１，０００ｃｓｔ以上、３，０００ｃｓｔ以上、５，０００ｃｓｔ以上、１０，０００ｃｓｔ以上、２０，０００ｃｓｔ以上、４０，０００ｃｓｔ以上、６０，０００ｃｓｔ以上、８０，０００ｃｓｔ以上、１００，０００ｃｓｔ以上、１２５，０００ｃｓｔ以上、又は１５０，０００ｃｓｔ以上とすることができる。粘度の上限値としては、１，０００，０００ｃｓｔ以下、５００，０００ｃｓｔ以下、４５０，０００ｃｓｔ以下、４００，０００ｃｓｔ以下、３５０，０００ｃｓｔ以下、３００，０００ｃｓｔ以下、２５０，０００ｃｓｔ以下、２００，０００ｃｓｔ以下、１８０，０００ｃｓｔ以下、１７０，０００ｃｓｔ以下、又は１６５，０００ｃｓｔ以下とすることができる。

[0041] ある実施態様では、第１の不飽和オルガノポリシロキサン、なかでも他の不飽和オルガノポリシロキサンは、３０，０００Ｄａ～５００，０００Ｄａの平均分子量を有することができる。かかる平均分子量の下限値としては、３５，０００Ｄａ以上、４０，０００Ｄａ以上、５０，０００Ｄａ以上、６０，０００Ｄａ以上、７２，０００Ｄａ以上、８４，０００Ｄａ以上、９６，０００Ｄａ以上、又は１００，０００Ｄａ以上であることが好ましく、１４０，０００Ｄａ以上又は１５０，０００Ｄａ以上であることがより好ましい。平均分子量の上限値としては、２００，０００Ｄａ以下、１９０，０００Ｄａ以下、１８０，０００Ｄａ以下、又は１７０，０００Ｄａ以下であることが好ましく、１６０，０００Ｄａ以下であることがより好ましく、１５５，０００Ｄａ以下がさらに好ましい。本開示における平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）法により求めることができる。

[0042] 第１の不飽和オルガノポリシロキサンとして、例えば、上述したフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン、並びに他の不飽和オルガノポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも一種の不飽和オルガノポリシロキサンを使用することができる。

[0043] 第１の不飽和オルガノポリシロキサンとして使用可能な他の不飽和オルガ

ノポリシロキサンとしては、例えば、ビニル基を有するオルガノポリシロキサン、ビニル末端化されたオルガノポリシロキサン、及びビニル化された分岐鎖を有するオルガノポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも一種の不飽和オルガノポリシロキサンを使用することができる。

[0044] 他の不飽和オルガノポリシロキサンとして、具体的には、例えば、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端トリフルオロプロピルメチルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ジエチルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニルメチルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端ビニルメチルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、シラノール末端ビニルメチルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニルメチルシロキサンホモポリマー、ビニルＴ－構造ポリマー、ビニルＱ－構造ポリマー、モノビニル末端ポリジメチルシロキサン、ビニルメチルシロキサンターポリマー、及びビニルメトキシシランホモポリマーを挙げることができる。第１の不飽和オルガノポリシロキサンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。なかでも、ビニル末端ポリジメチルシロキサンが好ましく、ビニルジメチコン（ジビニルジメチコン）がより好ましい。本開示において「末端」とは、片末端及び両末端のいずれかを意図している。これらを区別する場合には、例えば、「ビニル片末端」、「ビニル両末端」と表記することができる。

[0045] 第１剤中における不飽和オルガノポリシロキサンの配合量としては、第１剤全体に対し、５．０質量％以上、１０質量％以上、２０質量％以上、２５質量％以上、３０質量％以上、３５質量％以上、又は４０質量％以上とすることができ、９０質量％以下、８５質量％以下、８０質量％以下、７５質量％以下、７０質量％以下、６５質量％以下、６０質量％以下、５５質量％以下、５０質量％以下、４５質量％以下、又は４０質量％以下とすることができる。

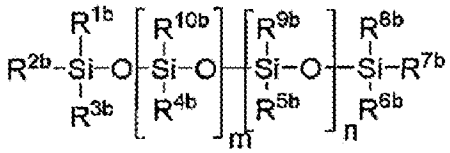
[0046] 第１剤が、不飽和オルガノポリシロキサンとして、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含むとき、フェニル基及びビニ

ル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンの配合量は、油溶性紫外線吸収剤との相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、不飽和オルガノポリシロキサンの全量に対し、４０質量％以上、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、又は９０質量％以上とすることができ、１００質量％以下又は１００質量％未満とすることができる。

[0047] （第１のヒドリド官能化ポリシロキサン）

第１のヒドリド官能化ポリシロキサンとしては特に制限はなく、ヒドリド官能化部を有するポリシロキサン、例えば、以下の式１の化合物を挙げることができる。第１のヒドリド官能化ポリシロキサンは単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる：

[化1]



…式１

[0048] 式１中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}は、それぞれ独立して、水素、C_{1-20}アルキル、C_{2-20}アルケニル、C_{5-10}アリール、ヒドロキシル、又はC_{1-20}アルコキシから選択され、ｍ及びｎは、それぞれ独立して、１０～６，０００の整数である。但し、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも１つは水素である。

[0049] いくつかの実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも１つは水素であり、残りはC_{1-20}アルキルである。

[0050] いくつかの実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも２つは水素である（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり２個のＳｉ－Ｈ単位）。

[0051] 他の実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、

R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも３つは水素（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり３個のＳｉ－Ｈ単位）である。

[0052] いくつかの実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも２つは水素（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり２個のＳｉ－Ｈ単位）であり、残りはC_{1-20}アルキルである。

[0053] 他の実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも３つは水素（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり３個のＳｉ－Ｈ単位）であり、残りはC_{1-20}アルキルである。

[0054] いくつかの実施態様において、R^{4b}、R^{5b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも２つは水素（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり２個のＳｉ－Ｈ単位）であり、残りはC_{1-20}アルキルである。

[0055] 他の実施態様において、R^{4b}、R^{5b}、R^{9b}及びR^{10b}の少なくとも３つは水素（例えば、官能化ヒドリドポリシロキサン分子当たり３個のＳｉ－Ｈ単位）であり、残りはC_{1-20}アルキルである。

[0056] いくつかの実施態様において、ｍ及びｎの合計は、１０～１，３００、１０～１，１００、１０～６００、１５～５００、１５～４００、２０～３００、２０～２００、２５～１００、２５～７５、３０～５０、又は４０～４５の整数である。

[0057] いくつかの実施態様において、第１のヒドリド官能化ポリシロキサンとして、非末端及び／又は末端で水素化されたオルガノポリシロキサンを挙げることができ、少なくとも２つのＳｉ－Ｈ単位を分子内に有する一種以上のオルガノポリシロキサンから構成され、好ましくは、平均して少なくとも２つのＳｉ－Ｈ単位を有し、かつ２５℃で２～１００，０００ｃｓｔの粘度を有する一種以上のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

[0058] ある実施態様では、Ｓｉ－Ｈ単位を有するオルガノポリシロキサンは、このようなＳｉ－Ｈ単位を、ポリマーの末端単位に、ポリマーの非末端モノマ

一単位に、又はこれらの組合せにおいて含んでもよい。なかでも、Ｓｉ－Ｈ単位は、ポリマーの非末端モノマー単位に含むことが好ましい。この場合の第１のヒドリド官能化ポリシロキサンは、アルキル末端化されていてもよい。例えば、式１中、R^{2b}及びR^{7b}の１つ又は両方が、C_{1-20}アルキルであってもよい。

[0059] 一実施態様において、式１中、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{6b}、R^{7b}及びR^{8b}の１つ、２つ、３つ、４つ、５つ又は６つが、C_{1-20}アルキルであってもよい。

[0060] 一実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}及びR^{10b}は、それぞれC_{1-20}アルキル、例えば、C_1アルキル（例えば、メチル）であり、R^{9b}は水素であってもよい。

[0061] 一実施態様において、R^{1b}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5b}、R^{6b}、R^{7b}、R^{8b}及びR^{9b}は、それぞれC_{1-20}アルキル、例えば、C_1アルキル（例えば、メチル）であり、R^{10b}は水素であってもよい。

[0062] ある実施態様では、オルガノポリシロキサン中のＳｉ－Ｈ含有モノマー単位は、平均して、１モノマー単位以上、２モノマー単位以上、５モノマー単位以上、１０モノマー単位以上、２０モノマー単位以上、４０モノマー単位以上、２００モノマー単位以上、４００モノマー単位以上、１，０００モノマー単位以上、又は２，０００モノマー単位以上離れていてもよい。

[0063] ある実施態様では、Ｓｉ－Ｈ単位を有するオルガノポリシロキサンのＳｉ－Ｈ含有量は、０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上、１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上、２．０ｍｍｏｌ／ｇ以上、３．０ｍｍｏｌ／ｇ以上、又は４．０ｍｍｏｌ／ｇ以上にすることができ、２０ｍｍｏｌ／ｇ以下、１０ｍｍｏｌ／ｇ以下、９．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、８．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、７．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、６．０ｍｍｏｌ／ｇ以下、又は５．０ｍｍｏｌ／ｇ以下にすることができる。オルガノポリシロキサン中のＳｉ－Ｈ単位の近似モル量は、オルガノポリシロキサンの平均分子量に基づいて計算することができる。

[0064] ある実施態様では、第１のヒドリド官能化ポリシロキサンは、２５℃で、２～５００，０００ｃｓｔの粘度を有することができる。かかる粘度の下限値としては、３ｃｓｔ以上、４ｃｓｔ以上、５ｃｓｔ以上、１０ｃｓｔ以上、１２ｃｓｔ以上、１５ｃｓｔ以上、２０ｃｓｔ以上、２５ｃｓｔ以上、又は３０ｃｓｔ以上であることが好ましく、４０ｃｓｔ以上であることがより好ましい。粘度の上限値としては、２００，０００ｃｓｔ以下、１００，０００ｃｓｔ以下、５０，０００ｃｓｔ以下、２０，０００ｃｓｔ以下、１０，０００ｃｓｔ以下、５，０００ｃｓｔ以下、２，０００ｃｓｔ以下、又は１，０００ｃｓｔ以下であることが好ましく、５００ｃｓｔ以下であることがより好ましい。ヒドリド官能化ポリシロキサンの粘度としては、２５℃で、４５～１００ｃｓｔ、又は４５～５０ｃｓｔの範囲が特に好ましい。

[0065] ある実施態様では、ヒドリド官能化ポリシロキサンは、４００～５００，０００Ｄａの平均分子量を有することができる。かかる平均分子量の下限値としては、５００Ｄａ以上、８００Ｄａ以上、９００Ｄａ以上、１，０００Ｄａ以上、１，２００Ｄａ以上、１，４００Ｄａ以上、１，６００Ｄａ以上、１，８００Ｄａ以上、２，０００Ｄａ以上、又は２，２００Ｄａ以上であることが好ましく、２，３００Ｄａ以上であることがより好ましい。平均分子量の上限値としては、２５０，０００Ｄａ以下、１４０，０００Ｄａ以下、１００，０００Ｄａ以下、７２，０００Ｄａ以下、６２，７００Ｄａ以下、６０，０００Ｄａ以下、５０，０００Ｄａ以下、４９，５００Ｄａ以下、３６，０００Ｄａ以下、２８，０００Ｄａ以下、２５，０００Ｄａ以下、２０，０００Ｄａ以下、１５，０００Ｄａ以下、１０，０００Ｄａ以下、５，０００Ｄａ以下、又は４，０００Ｄａ以下であることが好ましく、２，５００Ｄａ以下であることがより好ましい。

[0066] 第１のヒドリド官能化ポリシロキサンは、次のものに限定されないが、例えば、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、ヒドリド末端ポリフェニル－（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン、ヒドリド末端メチルヒドロシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端メチ

ルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリエチルヒドロシロキサン、トリエチルシロキサン、メチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンコポリマー、及びメチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンターポリマーからなる群から選択される少なくとも一種を採用することができる。なかでも、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサンが好ましく、ハイドロゲンジメチコンがより好ましい。

[0067] 第１剤中における第１のヒドリド官能化ポリシロキサンの配合量については特に制限はなく、例えば、第１剤全体に対し、１．０質量％以上、２．０質量％以上、３．０質量％以上、４．０質量％以上、又は４．５質量％以上とすることができ、５０質量％以下、４０質量％以下、３０質量％以下、２０質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、８．０質量％以下、又は５．０質量％以下とすることができる。

[0068] 〈第２剤〉

本開示の塗布型皮膜形成剤を構成する第２剤は、上述した第１剤中の架橋反応性成分を架橋させる触媒を含んでいる。本開示の第２剤は、上述したフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを同様に含んでもよい。

[0069] （触媒）

触媒としては特に制限はなく、例えば、皮膜を構成する架橋反応性成分である不飽和オルガノポリシロキサン及びヒドリド官能化ポリシロキサンに対し、物理的及び／又は化学的な架橋反応を引き起こし、促進し、又は開始させることが可能な任意の物質を挙げることができる。触媒は、プロセスの間又はプロセスの終了時に、恒久的な物理的及び／又は化学的変化を受けてもよいし、受けなくてもよい。

[0070] 触媒は、次のものに限定されないが、体温以下で架橋を開始させ及び／又は促進することができる金属触媒、例えば、第ＶＩＩＩ族の金属触媒、例えば、白金触媒、ロジウム触媒、パラジウム触媒、コバルト触媒、ニッケル触

媒、ルテニウム触媒、オスミウム触媒、及びイリジウム触媒、並びに第ＩＶＡ族の金属触媒、例えば、ゲルマニウム触媒及びスズ触媒を挙げることができる。なかでも、白金触媒、ロジウム触媒、又はスズ触媒が好ましい。触媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0071] 白金触媒としては、例えば、白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金オクタンアルデヒド／オクタノール錯体、及び他のＰｔ（０）触媒、例えば、カールシュテット触媒、白金－アルコール錯体、白金－アルコキシド錯体、白金－エーテル錯体、白金－アルデヒド錯体、白金－ケトン錯体、白金－ハロゲン錯体、白金－硫黄錯体、白金－窒素錯体、白金－リン錯体、白金－炭素二重結合錯体、白金炭素三重結合錯体、白金－イミド錯体、白金－アミド錯体、白金－エステル錯体、白金－リン酸エステル錯体、白金－チオールエステル錯体、白金孤立電子対錯体、白金－芳香族錯体、白金π－電子錯体、及びこれらの組合せが挙げられる。なかでも、白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金シクロビニルメチルシロキサン錯体、及び白金オクタンアルデヒド／オクタノール錯体からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

[0072] ロジウム触媒としては、例えば、三塩化トリス（ジブチルスルフィド）ロジウム及び三塩化ロジウム水和物が挙げられる。

[0073] スズ触媒としては、例えば、オクタン酸スズ（ＩＩ）、ネオデカン酸スズ（ＩＩ）、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、ジ－ｎ－ブチルビス（２，４－ペンタンジオネート）スズ、ジ－ｎ－ブチルブトキシクロロスズ、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズジネオデカノエート、ジメチルヒドロキシ（オレエート）スズ、及びオレイン酸スズ（ＩＩ）が挙げられる。

[0074] これらの触媒の中でも、白金触媒がより好ましく、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（「白金ジビニルジシロキサン」と称する場合もある。）が特に好ましい。

[0075] 第２剤中の触媒の配合量については、要する皮膜性能等に応じて適宜調整すればよく、特に制限はない。例えば、触媒の配合量としては、第２剤の全量に対し、０．００１質量％以上、０．００５質量％以上、又は０．０１０質量％以上とすることができ、５．０質量％以下、３．０質量％以下、１．０質量％以下、０．１０質量％以下、又は０．０５０質量％以下とすることができる。

[0076] 本開示の第２剤の剤型としては特に制限はなく、例えば、無水の形態である油相で構成された単相系、非乳化型の水中油型若しくは油中水型の二相系の形態、又は水中油型乳化組成物若しくは油中水型乳化組成物の形態で構成された二相系であってもよい。

[0077] これらの各剤型は、触媒と、任意に、後述するような、油分、乳化剤、及び水などの公知の材料とを用い、常法によって適宜調製することができる。なお、油分としては、シリコーン油を使用することができ、このシリコーン油として、上述した第１剤で使用され得る第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンを同様に使用してもよい。この場合、第１剤中の第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンと区別するために、第２剤中の不飽和オルガノポリシロキサン及びヒドリド官能化ポリシロキサンは、第２の不飽和オルガノポリシロキサン及び第２のヒドリド官能化ポリシロキサンと称することができる。

[0078] ある実施態様では、第２の不飽和オルガノポリシロキサン、なかでもフェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン以外の他の不飽和オルガノポリシロキサンは、２５℃で、５０～１６５，０００ｃｓｔの粘度を有することができる。かかる粘度の上限値としては、１５０，０００ｃｓｔ以下、１００，０００ｃｓｔ以下、８０，０００ｃｓｔ以下、５０，０００ｃｓｔ以下、３０，０００ｃｓｔ以下、又は１０，０００ｃｓｔ以下であることがより好ましく、５，０００ｃｓｔ以下、２，０００ｃｓｔ以下、又は１，０００ｃｓｔ以下であることが特に好ましく、５００ｃｓｔ以下で

あることが最も好ましい。かかる粘度の下限値としては、７０ｃｓｔ以上、１００ｃｓｔ以上、１３０ｃｓｔ以上、又は１５０ｃｓｔ以上であることが好ましい。

[0079] 〈油溶性紫外線吸収剤〉

本開示の塗布型皮膜形成剤は、少なくとも、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含んでいる。ここで、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンが、例えば、第１剤又は第２剤のいずれかのみに含まれている場合には、かかる不飽和オルガノポリシロキサンを含まない剤に対し、油溶性紫外線吸収剤を配合しなくてもよく或いは配合してもよい。また、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンが、第１剤及び第２剤の両方に含まれている場合には、油溶性紫外線吸収剤は、かかる第１剤及び第２剤のうちの少なくとも一方に含まれていればよい。したがって、本開示において、「フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含む」とは、油溶性紫外線吸収剤が、かかる第１剤及び第２剤のうちの少なくとも一方に含まれることを意図する。油溶性紫外線吸収剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。本開示において「油溶性」とは、紫外線吸収剤を配合する第１剤及び／又は第２剤中の油分に対して溶解する性能を意図する。

[0080] 油溶性紫外線吸収剤のなかでも、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンとの相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、ＩＯＢが０．１０以上の紫外線吸収剤が好ましい。かかる紫外線吸収剤のＩＯＢ値は、例えば、０．１０以上、０．１１以上、０．１２以上、又は０．１３以上とすることでき、また、０．５０以下、０．４５以下、又は０．４０以下とすることができる。ここで、ＩＯＢ値とは、Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ／Ｏｒｇａｎｉｃ Ｂａｌａｎｃｅ（無機性／有機性比）の略であって、無機性値の有機性値に対する比率を表す値であり、有機化合物の極性の度合いを示す

指標となるものである。ＩＯＢ値は、具体的には、ＩＯＢ値＝無機性値／有機性値として表される。「無機性値」、「有機性値」のそれぞれについては、例えば、分子中の炭素原子１個について「有機性値」が２０、水酸基１個について「無機性値」が１００といったように、各種原子又は官能基に応じた「無機性値」、「有機性値」が設定されており、有機化合物中の全ての原子及び官能基の「無機性値」、「有機性値」を積算することによって、当該有機化合物のＩＯＢ値を算出することができる（例えば、甲田善生著、「有機概念図－基礎と応用－」、ｐ．１１～１７、三共出版、１９８４年発行参照）。

[0081] ＩＯＢが０．１０以上の紫外線吸収剤としては、例えば、メトキシケイヒ酸エチルヘキシル、オクトクリレン、ポリシリコーン－１５、ｔ－ブチルメトキシジベンゾイルメタン、エチルヘキシルトリアゾン、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、オキシベンゾン－３、メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール、ホモサレート、サリチル酸エチルヘキシル（「サリチル酸オクチル」と称する場合もある。）、メトキシケイ皮酸クレジル、ドロメトリゾールトリシロキサン、及びフェニレンビス－ジフェニルトリアジン等の有機系の紫外線吸収剤を挙げることができる。なかでも、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンとの相溶性、及び紫外線防御性能等の観点から、オクトクリレン、ｔ－ブチルメトキシジベンゾイルメタン、ホモサレート、及びサリチル酸エチルヘキシルからなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

[0082] 油溶性紫外線吸収剤の配合量としては特に制限はなく、要する紫外線防御性能に応じて適宜配合することができる。油溶性紫外線吸収剤の配合量として、例えば、第１剤又は第２剤の全体に対し、１．０質量％以上、３．０質量％以上、５．０質量％以上、７．０質量％以上、１０質量％以上、１３質量％以上、１５質量％以上、１７質量％以上、又は２０質量％以上とすることができ、４０質量％以下、３７質量％以下、３５質量％以下、３３質量％

以下、３０質量％以下、又は２５質量％以下とすることができる。

[0083] 〈任意成分〉

本開示の塗布型皮膜形成剤は、第１剤及び／又は第２剤に対し、本開示の効果に悪影響を及ぼさない範囲で、各種成分を適宜配合することができる。これらの任意成分は、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤に対しても配合することができる。任意成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0084] 任意成分としては特に制限はないが、例えば、感触改質剤、粘着改質剤、展延性促進剤、希釈剤、接着改質剤、油分、乳化剤（界面活性剤）、無機粒子、有機粒子、水、ヒューメクタント、保存料、色材（例えば顔料、染料、色素）、パール剤、マット剤、ビーズ、布、ゴム材料（例えば、シリコーンゴム等からなるゴムシート）、水相又は油相を増粘させる成分（増粘剤）、保護コロイド剤、皮膚透過促進剤、光学改質剤、散乱剤、吸着剤、磁気材料、気体輸送改質剤、液体輸送改質剤、ｐＨ改質剤、増感改質剤、及び審美的改質剤を挙げることができる。

[0085] この他、例えば、保湿剤、皮膚保護剤、皮膚鎮静剤、皮膚美白剤、皮膚光沢剤、皮膚軟化剤、皮膚平滑化剤、皮膚漂白剤、皮膚角質除去剤、皮膚引き締め剤、美容剤、ビタミン、抗酸化剤、細胞シグナル伝達剤、細胞調節剤、細胞相互作用剤、皮膚日焼け剤、老化防止剤、しわ防止剤、スポットリデューサー、α－ヒドロキシ酸、β－ヒドロキシ酸、及びセラミドなどの化粧剤を挙げることができ；また、例えば、疼痛緩和剤、鎮痛薬、抗掻痒剤、抗座瘡剤（例えば、β－ヒドロキシ酸、サリチル酸、過酸化ベンゾイル）、抗炎症剤、抗ヒスタミン薬、コルチコステロイド、ＮＳＡＩＤ（非ステロイド性抗炎症薬）、防腐剤、抗生物質、抗細菌剤、抗真菌剤、抗ウイルス剤、抗アレルギー剤、抗刺激物質、虫除け剤、光線療法剤、血液凝固剤、抗新生物薬、免疫系増進剤、免疫系抑制剤、コールタール、アントラリン、フルオシノニド、メトトレキセート、シクロスポリン、ピメクロリムス、タクロリムス、アザチオプリン、フルオロウラシル、セラミド、反対刺激剤、及び皮膚冷

却化合物などの治療剤を挙げることができ；また、例えば、抗酸化剤、ビタミン、ビタミンD_3類似体、レチノイド、ミネラル、ミネラルオイル、ワセリン、脂肪酸、植物抽出物、ポリペプチド、抗体、タンパク質、糖、ヒューメクタント、及びエモリエント剤を挙げることができる。

[0086] ここで、任意成分のうちのいくつかの主要な材料について以下に詳細に記載する。

[0087]（油分）

油分としては、例えば、液体油脂、固体油脂、ロウ類、炭化水素油、エステル油、シリコーン油、及び、上述した油溶性紫外線吸収剤以外の極性油を挙げることができる。油分は、不揮発性油であってもよく、揮発性油であってもよい。油分は単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。ここで、「揮発性」とは、大気圧下、１０５℃で３時間放置したときの揮発分が５％超を呈するものを意図する。かかる揮発分としては、１０％以上、２０％以上、４０％以上、５０％以上、６０％以上、８０％以上、又は１００％と規定することもできる。あるいは、揮発性の指針として、１気圧（１０１．３２５ｋＰａ）下における沸点を使用することができる。この沸点は、２５０℃以下、２４０℃以下、又は２３０℃以下とすることができ、また、８０℃以上、１００℃以上、１２０℃以上、１５０℃以上、又は１６０℃以上とすることができる。また、本開示において「不揮発性」とは、１０５℃で３時間放置したときの揮発分が５％以下を呈するものを意図する。

[0088] 例えば、シリコーン油としては、上述した不飽和オルガノポリシロキサン及びヒドリド官能化ポリシロキサン以外のシリコーン油を使用することができる。このようなシリコーン油として、例えば、ジメチルポリシロキサン（ジメチコン）、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン等の鎖状シリコーン；ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン、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シリコーンなどを使用することができる。シリコーン油は、フェニル基及びビニル基を有する不飽和

オルガノポリシロキサンと相溶しやすいため、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む第１剤及び／又は第２剤に対して好適に配合することができる。

[0089] 油分（例えばシリコーン油）の配合量としては特に制限はなく、例えば、採用する剤型の種類、要する皮膜強度などに応じて適宜配合することができる。油分（例えばシリコーン油）の配合量として、例えば、第１剤又は第２剤の全体に対し、５．０質量％以上、７．０質量％以上、１０質量％以上、１５質量％以上、２０質量％以上、２３質量％以上、２５質量％以上、２７質量％以上、又は３０質量％以上とすることができ、６０質量％以下、５７質量％以下、５５質量％以下、５０質量％以下、４５質量％以下、４０質量％以下、３５質量％以下、３０質量％以下、２５質量％以下、又は２０質量％以下とすることができる。

[0090] （無機粒子）

本開示の塗布型皮膜形成剤における第１剤及び第２剤の少なくとも一方は、無機粒子を含み得る。なかでも、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンと油溶性紫外線吸収剤を含む第１剤及び／又は第２剤に対して無機粒子を配合すると、紫外線防御性能をより向上させることができる。無機粒子は単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0091] 紫外線防御性能をより向上させる観点から、無機粒子は、無機酸化物粒子であることが好ましい。無機粒子は、疎水化処理された粒子（疎水性無機粒子）のみ若しくは未処理粒子（例えば親水性無機粒子）のみを使用してもよく、又は疎水化処理された粒子（疎水性無機粒子）と未処理粒子（例えば親水性無機粒子）を併用してもよい。

[0092] 無機酸化物粒子を構成する無機酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、及び酸化ケイ素（例えば、フュームドシリカ及び無水シリカ）を挙げることができる。なかでも、紫外線防御性能をより向上させる観点から、酸化ケイ素、酸化チタン、及び酸化亜鉛からなる群から

選択される少なくとも一種が好ましく、酸化ケイ素がより好ましい。

[0093] 疎水化無機粒子（疎水性無機粒子）は、典型的には、表面処理剤で疎水化処理された無機粒子を使用することができる。疎水化処理としては特に制限はなく、例えば、シリル化処理、ジメチルシリル化処理、及びトリメチルシリル化処理からなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0094] 無機粒子（例えば無機酸化物粒子又は疎水化無機酸化物粒子）の配合量としては、紫外線防御性能をより向上させる観点から、例えば、第１剤又は第２剤の全体に対し、０．１質量％以上、０．５質量％以上、１．０質量％以上、２．０質量％以上、３．０質量％以上、４．０質量％以上、４．５質量％以上、又は５．０質量％以上とすることができ、２０質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、７．０質量％以下、又は５．０質量％以下とすることができる。

[0095]（乳化剤）

乳化剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両性、又は非イオン性の乳化剤を使用することができる。乳化剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。ここで、本開示における乳化剤とは、乳化機能（界面活性能）を有する剤を意図し、一般に界面活性剤と称する剤も包含することができる。

[0096] 具体的には、乳化剤として、例えば、炭化水素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、及び両親媒性粉末からなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0097] 炭化水素系界面活性剤としては、例えば、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ステリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、及びポリグリセリン脂肪酸エステルを挙げ

ることができる。

[0098] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シリコーン、及びアルキル共変性ポリエーテル変性シリコーンを挙げることができる。

[0099] 乳化剤の配合量としては特に制限はなく、例えば、乳化安定性等の観点から、第１剤又は第２剤の全量に対し、０．０１質量％以上、０．０５質量％以上、０．１質量％以上、又は０．２質量％以上とすることができる。乳化剤の配合量の上限値としては特に制限はなく、例えば、５．０質量％以下、４．０質量％以下、３．０質量％以下、２．０質量％以下、１．０質量％以下、又は０．５質量％以下とすることができる。

[0100] （水）

水としては特に制限はなく、例えば、化粧料又は医薬部外品において使用される水を使用することができる。例えば、イオン交換水、蒸留水、超純水、及び水道水を使用することができる。

[0101] 水の配合量としては特に制限はなく、例えば、採用する剤型の種類等に応じて適宜調整することができる。

[0102] 《塗布型皮膜形成剤の使用方法》

本開示の塗布型皮膜形成剤の使用方法としては特に制限はなく、例えば、以下のいずれかの工程を含み得る。なお、かかる方法によれば、例えば、顔などに対して化粧も施し得るため、該方法は、化粧方法と称することもできる。また、本開示の塗布型皮膜形成剤の使用方法には、人間を手術、治療又は診断する方法は包含しない：

第１剤を対象部位に適用して第１剤層を形成した後に、該第１剤層上に第２剤を適用し、皮膜を形成する、又は、

第２剤を対象部位に適用して第２剤層を形成した後に、該第２剤層上に第１剤を適用し、皮膜を形成する、又は

第１剤及び第２剤を混合して混合物を調製した後に、該混合物を対象部位に適用し、被膜を形成する。

[0103] むらの少ない均一な皮膜を得る観点から、かかる使用方法としては、第１

剤を対象部位に適用して第１剤層を形成した後に、この第１剤層上に第２剤を適用し、架橋させて皮膜を形成する方法が好ましい。ここで、第１剤、及び第２剤については、上述した材料を同様に使用することができる。

[0104] この方法は、１回で済ませてもよく、或いは、形成した皮膜に対して、かかる方法を複数回（例えば２回以上又は３回以上）実施してもよい。複数回実施する場合には、該方法は、例えば、以下のいずれかの操作を含み得る：

形成した皮膜に対して第１剤を適用して第１剤層を形成した後に、該第１剤層上に第２剤を適用し、皮膜をさらに形成する操作、又は、

形成した皮膜に対して第２剤を適用して第２剤層を形成した後に、該第２剤層上に第１剤を適用し、皮膜をさらに形成する操作、又は

第１剤及び第２剤を混合して混合物を調製した後に、形成した皮膜に対して混合物を適用し、皮膜をさらに形成する操作。

[0105] いくつかの実施態様では、第１剤、第２剤、又は第１剤及び第２剤を含む混合物を対象部位に適用する前に、化粧料を対象部位に適用してもよく；第１剤を対象部位に適用して第１剤層を形成し、該第１剤層上に化粧料を適用した後に、該化粧料を覆うように前記第２剤を適用してもよく；第２剤を対象部位に適用して第２剤層を形成し、該第２剤層上に化粧料を適用した後に、該化粧料を覆うように第１剤を適用してもよく；又は、皮膜を形成した後に、該皮膜に化粧料を適用してもよい。

[0106] 化粧料としては特に制限はなく、例えば、美容液、化粧水、乳液等のスキンケア化粧料、サンスクリーン化粧料（日焼け止め化粧料）、下地用化粧料、若しくはファンデーション、グロス、口紅、アイシャドー、マニキュア等のメイクアップ化粧料、又はこれらの化粧料の機能を２つ以上複合した化粧料を使用することができる。

[0107] また、いくつかの実施態様において、本開示の塗布型皮膜形成剤の使用方法は、美容方法として利用することもできる。例えば、乾燥にさらされた皮膚は、知らず知らずのうちに水分が奪われ、肌表面の角質層の水分量が保てない状態になる場合がある。肌の水分が足りなくなると、肌自らがつくりだ

す保湿成分（天然保湿因子：Natural Moisturizing Factor（NMF））がうまくつくりだせなくなる。その結果、肌表面におけるバリア機能及び保湿機能が低下し、肌はダメージを受けやすくなるため、うるおいを失って肌あれ等を引き起こすと考えられている。

[0108] 一方、例えば皮膚に対して本開示の塗布型皮膜形成剤による皮膜を適用すると、肌に対して有害な紫外線を防御することができるとともに、皮膜によるオクルージョン効果（肌から水分が抜けることを防ぐ効果）によって皮膚を良好に保湿することができる。その結果、例えば、肌自らがつくりだす保湿成分の生成機能が改善されるとともに、角質層におけるターンオーバーの不調も改善されるため肌あれ等のトラブルが生じがたくなり、美容効果を高めることができる。なお、「美容方法」とは、本開示の塗布型皮膜形成剤を対象部位に適用して皮膜を形成し、対象部位（例えば皮膚）の状態を美しく整えることを意味し、人間を手術、治療又は診断する方法とは相違する。

[0109] 対象部位、化粧料適用層、又は第１剤層若しくは第２剤層に対し、第１剤又は第２剤を適用する方法としては特に制限はなく、例えば、指などで塗り広げる手段、スプレー塗布、転写などを採用することができる。

[0110] また、例えば、第１剤及び／又は第２剤が水と油に分離しているときは、第１剤と第２剤との架橋反応性、及び皮膜内における油溶性紫外線吸収剤の分散性等の観点から、これらの剤を振とうして強制的に二相系（水中油型又は油中水型）にすることが好ましい。

[0111] 〈対象部位〉

本開示の塗布型皮膜形成剤は、体のあらゆる部分、例えば皮膚の表面に対して適用することができる。本開示の塗布型皮膜形成剤は、例えば、頭（例えば頭皮など）、顔（例えば唇、目元、鼻、頬、額など）、首、耳、手、腕、脚、足、胸、腹、背中、臀部、爪、体毛（例えば髪の毛、まつ毛、眉毛、髭など）等に対して適宜適用することができる。

[0112] 《塗布型皮膜形成剤を備えるキット》

本開示の塗布型皮膜形成剤は、かかる形成剤を構成する上述した第１剤及

び第２剤を有するキットとして提供することができる。キットは、第１剤及び第２剤以外に、例えば、第１剤などを対象部位へ塗布しやすくするための部材、上述した各種化粧料などの任意の部材を有していてもよく、或いは、任意の部材と組み合わせて用いてもよい。

[0113] 任意の部材としては、例えば、使用説明書、へら状のアプリケータ、刷毛、綿棒、カッター、ハサミ、上述した各種化粧料、形成した皮膜を対象部位から除去するためのリムーバー、鏡等を挙げることができる。ここで、「使用説明書」とは、キット内に書類の形態で添付されている一般的な使用説明書以外に、例えば、キットを収容する包装容器、又は第１剤等を注入するチューブ等の包装容器に対して使用説明文が印字された状態のものも包含することができる。

[0114] ある実施態様では、キットは、第１剤及び第２剤の接触を防止するために、例えば、これらの剤が、別々の容器に内包されていてもよく、又は２つ以上の区画を有する容器の各区画内に別々に内包されていてもよい。また、これらの内包されている剤は、１度に１つずつ適用されるように構成されてもよく、又は使用前若しくは使用時に一緒に混合されるように構成されてもよい。

[0115] ある実施態様では、キットは、形成した皮膜を対象部位から除去するためのリムーバーと組み合わせて使用することができる。ここで「組み合わせて使用する」とは、キットとリムーバーを一体として使用すること、すなわち、キット内にリムーバーを内包させること、又は、キットとリムーバーを別体として使用することを含む。例えば、個人に最適な塗布型皮膜形成剤とリムーバーを提供できることから、塗布型皮膜形成剤を備えるキットと、リムーバーとは別体として組み合わせて使用することが好ましい。

[0116] 〈リムーバー〉

本開示の塗布型皮膜形成剤によって対象部位に形成された皮膜は、以下に示す特定のリムーバーを用いると、対象部位から好適に除去することができる。本開示の特定のリムーバーを用いた場合には、皮膜の強度を低下させる

ことがないため、皮膜を破ることなく対象部位から一度に剥がすことができる。従来の日焼け止め化粧料は、例えば皮膚に適用した化粧料を皮膚から除去する場合には、洗浄料などを用いて洗い流す作業などが必要であった。一方、本開示の塗布型皮膜形成剤による皮膜は、このような作業を要せずに、より簡易に紫外線防御性能を呈する皮膜を対象部位（例えば皮膚）から剥がすことができる。

[0117] いくつかの実施形態において、本開示の塗布型皮膜形成剤によって形成された皮膜の除去に使用される好適なリムーバーは、重量平均分子量が３００以上８００以下の炭化水素油、及び重量平均分子量が２６０以上４００以下である極性油からなる群から選択される少なくとも一種を含む。皮膜を好適に除去する観点から、かかる炭化水素油と極性油は併用することが好ましい。

[0118] （炭化水素油）

炭化水素油の重量平均分子量は、皮膜を好適に除去する観点から、３２０以上、又は３５０以上であることが好ましく、３８０以上であることがより好ましく、また、７５０以下又は７００以下であることが好ましく、６９０以下であることがより好ましい。炭化水素油は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0119] 炭化水素油の種類としては特に制限はなく、例えば、流動パラフィン（ミネラルオイル）、オレフィンオリゴマー及びその水素添加物（例えば水添ポリデセン）、並びにスクワランを挙げることができる。

[0120] 炭化水素油の配合量としては特に制限はなく、例えば、皮膜を好適に除去する観点から、リムーバーを構成する組成物の全量に対し、１．０質量％以上、５．０質量％以上、１０質量％以上、２０質量％以上、又は３０質量％以上とすることができる。配合量の上限値としては特に制限はなく、例えば、１００質量％以下、１００質量％未満、８０質量％以下、７０質量％以下、６０質量％以下、又は５０質量％以下とすることができる。

[0121] （極性油）

極性油の重量平均分子量は、皮膜を好適に除去する観点から、２６５以上又は２７０以上であることが好ましく、また、３９０以下、３８０以下、又は３７０以下あることが好ましい。極性油のＩＯＢ値は、皮膜を好適に除去する観点から、０．１２以上又は０．１３以上であることが好ましく、また、１．４８以下、１．４７以下、又は１．４６以下であることが好ましい。極性油は、単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0122] 極性油の種類としては特に制限はなく、例えば、エステル油を挙げることができる。その具体例としては、ミリスチン酸イソプロピル（ＩＯＢ値＝０．１８）、エチルヘキサン酸エチルヘキシル（ＩＯＢ値＝０．２０）、安息香酸アルキル（Ｃ１２－１５）（ＩＯＢ値＝０．１８）、コハク酸ジエチルヘキシル（ＩＯＢ値＝０．３２）、ジヘプタン酸ネオペンチルグリコール（ＩＯＢ値＝０．３３）、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル（ＩＯＢ値＝０．２８）、及びジピバリン酸ＰＰＧ－３（ＩＯＢ値＝１．４６）、パルミチン酸オクチル（ＩＯＢ値＝０．１３）を挙げることができる。

[0123] 極性油の配合量としては特に制限はなく、例えば、皮膜を好適に除去する観点から、リムーバーを構成する組成物の全量に対し、１．０質量％以上、５．０質量％以上、１０質量％以上、１５質量％以上、又は２０質量％以上とすることができる。配合量の上限値としては特に制限はなく、例えば、１００質量％以下、１００質量％未満、８０質量％以下、７０質量％以下、６０質量％以下、又は５０質量％以下とすることができる。

[0124]（任意成分）

本開示のリムーバーは、皮膜の除去効果に悪影響を及ぼさない範囲で、各種成分を適宜配合することができる。各種成分としては、例えば、界面活性剤（乳化剤）、保湿剤、増粘剤、水溶性高分子、油溶性高分子、皮膜形成剤、高級脂肪酸、金属イオン封鎖剤、低級アルコール、高級アルコール、多価アルコール、変性アルコール、各種抽出液、糖、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、キレート剤、紫外線吸収剤、ｐＨ調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン、医薬品、医薬部外品、化粧品等に適用可能な水溶性薬剤、緩衝剤

、退色防止剤、酸化防止剤、防腐剤、分散剤、噴射剤、充填剤、顔料、染料、色素、香料、水、上記以外の他の油分を挙げることができる。任意成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用することができる。

[0125] 本開示のリムーバーは、上記の炭化水素油及び極性油以外の他の油分を含み得る。しかしながら、シリコーン油は、皮膜の強度を低下させるおそれがあり、その結果、皮膜の除去性能を低下させるおそれがある。したがって、シリコーン油の配合量としては、皮膜を好適に除去する観点から、リムーバーを構成する組成物の全量に対し、１０質量％以下、５．０質量％以下、１．０質量％以下、０．５質量％以下、又は０．１質量％以下とすることが好ましく、また、シリコーン油はリムーバーを構成する組成物に含まれないことがより好ましい。

[0126] 〈リムーバーの使用方法〉

リムーバーの使用方法としては特に制限はない。一般的には、リムーバーは、対象部位に形成した皮膜の一部又は全体に塗布し、任意にこするなどして使用することができる。そして、対象部位から剥がれた皮膜を指などで引っ張ることによって皮膜を除去することができる。

[0127] 《皮膜》

〈厚さ〉

上述した本開示の塗布型皮膜形成剤を用いて形成した皮膜の厚さとしては特に制限はなく、例えば、紫外線防御性能、通気性、不可視性、対象部位（例えば皮膚）に対する閉塞性、審美性等を考慮して適宜調整することができる。皮膜の厚さとしては、例えば、０．５μｍ以上、１μｍ以上、１０μｍ以上、３０μｍ以上、又は４０μｍ以上にすることができる。厚さの上限値については特に制限はないが、例えば、１５０μｍ以下、１００μｍ以下、９０μｍ以下、８０μｍ以下、７０μｍ以下、６０μｍ以下、又は５０μｍ以下にすることができる。ここで、厚さは、高精度デジマチックマイクロメータ（ＭＤＨ－２５ＭＢ、株式会社ミツトヨ製）を使用し、皮膜の任意の部分の厚さを５回測定して算出した平均値として定義することができる。

[0128] 〈紫外線防御性能〉

上述した本開示の塗布型皮膜形成剤を用いて形成した皮膜は、優れた紫外線防御性能（紫外線吸収能）を呈することができる。かかる性能は、後述する吸光度積算値を用いて算出される紫外線防御性能の向上率によって評価することができる。本開示の皮膜は、１３０％超、１３５％以上、１４０％以上、１４３％以上、１４５％以上、１４７％以上、又は１５０％以上の向上率を呈することができる。かかる向上率の上限値としては、例えば、２５０％以下、２３０％以下、又は２００％以下を達成することができる。

実施例

[0129] 以下に実施例を挙げて、本発明についてさらに詳しく説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、配合量は質量％で示す。また、実施例に記載される評価方法は、実施例に記載される形成剤及び該形成剤によって形成された皮膜に限らず、上述した形成剤及び該形成剤によって形成された皮膜に対しても同様に採用することができる。

[0130] 《評価試験》

下記の製造方法により得た各試験サンプルを用いて以下に示す各試験を実施し、その結果を表２に示す。

[0131] 〈皮膜形成性試験〉

手の甲に試験サンプルの第１剤及び第２剤を順に塗布し、５分後に、塗布した部位を指で触り、指で触っても剥がれないような皮膜が形成されているかを確認した。表には、このような皮膜が形成されている場合を「合格」、このような皮膜が形成されていない場合を「不合格」と表記した。

[0132] 〈紫外線防御試験〉

測定プレート（Ｓプレート）（５×５ｃｍのＶ溝ＰＭＭＡ板、ＳＰＦＭＡＳＴＥＲ－ＰＡ０１）に、試験サンプルの第１剤を１ｍｇ／ｃｍ^{2}の量で滴下し、略均一に指で塗り広げて第１剤層を形成した後、この第１剤層上に試験サンプルの第２剤を１ｍｇ／ｃｍ^{2}の量で滴下し、略均一に指で塗り広げて皮

膜を形成した。形成した皮膜の吸光度を、株式会社日立製作所製のＵ－３５００型自記録分光光度計を用いて測定した。ここで、無塗布のプレートをコントロールとした。吸光度（Ａｂｓ）を以下の式２により算出し、２８０ｎｍ～４００ｎｍにおける測定値を積算し、吸光度積算値を求めた：

Ａｂｓ＝－ｌｏｇ（Ｔ／Ｔｏ）　　…式２

Ｔ：サンプルの透過率、Ｔｏ：無塗布のプレートの透過率

[0133] 求めたサンプルの吸光度積算値から、対照試料を基準とする紫外線防御性能の向上率を以下の式３により算出した。なお、向上率は、数値が高いほど、紫外線防御性能に優れると言える。また、対照試料としては、比較例４のサンプルを採用した。比較例１のサンプルは紫外線吸収剤を含んでおらず、比較例２及び３のサンプルは皮膜を形成できなかったため、紫外線防御試験を実施しなかった：

紫外線防御性能の向上率（％）＝［サンプルの吸光度積算値］／［対照試料の吸光度積算値］×１００　　…式３

[0134] 《試験例》

本試験例における各試験サンプルを、以下の方法にしたがって調製した。本試験例では、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンが及ぼす油溶性紫外線吸収剤の影響について検討した。その結果を表２に示す。なお、表２中の「Ｍｗ」は、重量平均分子量を意図し、「フェニル基のモル数／ビニル基のモル数」は、フェニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンにおけるビニル基のモル数に対するフェニル基のモル数を意図する。

[0135] 〈比較例１〉

（第１剤）

第１の不飽和オルガノポリシロキサンとして粘度が１６５，０００ｃｓｔのビニルジメチコン２４．３質量部、第１のヒドリド官能化ポリシロキサンとしてハイドロゲンジメチコン４．７質量部、及び揮発性ジメチコン７１．０質量部を均一に混合して第１剤を調製した。

[0136] （第２剤）

表１の処方成分を均一に混合して第２剤を調製した。

[0137] [表1]

表１

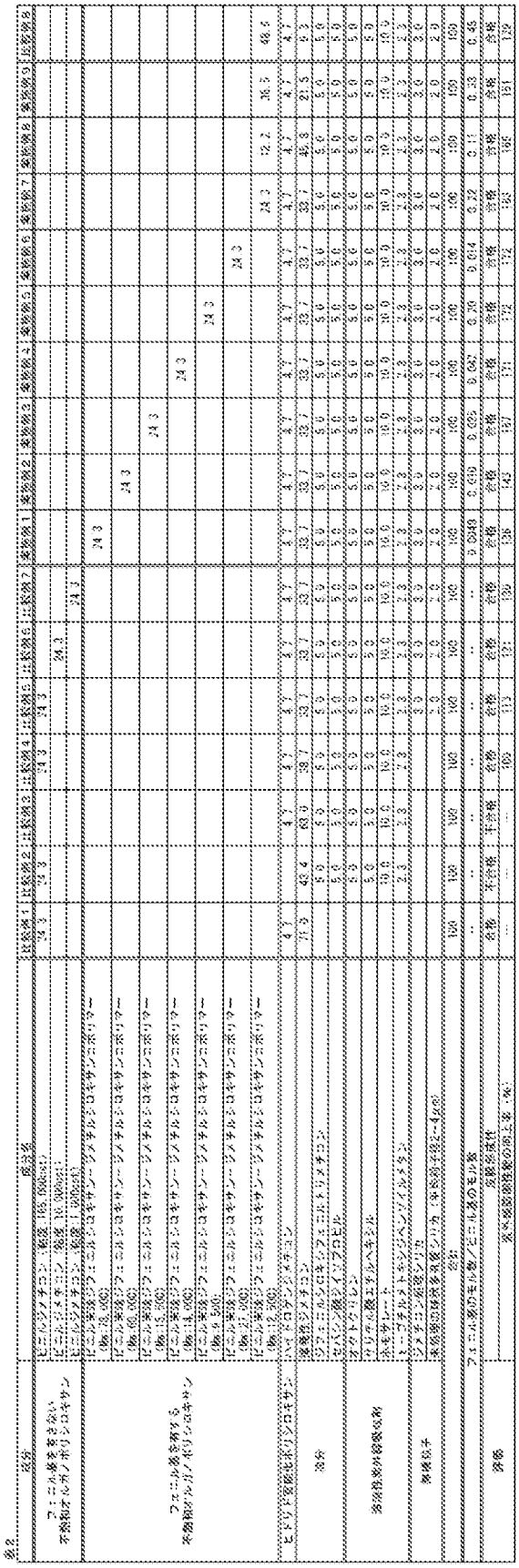
塗布型皮膜形成剤：第２剤	
エタノール	残部
ジプロピレングリコール	1.0
ラウリルＰＥＧ－９ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	0.1
ｔ－ブチルメトキシジベンゾイルメタン	2.5
ホモサレート	10.0
サリチル酸エチルヘキシル	5.0
オクトクリレン	5.0
ポリアミド－８	0.5
ヒドロキシステアリン酸	1.0
シリル化シリカ	2.5
安息香酸アルキル（Ｃ１２－１５）	3.0
セバシン酸ジイソプロピル	10.0
トリエチルヘキサノイン	5.0
テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル	5.0
ジピバリン酸ＰＰＧ－３	5.0
揮発性ジメチコン	10.0
カプリリルメチコン	3.0
ＰＰＧ－１７	1.0
ポリヒドロキシステアリン酸	1.0
白金ジビニルジシロキサン及びビニルジメチコンの混合物	1.0
ビニルジメチコン（粘度：200cst）	10.0
合計	100

[0138] 〈実施例１～９及び比較例２～８〉

第１剤における各成分及びその配合量を表２に記載されるものに変更したこと以外は、比較例１と同様にして第１剤を調製した。第２剤は比較例１と同一のものを使用した。

[0139]

[表2]



[0140] 〈結果〉

表２の結果から明らかなように、例えば、フェニル基を有さない不飽和オルガノポリシロキサンを用いた構成の比較例５～７、及びフェニル基を特定の割合で含まない不飽和オルガノポリシロキサンを用いた構成の比較例８に比べ、フェニル基を特定の割合で含む不飽和オルガノポリシロキサンを用いた構成の実施例１～９の方が、紫外線防御性能が向上することが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 皮膜を構成する架橋反応性成分を含む第１剤、及び前記架橋反応性成分を架橋させる触媒を含む第２剤を含む、塗布型皮膜形成剤であって、

前記第１剤及び／又は前記第２剤が、フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含み、かつ、前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、油溶性紫外線吸収剤を含み、

前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、前記ビニル基のモル数に対する前記フェニル基のモル数が、０．４０以下である、

塗布型皮膜形成剤。

[請求項2] 前記第１剤が、第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び第１のヒドリド官能化ポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも一種を含み、

前記第１剤が、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサンのみを含む場合には、前記第２剤は、前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンを含み、

前記第１剤が、前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのうち、前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサンのみを含む場合には、前記第２剤は、前記第２の不飽和オルガノポリシロキサンを含み、

前記第１の不飽和オルガノポリシロキサン及び前記第２の不飽和オルガノポリシロキサンのうちの少なくとも一方が、前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む、請求項１に記載の形成剤。

[請求項3] 前記油溶性紫外線吸収剤が、ＩＯＢが０．１０以上の紫外線吸収剤

を含む、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項4] 前記第１剤が、前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサン及び前記油溶性紫外線吸収剤を含む、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項5] 前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンは、前記ビニル基のモル数に対する前記フェニル基のモル数が、０．００４０以上である、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項6] 前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンの重量平均分子量が、１００，０００以下である、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項7] 前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、シリコーン油を含む、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項8] 前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンを含む前記第１剤及び／又は前記第２剤が、無機粒子を含む、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項9] 前記フェニル基及びビニル基を有する不飽和オルガノポリシロキサンが、ビニル末端ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、及びビニルフェニルメチル末端ビニルフェニルシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマーからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項10] 前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサン及び前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンが、非末端及び／又は末端で水素化されたオルガノポリシロキサンである、請求項２に記載の形成剤。

[請求項11] 前記第１のヒドリド官能化ポリシロキサン及び前記第２のヒドリド官能化ポリシロキサンが、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、ヒドリド末端ポリフェニル－（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン、

ヒドリド末端メチルヒドロシロキサン－フェニルメチルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端メチルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサンコポリマー、ポリメチルヒドロシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリエチルヒドロシロキサン、トリエチルシロキサン、メチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンコポリマー、及びメチルヒドロシロキサン－フェニルオクチルメチルシロキサンターポリマーからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１０に記載の形成剤。

[請求項12] 前記触媒が、白金触媒、ロジウム触媒、及びスズ触媒からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１又は２に記載の形成剤。

[請求項13] 前記触媒が、白金触媒であり、かつ、該白金触媒が、白金カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金シクロビニルメチルシロキサン錯体、及び白金オクタンアルデヒド／オクタノール錯体からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１２に記載の形成剤。

[請求項14] 請求項１又は２に記載の形成剤における前記第１剤及び前記第２剤が、別々の容器に内包されている、又は２つ以上の区画を有する容器の各区画内に別々に内包されている、キット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 8/895(2006.01)i; ***A61Q 17/04***(2006.01)i; ***C09D 183/04***(2006.01)i
FI: A61K8/895; A61Q17/04; C09D183/04

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)

A61K8/895; A61Q17/04; C09D183/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	US 2017/0189317 A1 (L'OREAL) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, paragraphs [0007], [0030], [0041], [0095]-[0097], examples	1-14
Y	JP 2015-532659 A (DOW CORNING CORPORATION) 12 November 2015 (2015-11-12) claims, paragraphs [0014]-[0015], [0020]-[0022], [0025], [0029], [0052]-[0054], [0077]-[0080], examples	1-14
Y	JP 2019-85388 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 June 2019 (2019-06-06) claims, paragraphs [0077]-[0078], [0086], [0093], [0095], examples	1-14
A	WO 2022/215531 A1 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13) entire text	1-14

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
10 December 2024	**17 December 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039102

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2017/0189317 A1	06 July 2017	WO 2017/117438 A1	
JP 2015-532659 A	12 November 2015	WO 2014/019841 A1 claims, paragraphs [0014]-[0015], [0020]-[0022], [0025], [0029], [0052]-[0054], [0077]-[0080], examples US 2015/0190516 A1 US 2018/0369390 A1 CN 104395377 A	
JP 2019-85388 A	06 June 2019	US 2018/0265642 A1 claims, paragraphs [0089]-[0090], [0101], [0110], [0113]-[0114], examples EP 3375493 A1 CN 108623809 A KR 10-2018-0106955 A	
WO 2022/215531 A1	13 October 2022	US 2024/0156692 A1 entire text CN 116940336 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039102

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K 8/895(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i
FI: A61K8/895; A61Q17/04; C09D183/04

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））

A61K8/895; A61Q17/04; C09D183/04

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
Y	US 2017/0189317 A1 (L'OREAL) 06.07.2017 (2017-07-06) Claims, [0007], [0030], [0041], [0095]-[0097], EXAMPLES	1-14
Y	JP 2015-532659 A (ダウ　コーニング　コーポレーション) 12.11.2015 (2015-11-12) 特許請求の範囲、［００１４］～［００１５］、［００２０］～［００２２］、［００２５］、［００２９］、［００５２］～［００５４］、［００７７］～［００８０］、実施例	1-14
Y	JP 2019-85388 A (信越化学工業株式会社) 06.06.2019 (2019-06-06) 特許請求の範囲、［００７７］～［００７８］、［００８６］、［００９３］、［００９５］、実施例	1-14
A	WO 2022/215531 A1 (株式会社　資生堂) 13.10.2022 (2022-10-13) 全文	1-14

☐ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"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
10.12.2024	17.12.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　太一 4Z 7881

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/039102

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2017/0189317 A1	06.07.2017	WO 2017/117438 A1	
JP 2015-532659 A	12.11.2015	WO 2014/019841 A1 CLAIMS, [0014]-[0015], [0020]-[0022], [0025], [0029], [0052]-[0054], [0077]-[0080], Examples US 2015/0190516 A1 US 2018/0369390 A1 CN 104395377 A	
JP 2019-85388 A	06.06.2019	US 2018/0265642 A1 Claims, [0089]-[0090], [0101], [0110], [0113]-[0114], EXAMPLES EP 3375493 A1 CN 108623809 A KR 10-2018-0106955 A	
WO 2022/215531 A1	13.10.2022	US 2024/0156692 A1 全文 CN 116940336 A	