

(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
2013年9月6日(06.09.2013)

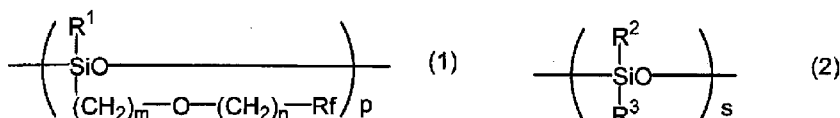


(10) 国際公開番号
WO 2013/129330 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/897 (2006.01) A61K 8/898 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61Q 1/00 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054799
 - (22) 国際出願日: 2013年2月25日(25.02.2013)
 - (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 2012-041704 2012年2月28日(28.02.2012) JP
 - (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 鈴木 博久 (SUZUKI, Hirohisa); 〒1318501 東京都墨田区文花2丁目1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 松井 芳明 (MATSUI, Yoshiaki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 神館 隆史 (KODATE, Takashi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル 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, 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, PA, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COSMETIC

(54) 発明の名称: 化粧品



(57) Abstract: A cosmetic including the following ingredients (A), (B), (C), and (D): (A) 0.01-50 mass% of a fluorine-modified silicone having a polysiloxane unit represented by general formulas (1) and (2) (therein, Rf is a C6 perfluoroalkyl group, R¹, R², and R³ are a C1-6 hydrocarbon group, m is 2-6, n is 1-6, p is 3-50, s is 1-5, and the ratio of p and s is 0.66 ≤ p / (p+s) ≤ 0.9); (B) 0.01-40 mass% of a powder that has been surface treated with tridecafluorooctyltriethoxysilane; (C) 0.01-20 mass% of a particulate zinc oxide with a specific surface area of 10-100m²/g, excluding ingredient (B); (D) 0.01-10 mass% of a specific poly (N-acyl-alkyleneimine)-modified organopolysiloxane. The mass ratio (A) / (D) of ingredients (A) and (D) is 0.1-100.

(57) 要約: 次の成分 (A)、(B)、(C) 及び (D): (A) 下記一般式 (1) 及び (2) (Rf は炭素数 6 のパーフルオロアルキル基、R¹、R² 及び R³ は、炭素数 1~6 の炭化水素基、m は 2~6、n は 1~6、p は 3~50、s は 1~5、p 及び s の割合が、0.66 ≤ p / (p+s) ≤ 0.9) で表されるポリシロキサン単位を有するフッ素変性シリコーン 0.01~50 質量%、(B) トリデカフルオロオクタフルオロオキソトリエトキシシランで表面処理した粉末 0.01~40 質量%、(C) 成分 (B) を除く、比表面積 10~100m²/g の微粒子酸化亜鉛 0.01~20 質量%、(D) 特定のポリ (N-アシルアルキレンイミン) 変性オルガノポリシロキサン 0.01~10 質量% を含有し、成分 (A) 及び (D) の質量割合 (A) / (D) が、0.1~100 である化粧品。

WO 2013/129330 A1

明 細 書

発明の名称：化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、化粧品に関する。

背景技術

[0002] 化粧品に通常の粉体のみを配合した場合、肌上で発生した汗、及び皮脂等により、粉体は著しく濡れて鏡面化してしまい、塗布直後の仕上がりを維持することが困難である。このため、化粧持ちが良く、化粧くずれを防止する目的で、種々の撥水・撥油性の化合物を含有する化粧品が検討されている。

例えば、特許文献1には、特定のフッ素変性シリコン誘導体を含有する化粧品が記載され、特許文献2には、フッ素変性シリコンと微粒子酸化亜鉛を含有する化粧品が記載されている。

これらの化粧品は、化粧くずれの防止及び化粧持続性に優れることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平6-184312号公報

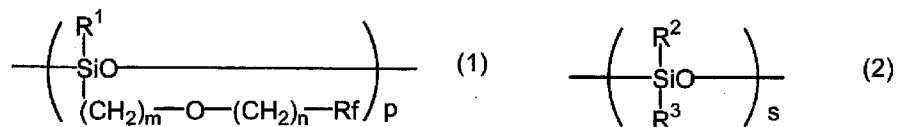
特許文献2：特開平7-277914号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、次の成分(A)、(B)、(C)及び(D)：

(A) 下記一般式(1)及び(2)

[0005] [化1]



[0006] (式中、Rfは炭素数6の直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキル基を示し、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の炭

化水素基を示し、 m は2～6の数を示し、 n は1～6の数を示し、 p は3～50の数を示し、 s は1～5の数を示し、 p 及び s の割合が、 $0.66 \leq p / (p + s) \leq 0.9$ である)

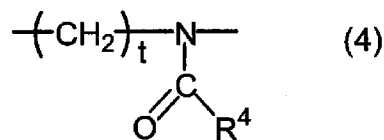
で表されるポリシロキサン単位を有するフッ素変性シリコーン 0.01～50質量%、

(B) トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理した粉体 0.01～40質量%、

(C) 成分(B)を除く、比表面積10～100 m²/gの微粒子酸化亜鉛 0.01～20質量%、

(D) 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(4)；

[0007] [化2]



[0008] (式中、 R^4 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 t は2又は3を示す)

で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、

ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの数平均分子量が500～4000であり、

主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント(a)と、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント(b)との質量比(a/b)が80/20～95/5であり、

隣接するポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が10000～40000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量

が50000～150000であるオルガノポリシロキサン 0.01～10質量%

を含有し、成分(A)及び(D)の質量割合(A)/(D)が、0.1～100である化粧品に関する。

発明の詳細な説明

[0009] 本発明者は、肌に塗布した後、シミやソバカス等の色ムラのカバー力が劣り、肌がくすみ、毛穴が目立ち、肌のキメが整って見えないという課題を見出した。さらに、フッ素化合物は表面自由エネルギーが低いため、化粧料の肌への密着性やつきが悪いという課題も見出した。

本発明は、肌のくすみを改善し、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせることができ、肌への密着性やつきが良好な化粧品に関する。

[0010] 本発明者は、特定のフッ素変性シリコーン、フッ素化合物処理粉体、微粒子酸化亜鉛及び特定のポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性オルガノポリシロキサンを組み合わせると用いれば、上記課題を解決した化粧品が得られることを見出した。

[0011] 本発明の化粧品は、肌にくすみのない仕上がりを実現し、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせることができ、肌への密着性や肌へのつきに優れた化粧品を得ることができる。

[0012] 本発明で用いる成分(A)のフッ素変性シリコーンは、前記一般式(1)及び(2)で表されるポリシロキサン単位を有するものである。

式中、R¹、R²及びR³で示される炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基等の分岐鎖アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル等の環状アルキル基などが挙げられる。

[0013] また、mは2～6の数を示し、好ましくは2～5、より好ましくは3である。nは1～6の数を示し、好ましくは1～4、より好ましくは2である。

pは3～50の数を示し、好ましくは3～10、より好ましくは3～6で

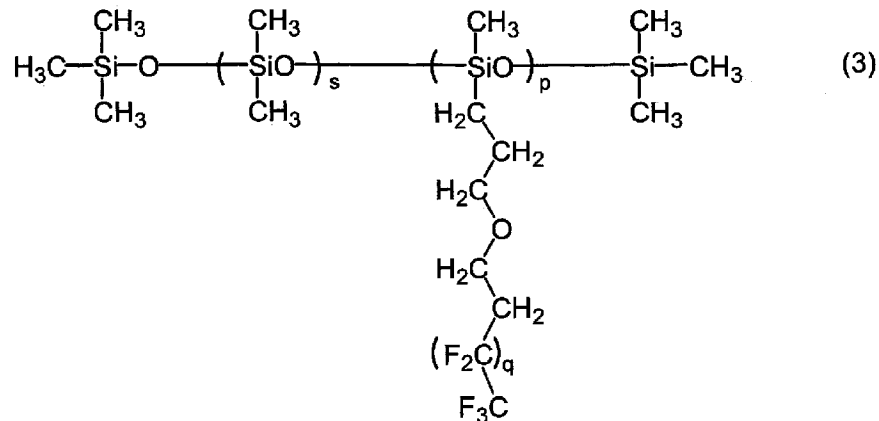
ある。sは1～5の数を示し、好ましくは1～3、より好ましくは1である。

[0014] また、p及びsの割合、すなわち、一般式(1)で表されるポリシロキサン単位pの、一般式(1)及び(2)で表されるポリシロキサン単位の合計p+sに対する変性率は、優れたカバー力で、肌のくすみを改善し、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせることができ、肌への密着性を得る点から、 $0.66 \leq p / (p + s) \leq 0.9$ であり、 $0.75 \leq p / (p + s) \leq 0.83$ が好ましい。

[0015] 成分(A)のフッ素変性シリコーンは、例えば、特開平6-184312号公報に記載の方法に従って、製造することができる。

成分(A)としては、次の一般式(3)で表されるものが好ましい。

[0016] [化3]

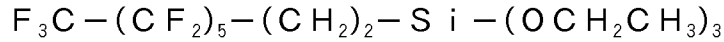


[0017] (式中、p及びsは、前記と同じ意味を示し、qは5の数を示す)

[0018] 成分(A)は、1種又は2種以上を用いることができ、肌のくすみを改善し、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせる点から、含有量は、化粧品全体に対して、0.01質量%以上であり、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、4質量%以上がさらに好ましく、50質量%以下であり、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。また、成分(A)の含有量は、全組成中に0.01～50質量%であり、0.1～30質量%が好ましく、1～2

O質量%がより好ましく、4～15質量%がさらに好ましい。

[0019] 本発明で用いる成分(B)の粉体は、下記式で示されるトリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理されたものである。



粉体を表面処理するフッ素化合物のうちでも、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理した粉体を成分(A)と併用することにより、肌のくすみを改善し、肌を明るく仕上げ、毛穴目立ちを抑え、肌のキメを整えることができる。トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランとしては、大東化成工業株式会社より販売されているFHSが好適である。

[0020] 処理される粉体としては、通常の化粧品に用いられる体質顔料、着色顔料であれば特に制限されず、例えば、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、タルク、セリサイト、マイカ、カオリン、ベンガラ、クレー、ベントナイト、チタン被膜雲母、オキシ塩化ビスマス、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、群青、酸化クロム、水酸化クロム、カラミン及びカーボンブラック、これらの複合体等の無機粉体；ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、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、ポリカーボネート樹脂、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、シルクパウダー、セルロース、長鎖アルキルリン酸金属塩、N-モノ長鎖アルキルアシル塩基性アミノ酸、これらの複合体等の有機粉体；さらに、上記無機粉体と有機粉体との複合粉体などが挙げられる。なかでも、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、マイカ、チタン被覆雲母、ナイロンパウダー、シリカ、タルク、セリサイトが好ましい。

[0021] 粉体をトリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理する方法としては、例えば、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランをミキサー内で滴下または添加して粉体と混合した後、熱処理を行い、必要に応じて

解砕する方法や、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランを溶解又は分散させた有機溶剤液と粉体とを混合した後、有機溶剤を除去し、乾燥後解砕する方法などが挙げられる。

中でも、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランを有機溶剤に溶解又は分散させ、粉体とミキサー内で混合しながら、ミキサーを減圧下で加温して有機溶剤を除去した後、必要に応じて熱処理及び解砕する製造方法が好ましい。ここで用いる有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、クロロホルムに代表される極性有機溶剤や、ノルマルヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素系有機溶剤が適当である。

[0022] トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランの処理量は粉体によって異なるが、成分(B)の粉体質量に対して、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。また、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランの処理量は、0.05~50質量%が好ましく、0.1~20質量%がより好ましい。この処理量であれば、撥水性及び撥油性が十分に発現し、感触や流動性も良好であるので好ましい。

[0023] 成分(B)は、塗布時の粉っぽさと仕上がりの点から、平均粒子径が0.1~20 μm 、更に、0.1~10 μm であるのが好ましい。

なお、本発明において、成分(B)の粒子径は、電子顕微鏡観察、レーザー回折/散乱法による粒度分布測定機によって、測定される。具体的には、レーザー回折/散乱法の場合、エタノールを分散媒として、レーザー回折散乱式粒度分布測定器(例えば、堀場製作所製、LA-920)で測定する。

[0024] 成分(B)は、1種又は2種以上を用いることができ、仕上がり点と安定性の点から、含有量は、化粧品全体に対して、0.01質量%以上であり、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、40質量%以下であり、30質量%以下が好ましく、25

質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。また、成分(B)の含有量は、全組成中に0.01~40質量%であり、0.1~30質量%が好ましく、1~25質量%がより好ましく、5~20質量%がさらに好ましい。

[0025] 本発明において、成分(A)及び(B)の質量割合(A)/(B)は、使用感と化粧持ちの点から、0.01以上が好ましく、0.1以上がより好ましく、0.2以上がさらに好ましく、50以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下がさらに好ましく、2以下がよりさらに好ましい。また、成分(A)及び(B)の質量割合(A)/(B)は、0.01~50が好ましく、0.1~20がより好ましく、0.1~10がさらに好ましく、0.2~2がよりさらに好ましい。

[0026] 本発明で用いる成分(C)の微粒子酸化亜鉛は、比表面積が10~100 m²/gのものであって、15~95 m²/gのものが好ましい。このような比表面積の微粒子酸化亜鉛を用いることにより、化粧持ちに優れ、毛穴の目立ちを抑え、肌のくすみを改善し、肌を明るくみせる点に優れ、良好な使用感を得ることができる。

なお、本発明で用いる成分(C)は、成分(B)を除くものであり、成分(B)を含まない。

[0027] 成分(C)の微粒子酸化亜鉛は、そのまま使用することができるが、必要に応じて、シリコーン、金属セッケン、レシチン、N-アシルアミノ酸、フッ素化合物等によって、撥水及び/又は撥油処理を行ったものを用いることもできる。化粧崩れを防ぎ、化粧料中の微粒子酸化亜鉛の分散性を向上させる点から、シリコーン処理したものが好ましく、メチルヒドロジェンポリシロキサンを用いたシリコーン処理をするのがより好ましい。これらの処理は、通常の方法により行うことができる。

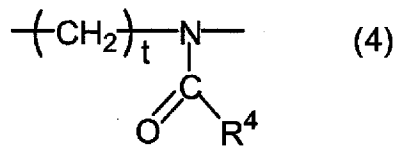
[0028] 成分(C)は、1種又は2種以上を用いることができ、毛穴の目立ちを抑え、肌のくすみを改善し、肌を明るくみせる点から、含有量は、化粧料全体に対し、0.01質量%以上であり、0.1質量%以上が好ましく、1質量

%以上がより好ましく、20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。また、成分(C)の含有量は、全組成中に0.01~20質量%であり、0.1~15質量%が好ましく、1~10質量%がより好ましい。

[0029] 本発明において、成分(A)及び(C)の質量割合(A)/(C)は、化粧持ち、肌のくすみを改善し、肌を明るくみせる点から、0.1以上が好ましく、1以上がより好ましく、10以下が好ましく、7以下がより好ましい。また、成分(A)及び(C)の質量割合(A)/(C)は、0.1~10が好ましく、1~7がより好ましい。

[0030] 成分(D)は、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(4)；

[0031] [化4]



[0032] (式中、R⁴は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、tは2又は3を示す)で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの数平均分子量が500~4000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント(a)と、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント(b)との質量比(a/b)が80/20~95/5であり、隣接するポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が1000~40000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が50

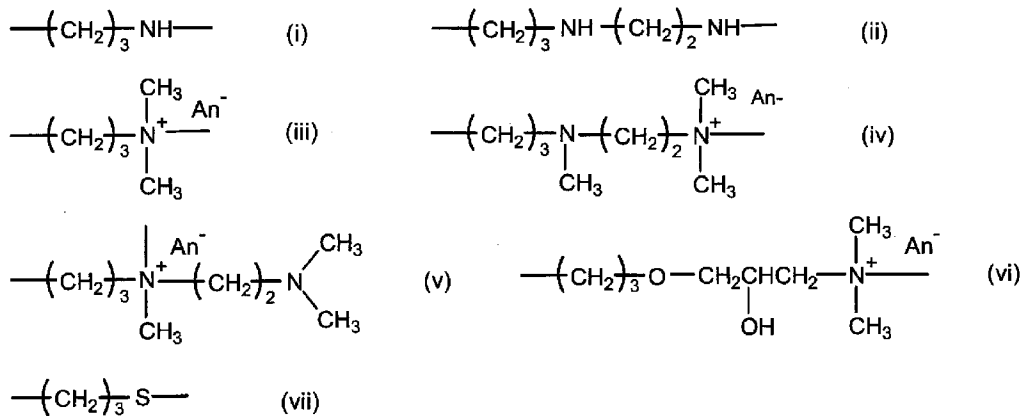
000~150000であるオルガノポリシロキサンであり、当該成分を用いることにより、より優れた安定性を得ることができる。

[0033] ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントは、上記オルガノポリシロキサンセグメントを構成する任意のケイ素原子に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して少なくとも2つ結合している。さらに、上記オルガノポリシロキサンセグメントの両末端を除く1以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることが好ましく、両末端を除く2以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることがより好ましい。即ち、成分(D)のオルガノポリシロキサンは、側鎖として、少なくとも2つ以上の前記一般式(4)で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントを有する、グラフトポリマーである。

[0034] ヘテロ原子を含むアルキレン基は、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの連結基として機能する。かかるアルキレン基としては、例えば、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を1~3個含む炭素数2~20のアルキレン基が例示され、中でも下記式(i)~(vii)のいずれかで表される基が好ましく、下記式(i)又は(ii)で表される基がより好ましく、更に下記式(i)で表される基が好ましい。なお、式中、An⁻は4級アンモニウム塩の対イオンを示し、例えば、エチル硫酸イオン、メチル硫酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオンが例示される。

[0035]

[化5]



[0036] ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントを構成するN-アシルアルキレンイミン単位において、一般式（4）中、R⁴における炭素数1～3のアルキル基としては、例えば、炭素数1～3の直鎖状のアルキル基、又は炭素数3の分岐状又のアルキル基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

[0037] 一般式（4）においてtは2又は3の数を示し、オルガノポリシロキサン製造時の原料入手の観点から、2であることが好ましい。

[0038] 質量比（a/b）は、80/20～95/5の範囲であり、肌への付着性及び乳化性に優れ、肌がくすまず、明るくみえる点から、好ましくは83/17～93/7、更に好ましくは85/15～90/10である。

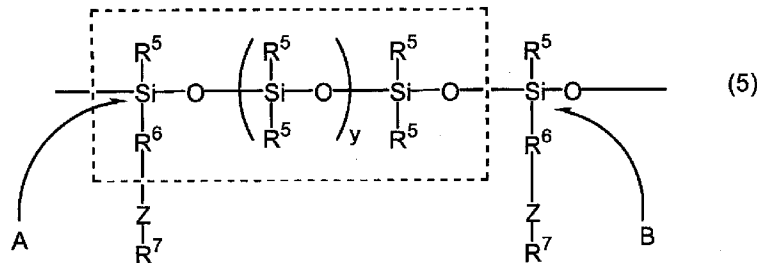
なお、本明細書において、質量比（a/b）は、成分（D）のオルガノポリシロキサンを重クロロホルム中に5質量%溶解させ、核磁気共鳴（¹H-NMR）分析により、オルガノポリシロキサンセグメント中のアルキル基又はフェニル基と、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント中のメチレン基の積分比より求めた値をいう。

[0039] 成分（D）のオルガノポリシロキサンにおいて、隣接するポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量（以下、単に「MWg」ともいう）は10000～40000の範囲であり、皮膚の柔軟性と油水界面への配向性の点から、より

好ましくは15000～35000、更に好ましくは18000～32000である。

[0040] 本明細書において、「隣接するポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメント」とは、下記式（5）に示すように、ポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメントのオルガノポリシロキサンセグメントに対する結合点（結合点A）から、これに隣接するポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメントの結合点（結合点B）までの2点間において破線で囲まれた部分であって、1つの R^5SiO 単位と、1つの R^6 と、 $y+1$ 個の $(R^5)_2SiO$ 単位とから構成されるセグメントをいう。また、「ポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメント」とは、上記 R^6 に結合する $-Z-R^7$ をいう。

[0041] [化6]



[0042] 上記一般式（5）中、 R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 はヘテロ原子を含むアルケレン基を示し、 $-Z-R^7$ はポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメントを示し、 R^7 は重合開始剤の残基を示し、 y は正の数を示す。

[0043] MW_g は、上記一般式（5）において破線で囲まれた部分の分子量であるが、ポリ（N-アシルアルケレンイミン）セグメント1モル当たりのオルガノポリシロキサンセグメントの質量（ g/mol ）と解することができる。なお、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの官能基がポリ（N-アシルアルケレンイミン）で100%置換されると、変性オルガノポリシロキサンの官能基当量（ g/mol ）と一致する。

[0044] ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの分子量は、N-アシルアルキレンイミン単位の分子量と重合度から算出するか、又はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、単に「GPC」ともいう）測定法により測定することができる。なお、本発明においては、後記の測定条件で行なったGPC測定により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（以下、単に「M_{Nox}」とも言う）をいうものとする。M_{Nox}が500～4000の範囲であれば、皮膜の柔軟性と溶媒への溶解性を高めることができ、この観点から、上記M_{Nox}は、好ましくは800～3500、より好ましくは1000～3000である。

[0045] また、上記MW_gは、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの含有率（質量％）（以下、単に「C_{si}」ともいう）を用いて、下記式（I）により求めることができる。

$$MW_g = C_{si} \times M_{Nox} / (100 - C_{si}) \quad (I)$$

[0046] 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量（以下単に「MW_{si}」とも言う）は50000～150000であり、柔軟性と皮膚への付着性の点から、好ましくは70000～130000、より好ましくは90000～110000である。また、成分（D）のオルガノポリシロキサンは、水などの極性溶媒に溶解することにより、種々の製品に容易に配合することができる。主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントは、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、MW_{si}は原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量と略同一である。なお、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、後記の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

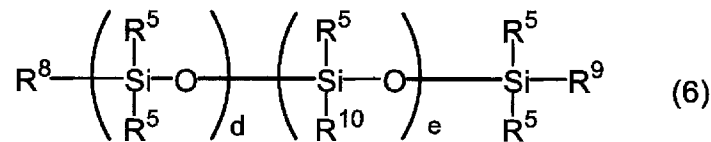
[0047] 成分（D）のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量（以下、単に「MW_t」ともいう）は、皮膚への付着性と乳化安定性を両立する観点から、好ましくは60000～160000、より好ましくは80000～140000、更に好ましくは100000～120000である。MW_tは、後記の測

定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算した値である。

[0048] 成分 (D) のオルガノポリシロキサンは、高い弾性率と大きな変形可能量に加え、50～220℃といった温度領域に加熱すると、著しく塑性性が向上して柔らかくなり、加熱をやめて室温に戻る過程で直ぐに弾力性を取り戻すという特徴的な熱可塑性を有する。

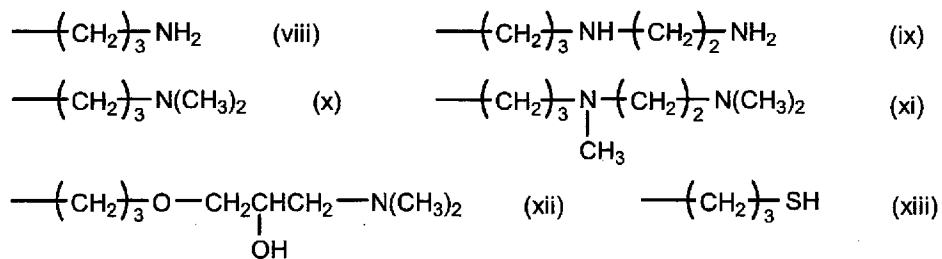
[0049] 成分 (D) のオルガノポリシロキサンは、例えば、下記一般式 (6)

[0050] [化7]



[0051] (式中、R⁵は前記と同じ意味を示し、R⁸及びR⁹はそれぞれR⁵と同一の基を示すか、又は下記式 (viii) ~ (xiii)

[0052] [化8]

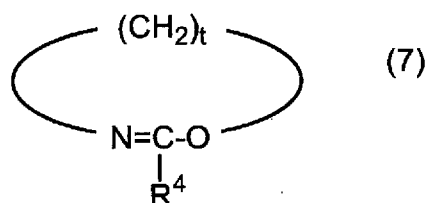


[0053] のいずれかで表される1価の基を示し、R¹⁰は上記式 (viii) ~ (xiii) で表される1価の基を示し、dは91.5～1255.0の数値を示し、eは2.0～62.5の数値を示す]

で表される変性オルガノポリシロキサンと、下記一般式 (7)

[0054]

[化9]



[0055] (式中、 R^4 及び t は前記と同じ意味を示す)

で表される環状イミノエーテルを開環重合して得られる末端反応性ポリ（ N -アシルアルキレンイミン）とを反応させることにより製造される。

[0056] 一般式（7）で表される環状イミノエーテル（以下、単に「環状イミノエーテル（7）」ともいう）の開環重合には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、求電子反応性の強い化合物、例えば、ベンゼンスルホン酸アルキルエステル、 p -トルエンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロ酢酸アルキルエステル、硫酸ジアルキルエステル等の強酸のアルキルエステルを使用することができ、中でも硫酸ジアルキルが好適に使用される。

[0057] 重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸エステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、 N,N -ジメチルフォルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒を使用することができ、中でも酢酸エステル類が好適に使用される。溶媒の使用量は、通常、環状イミノエーテル（7）の100質量部に対して20～2000質量部である。

[0058] 重合温度は通常30～170℃、好ましくは40～150℃であり、重合時間は重合温度等により一様ではないが、通常1～60時間である。

[0059] 環状イミノエーテル（7）として、例えば、2-置換-2-オキサゾリン

を用いれば、前記一般式（４）において、 $t = 2$ のポリ（ N -アシルエチレンイミン）が得られ、 2 -置換-ジヒドロ- 2 -オキサジンを用いれば、上記一般式（４）において、 $t = 3$ のポリ（ N -アシルプロピレンイミン）が得られる。

[0060] 環状イミノエーテル（７）をリビング重合して得られるポリ（ N -アシルアルキレンイミン）は、末端に反応性の基を有している。よって、このポリ（ N -アシルアルキレンイミン）の末端の反応性基と、一般式（６）で表される変性オルガノポリシロキサンが有する前記（viii）～（xiii）で示される反応性基とを反応させることで、成分（D）のオルガノポリシロキサンを得ることができる。

[0061] 前記のリビング重合による製造方法は、下記に示す理論式（II）のように、環状イミノエーテル（７）と重合開始剤の使用量で重合度を容易に制御でき、しかも通常のラジカル重合よりも分子量分布の狭い略単分散のポリ（ N -アシルアルキレンイミン）が得られる点で有効である。

[0062] [数1]

$$MNi = \frac{\text{環状イミノエーテル(4)のモル数}}{\text{重合開始剤のモル数}} \times \text{環状イミノエーテル(4)の分子量} + \text{重合開始剤の分子量} \quad (\text{II})$$

[MNi;リビング重合で得られるポリ（ N -アシルアルキレンイミン）の数平均分子量の計算値]

[0063] 環状イミノエーテル（７）の使用量及び重合開始剤の使用量は、式（II）におけるMNiが500～4000になる量とするのが好ましく、800～3500になる量とするのがより好ましく、1000～3000になる量とするのが更に好ましい。

[0064] 一般式（６）で表される変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、得られるオルガノポリシロキサンの水等の極性溶媒への溶解性と溶解後の取り扱いやすさの観点から50000～150000が好ましく、より好ましくは70000～130000、更に好ましくは90000～110000

0である。

[0065] また、一般式(6)で表される変性オルガノポリシロキサンの官能基当量には、成分(D)のオルガノポリシロキサンの質量比(a/b)及びMW_gを満たすために、上限が存在する。この観点及び主鎖に適度な疎水性を持たせる観点から、官能基当量は、10000~40000であることが好ましく、15000~35000であることがより好ましく、18000~32000であることが更に好ましい。ここで、一般式(6)で表される変性オルガノポリシロキサンの官能基当量とは、一般式(6)で表される変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量を、該変性オルガノポリシロキサンが一分子あたりに有するR¹⁰の数の平均値で除した値を言う。

[0066] 一般式(6)で表される変性オルガノポリシロキサンと、前記末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)の使用量は、その質量比(変性オルガノポリシロキサン/末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン))が80/20~95/5の範囲の値とすることが、得られるオルガノポリシロキサンの弾性率及び変形可能量の観点から好ましく、同観点から、83/17~93/7がより好ましく、85/15~90/10が更に好ましい。

[0067] なお、本発明において、各オルガノポリシロキサンの合成では、以下の測定条件に従って各種分子量を測定した。

[0068] <変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量の測定条件>

カラム : Super HZ4000+Super HZ2000 (東ソー株式会社製)

溶離液 : 1mMトリエチルアミン/THF

流量 : 0.35mL/min

カラム温度 : 40℃

検出器 : UV

サンプル : 50μL

[0069] <MN_{ox}及びMW_tの測定条件>

カラム : K-804L (東ソー社製) 2つを直列につないで使用。

溶離液 : 1mMジメチルドデシルアミン/クロロホルム

流量 : 1.0mL/min

カラム温度 : 40°C

検出器 : RI

サンプル : 50 μ L

[0070] また、質量比 (a / b) 算出のための¹H-NMR測定は、下記の条件で行なった。

<¹H-NMR測定条件>

得られたポリマーの組成は¹H-NMR (400MHz Varian製) により確認した。

サンプル量0.5 gを測定溶剤 (重クロロホルム) 2 gで溶解させたものを測定した。

PULSE SEQUENCE

・Relax.delay : 30秒 ・Pulse : 45degrees ・積算回数 : 8回

確認ピーク 0ppm付近 : ポリジメチルシロキサンのメチル基、 3.4 ppm付近 : エチレンイミンのメチレン部分。

各積分値よりシリコーンとポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) の比率を算出した。

[0071] 成分 (D) のオルガノポリシロキサンとしては、ポリ (N-ホルミルエチレンイミン) オルガノシロキサン、ポリ (N-アセチルエチレンイミン) オルガノシロキサン、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) オルガノシロキサン等が挙げられる。

[0072] 成分 (D) は、1種又は2種以上を用いることができ、肌への付着性及び乳化性に優れ、肌がかすまず、明るくみえる点から、含有量は、化粧品全体に対し、0.01質量%以上であり、0.1質量%以上が好ましく、10質量%以下であり、5質量%以下が好ましい。また、成分 (D) の含有量は、全組成中に0.01~10質量%であり、0.1~5質量%が好ましい。

[0073] 本発明において、成分 (A) 及び (D) の質量割合 (A) / (D) は、0.1~100である。化粧持ちと安定性の点から、1以上が好ましく、2以

上がより好ましく、4以上がさらに好ましく、60以下が好ましく、40以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。また、成分(A)及び(D)の質量割合(A)/(D)は、1~60が好ましく、2~40がより好ましく、4~15がさらに好ましい。

[0074] また、本発明に用いられる水の含有量は、使用感、保存安定性の点から、化粧品全体に対して、10質量以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。また、水の含有量は、全組成中に10~60質量%が好ましく、20~50質量%がより好ましい。

[0075] また、本発明に用いられる油剤は、20℃で液状のものが挙げられ、固体状、ペースト状の油剤を用いる場合には、一度別の油剤や溶媒に溶解してから用いることが好ましい。

本発明で用いる油剤としては、シリコン油、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油(油脂を含む)、エーテル油、鉱油等が挙げられ、使用感の観点から、シリコン油、炭化水素油、エステル油がより好ましく、シリコン油がさらに好ましい。なかでも、ジメチルポリシロキサン、シクロポリシロキサンがよりさらに好ましい。

これら油剤は、1種又は2種以上用いることができる。

また、本発明に用いられる油剤の含有量は、使用感、保存安定性の点から、化粧品全体に対して、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。また、油剤の含有量は、全組成中に10~50質量%が好ましく、20~40質量%含有がより好ましい。

[0076] また、本発明に用いられる界面活性剤は、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。中でも、非イオン界面活性剤が好ましく、ポリエーテル変性シリコンがより好ましい。成分(A)、(B)、(C)を安定に乳化させる観点から、HLB値が1以上、7以下が好ましく、HLB値が2以上、6以下がより好ましい。

界面活性剤の含有量は、化粧品全体に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、6質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。また、界面活性剤の含有量は、全組成中に0.1～6質量%が好ましく、0.2～3質量%がより好ましい。

[0077] ここで、HLB（親水性－親油性のバランス〈Hydrophilic-Lipophilic Balance〉）は、界面活性剤の全分子量に占める親水基部分の分子量を示すものであり、非イオン界面活性剤については、グリフィン（Griffin）の式により求められるものである。

2種以上の非イオン界面活性剤から構成される混合界面活性剤のHLBは、次のようにして求められる。混合界面活性剤のHLBは、各非イオン界面活性剤のHLB値をその配合比率に基づいて相加算平均したものである。

[0078] 混合HLB = $\sum (HLB_x \times W_x) / \sum W_x$

HLB_xは、非イオン界面活性剤XのHLB値を示す。

W_xは、HLB_xの値を有する非イオン界面活性剤Xの重量（g）を示す。

[0079] 本発明の化粧品は、前記成分のほか、通常化粧品に用いられる成分、例えば、ワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンデリラロウ等の固形油分；水溶性及び油溶性ポリマー；前記成分以外の粉体；エタノール、多価アルコール、防腐剤、酸化防止剤、色素、増粘剤、pH調整剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤などを含有することができる。

[0080] 本発明の化粧品は、通常の方法に従って製造することができ、油中水型、水中油型、二層分離型等、どのような乳化型でもよい。なかでも、使用性の点から、油中水型乳化化粧品が好ましい。さらに、剤型としては、液状、乳液状、クリーム状、ジェル状が挙げられ、乳液状が好ましい。

[0081] 本発明の化粧品は、通常の方法に従って製造することができ、液状ファンデーション、油性ファンデーション、パウダーファンデーション、化粧下地、口紅、ほお紅、アイシャドー等のメイクアップ化粧品；日やけ止め乳液や

日焼け止めクリームなどの紫外線防御化粧品等とすることができる。なかでも、液状ファンデーション、化粧下地、日やけ止め乳液、日焼け止めクリームが好ましい。

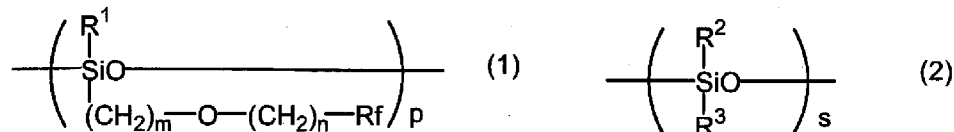
上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物、製造方法、或いは用途を開示する。

[0082] <1> 次の成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) :

次の成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) :

(A) 下記一般式 (1) 及び (2)

[0083] [化10]



[0084] (式中、Rfは炭素数6の直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキル基を示し、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、mは2～6の数を示し、nは1～6の数を示し、pは3～50の数を示し、sは1～5の数を示し、p及びsの割合が、 $0.66 \leq p / (p + s) \leq 0.9$ である)

で表されるポリシロキサン単位を有するフッ素変性シリコーン 0.01～50質量%、

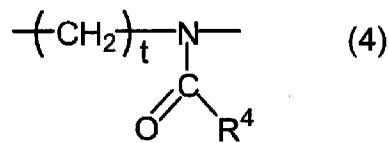
(B) トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理した粉体 0.01～40質量%、

(C) 成分(B)を除く、比表面積10～100 m²/gの微粒子酸化亜鉛 0.01～20質量%、

(D) 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(4) ;

[0085]

[化11]



[0086] (式中、 R^4 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 t は2又は3を示す)

で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、

ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの数平均分子量が500～4000であり、

主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント(a)と、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント(b)との質量比(a/b)が80/20～95/5であり、

隣接するポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が10000～40000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が50000～150000であるオルガノポリシロキサン 0.01～10質量%

を含有し、成分(A)及び(D)の質量割合(A)/(D)が、0.1～1.00である化粧品。

[0087] <2>成分(A)の含有量は、好ましくは、全組成中に0.1～30質量%であって、1～20質量%がより好ましく、4～15質量%がさらに好ましい前記<1>記載の化粧品。

<3>成分(B)の含有量は、好ましくは、全組成中に0.1～30質量%であって、1～25質量%がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましい前記<1>又は<2>記載の化粧品。

<4>成分(A)及び(B)の質量割合(A)/(B)は、好ましくは0.

0.1～5.0であって、0.1～2.0がより好ましく、0.1～1.0がさらに好ましく、0.2～2.0がよりさらに好ましい前記<1>～<3>のいずれか1記載の化粧料。

<5>成分(C)の含有量は、好ましくは、全組成中に0.1～1.5質量%であって、1～1.0質量%がより好ましい前記<1>～<4>のいずれか1記載の化粧料。

<6>成分(A)及び(C)の質量割合(A)/(C)は、好ましくは0.1～1.0であって、1～7がより好ましい前記<1>～<5>のいずれか1記載の化粧料。

[0088] <7>成分(D)の含有量は、好ましくは、全組成中に0.1～5質量%である前記<1>～<6>のいずれか1記載の化粧料。

<8>成分(A)及び(D)の質量割合(A)/(D)は、好ましくは1～6.0であって、2～4.0がより好ましく、4～1.5がさらに好ましい前記<1>～<7>のいずれか1記載の化粧料。

<9>成分(A)において、一般式(1)及び(2)中、mは、好ましくは2～5であって、3がより好ましく、nは、好ましくは1～4であって、2がより好ましく、pは、好ましくは3～1.0であって、3～6がより好ましく、sは、好ましくは1～3であって、1がより好ましい前記<1>～<8>のいずれか1記載の化粧料。

<10>成分(A)において、一般式(1)及び(2)中、 $p/(p+s)$ の割合は、好ましくは、 $0.66 \leq p/(p+s) \leq 0.9$ であって、 $0.75 \leq p/(p+s) \leq 0.83$ がより好ましい前記<1>～<9>のいずれか1記載の化粧料。

[0089] <11>成分(B)のトリデカフルオロオクチルトリエトキシシランの処理量は、好ましくは0.05～5.0質量%であって、0.1～2.0質量%がより好ましい前記<1>～<10>のいずれか1記載の化粧料。

<12>成分(B)は、好ましくは、平均粒子径が0.1～2.0 μm であって、平均粒子径が0.1～1.0 μm がより好ましい前記<1>～<11>の

[0095] (式中、 R^4 及び t は前記と同じ意味を示す)

で表される環状イミノエーテルを開環重合して得られる末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)とを反応させることにより製造され、一般式(6)で表される変性オルガノポリシロキサンと、末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)の質量比(変性オルガノポリシロキサン/末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン))が、好ましくは80/20~95/5であって、83/17~93/7がより好ましく、85/15~90/10がさらに好ましい前記<1>~<13>のいずれか1記載の化粧品。

[0096] <15>さらに、水の含有量は、好ましくは10~60質量%であって、20~50質量%がより好ましい前記<1>~<14>のいずれか1記載の化粧品。

<16>さらに、20℃で液状の油剤を含有し、好ましくはシリコーン油、炭化水素油、エステル油であって、シリコーン油がより好ましく、ジメチルポリシロキサン、シクロポリシロキサンがさらに好ましい前記<1>~<15>のいずれか1記載の化粧品。

<17>20℃で液状の油剤の含有量は、好ましくは10~50質量%であって、20~40質量%がより好ましい前記<16>記載の化粧品。

<18>さらに、界面活性剤を含有し、好ましくは非イオン界面活性剤であって、ポリエーテル変性シリコーンがより好ましい前記<1>~<17>のいずれか1記載の化粧品。

<19>界面活性剤は、好ましくはHLB値が1以上、7以下であって、HLB値が2以上、6以下がより好ましい前記<18>記載の化粧品。

<20>界面活性剤の含有量は、好ましくは0.1~6質量%であって、0.2~3質量%がより好ましい前記<18>又は<19>記載の化粧品。

<21>好ましくは油中水型乳化化粧品であって、液状、乳液状、クリーム状、ジェル状が好ましく、乳液状がより好ましい前記<1>~<20>のいずれか1記載の化粧品。

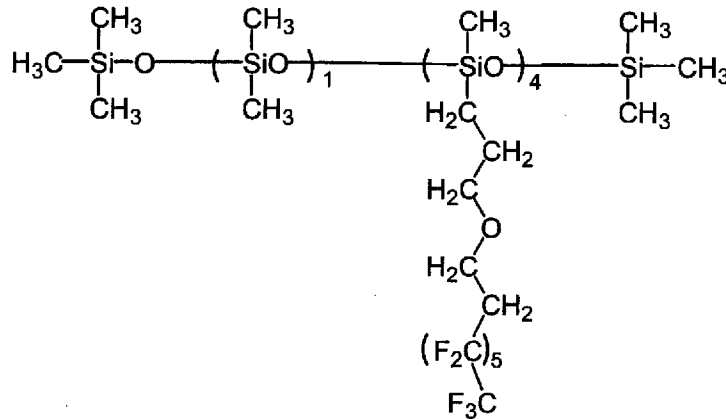
<22>液状ファンデーション、化粧下地、日焼け止め乳液、日焼け止めク

リームが好ましい前記< 1 >~< 2 1 >のいずれか 1 記載の化粧品。

実施例

[0097] 合成例 1 (化合物 A 1 の合成)

[化15]



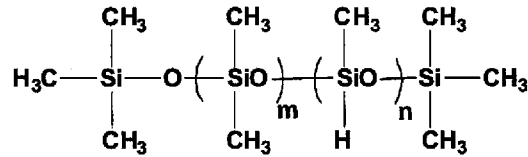
[0098] $C_6F_{13}-CH_2CH_2-O-CH_2CH=CH_2$ の合成 :

温度計、冷却管を備えた 2 L の四つ口フラスコに、FA-6 (ユニマツテク社製) 800 g (2.2 mol) と粒状 NaOH (和光純薬社製) 175.78 g (4.4 mol) を加えた。窒素雰囲気下で、テフロン (登録商標) 製 12 cm 三日月攪拌翼にて 200 rpm にて攪拌しながら、加熱し、フラスコ内温度を 60 °C とした。そこへ臭化アリル (和光純薬社製) 398.73 g (3.3 mol) を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 70 °C で 1 時間、80 °C で 1 時間攪拌した。その後 130 °C に昇温し、過剰の臭化アリルを除去した。60 °C まで冷却後、イオン交換水 800 g を入れ、30 分間攪拌、その後静置して分層させた。上層の水層を抜き出し、さらにイオン交換水 800 g を入れ、再度攪拌、静置、水層除去を行った。60 °C / 5 kPa にて脱水し、100 °C / 2 kPa にて蒸留し、留分として、 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-O-CH_2CH=CH_2$ 774.9 g を得た (収率 88%)。

[0099] 温度計を備えた 300 mL の四つ口フラスコに、下式で表されるヒドロジェンポリシロキサン (信越化学社製) 52.89 g (111 mmol) を加え、窒素雰囲気下、テフロン (登録商標) 製 8 cm 三日月翼にて 200 rpm で攪拌し

、2質量%塩化白金酸6水和物/イソプロピルアルコール0.66gを加え、110℃に昇温した。

[0100] [化16]

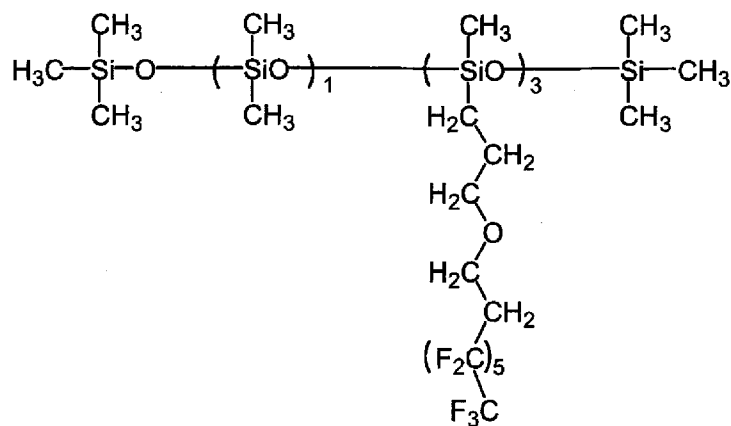


$$m=1 \quad n=4$$

[0101] $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 197.11g (488mmol) を2時間で滴下した。滴下終了後、110℃で2時間攪拌した。その後、70℃まで下げた。0.1%NaOH溶液25.07gを加え、2時間攪拌した。60℃/5KPaにて脱水し、脱水終了後、同温度にてカルボラフィン3（日本エンバイロケミカルズ社製）2.51gを加え、2時間攪拌した。0.1μm PTFEメンブランフィルターにてろ過し、ろ液を100℃/5KPa、水62.5gを用いて水蒸気蒸留し、目的化合物（化合物A1）206.3gを得た（収率89%）。

[0102] 合成例2（化合物A2の合成）

[化17]

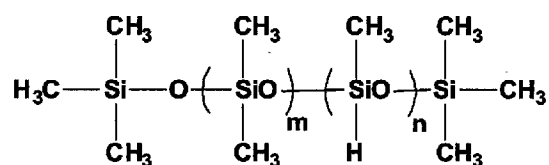


[0103] 合成例1と同様にして、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を合成

した。

温度計を備えた300mLの四つ口フラスコに、下式で表されるヒドロジェンポリシロキサン（信越化学社製）21.29g（51mmol）を加え、窒素雰囲気下、テフロン（登録商標）製8cm三日月翼にて200rpmで攪拌し、2質量%塩化白金酸6水和物／イソプロピルアルコール0.26gを加え、110℃に昇温した。

[0104] [化18]

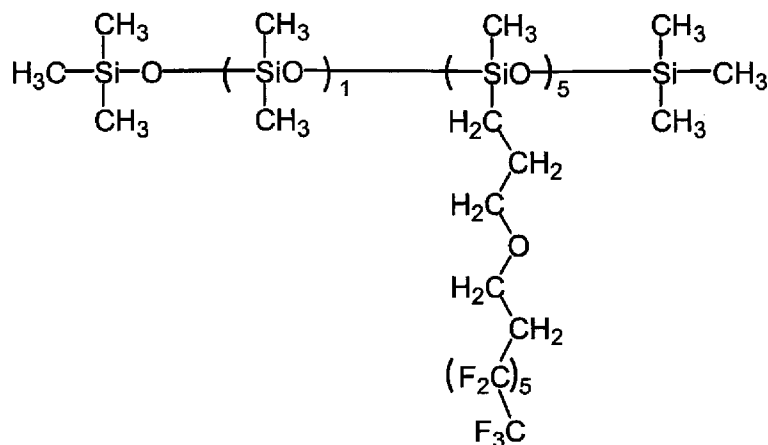


$$m=1 \quad n=3$$

[0105] $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 78.71g（195mmol）を2時間で滴下した。滴下終了後、110℃で2時間攪拌した。その後、70℃まで下げた。0.1%NaOH溶液10.03gを加え、2時間攪拌した。60℃／5kPaにて脱水し、脱水終了後、同温度にてカルボラフィン3（日本エンバイロケミカルズ社製）1.00gを加え、2時間攪拌した。0.1μm PTFEメンブランフィルターにてろ過し、ろ液を100℃／5kPa、水25gを用いて水蒸気蒸留し、目的化合物（化合物A2）78.9gを得た（収率85%）。

[0106] 合成例3（化合物A3の合成）

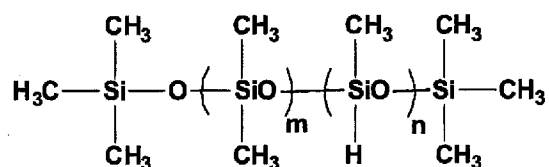
[化19]



[0107] 合成例1と同様にして、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を合成した。

温度計を備えた300mLの四つ口フラスコに、下式で表されるヒドロジェンポリシロキサン（信越化学社製）17.61g（33mmol）を加え、窒素雰囲気下、テフロン（登録商標）製8cm三日月翼にて200rpmで攪拌し、2質量%塩化白金酸6水和物／イソプロピルアルコール0.27gを加え、110℃に昇温した。

[0108] [化20]



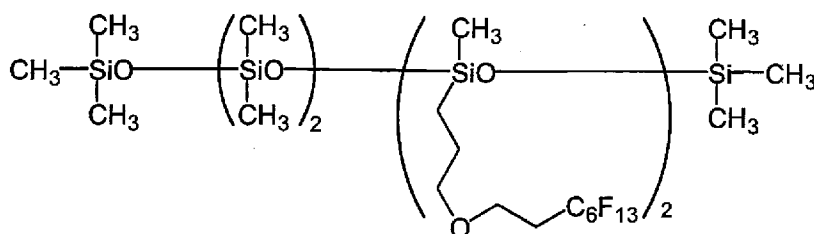
$$m=1 \quad n=5$$

[0109] $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 82.39g（206mmol）を2時間で滴下した。滴下終了後、110℃で2時間攪拌した。その後、70℃まで下げた。0.1%NaOH溶液10.03gを加え、2時間攪拌した。60℃／5KPaにて脱水し、脱水終了後、同温度にてカルボラフィン3（日本エンバイロケミカルズ社製）1.00gを加え、2時間攪拌した。0.1

μm PTFEメンブランフィルターにてろ過し、ろ液を $100^\circ\text{C}/5\text{KPa}$ 、水 25g を用いて水蒸気蒸留し、目的化合物（化合物 A 3） 75.8g を得た（収率 82% ）。

[0110] 合成例 4（化合物 A 4 の合成）

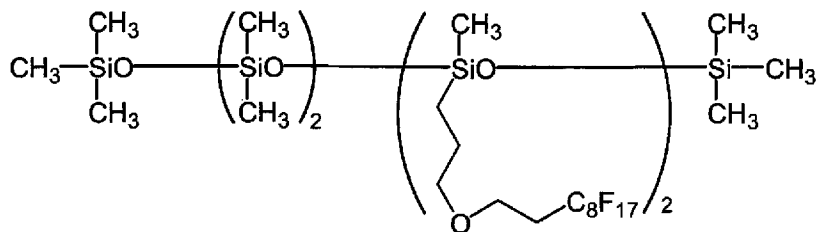
[化21]



[0111] 冷却管及び磁気攪拌子を備えた 100mL の二つ口フラスコに、窒素雰囲気下、トルエン 20mL 、水素化ポリシロキサン ($\text{MD}_2\text{D}_2\text{M}^{\text{H}}$)（東芝シリコン社製） 8.0g (18.6mmol)、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 18.0g (44.7mmol)、塩化白金酸の 2% イソプロピルアルコール溶液 $29\mu\text{L}$ ($0.89 \times 10^{-3}\text{mmol}$) を加え、 110°C で 4 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、活性炭 1.0g を加え室温で 1 時間攪拌した後、活性炭を濾別し、溶媒を留去した。未反応の化合物を減圧留去し、目的化合物（化合物 A 4） 20.3g を無色透明の油状物として得た（収率 87% ）。

[0112] 合成例 5（化合物 A 5 の合成）

[化22]



[0113] 冷却管及び磁気攪拌子を備えた 100mL の二つ口フラスコに、窒素雰囲気

下、メチル水素ポリシロキサン ($\text{MD}_2\text{D}_{1/2}\text{M}$) (東芝シリコン社製) を 19.0 g (44.1 mmol)、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 53.3 g (105.8 mmol) を仕込んだ。次に、フラスコ内の温度を 80°C に昇温したのち、塩化白金酸の 2% イソプロピルアルコール溶液 174.5 μL を加え、 60°C で 5 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、ヘキサン 50 mL 及び活性炭 2.2 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、活性炭を濾別し、溶媒を留去した。未反応の化合物を減圧留去し、目的化合物 (化合物 A5) 49.4 g を無色透明の油状物として得た (収率 78%)。

[0114] 合成例 6 (化合物 D1 の合成)

2-エチル-2-オキサゾリン 12.9 g (0.13 モル) と酢酸エチル 27.7 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ (ゼオラム A-4、東ソー社製) 2.0 g で、 28°C 15 時間脱水を行った。

また、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (KF-8015、信越シリコン社製、重量平均分子量 100000、アミン当量 20000) 100 g と酢酸エチル 203 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ 15.2 g で、 28°C 15 時間脱水を行った。

上記の脱水 2-エチル-2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル 0.77 g (0.005 モル) を加え、窒素雰囲気下 8 時間、 80°C で加熱還流し、末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。GPC により測定した数平均分子量は 2700 であった。

この末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 溶液を、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10 時間、 80°C で加熱還流した。

反応混合物を減圧濃縮し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を白色ゴム状固体 (108 g) として得た。最終生成物におけるオルガノポリシロキサンセグメントの質量比は 0.87、最終生成物の重量平均分子量は 115000 であった。

[0115] 合成例 7 (化合物 D2 の合成)

2-エチル-2-オキサゾリン 53.3 g (0.54 mol) と酢酸エチル 127.46 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ (ゼオラム A-4、東ソー社製) 9.0 g で 15 時間脱水を行った。

また、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (KF-8003、信越シリコン社製、重量平均分子量 40000、アミン当量 2000) 153.7 g と酢酸エチル 312.06 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ 23.29 g で、28°C 15 時間脱水を行った。

上記の脱水 2-エチル-2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル 9.48 g (0.061 mol) を加え、窒素雰囲気下 8 時間、80°C で加熱還流し、末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。GPC により測定した数平均分子量は 1300 であった。

この末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 溶液を、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10 時間、80°C で加熱還流した。

反応混合物を減圧濃縮し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色ゴム状固体 (200 g) として得た。最終生成物におけるオルガノポリシロキサンセグメントの質量比は 0.71、最終生成物の重量平均分子量は 56000 であった。

[0116] 合成例 8 (化合物 D3 の合成)

2-エチル-2-オキサゾリン 3.63 g (0.036 mol) と酢酸エチル 8.46 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ (ゼオラム A-4、東ソー社製) 0.6 g で、28°C 15 時間脱水を行った。

また、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (KF-8015、信越シリコン社製、重量平均分子量 100000、アミン当量 20000) 100 g と酢酸エチル 203 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ 15.2 g で、28°C 15 時間脱水を行った。

上記の脱水 2-エチル-2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル 0.54 g (0.0035 mol) を加え、窒素雰囲気下 8 時間、80°C で

加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。GPCにより測定した数平均分子量は1200であった。

この末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）溶液を、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10時間、80℃で加熱還流した。

反応混合物を減圧濃縮し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を白色ゴム状固体（102g）として得た。最終生成物におけるオルガノポリシロキサンセグメントの質量比は0.96、最終生成物の重量平均分子量は104000であった。

[0117] [表1]

	合成例6	合成例7	合成例8
MNox	2700	1300	1200
MWt	100000	40000	100000
シリコーンアミン当量	20000	2000	20000
MWg	20000	2500	28600
変性オルガノポリシロキサン/末端反応性ポリ (N-アシルアルキレンイミン) 質量比	87/13	71/29	96/4
最終生成物の重量平均分子量	115000	56000	104000

[0118] 実施例1～15、比較例1～7

表2及び表3に示す組成のW/O乳化ファンデーションを製造し、「肌のくすみのなさ」、「肌の明るさ」、「毛穴の目立ちにくさ」、「肌のキメが整って見える」、及び「肌へのつきの良さ」を評価した。結果を表2及び表3に併せて示す。

[0119] (製造方法)

実施例1～15、比較例1～7について、全量を100gのスケールで計量を行う。成分(A)を含む油相(活性剤含)を、ディスパー(500r/min、5分)を用いて油相の予備分散を行う。次に、成分(B)及び(C)を含む粉体相を油相中に分散(1500r/min、10分)させ、粉体相が均一に分散したことを確認する。粉体相が均一になった油相を用いてプロペア(450r/min)で攪拌しながら徐々にエタノール相を添加し、約10分かけ

て水相成分を加えて乳化を行い、乳化保持をした後、ホモミキサーで粘度調整（3000 r/min）を行い、脱泡して、W/O乳化ファンデーションを得た。

[0120] （評価方法）

15名の専門パネラーが、各W/O乳化ファンデーションをスポンジで肌に塗布した直後の「肌のくすみのなさ」、「肌の明るさ」、「毛穴の目立ちにくさ」、「肌のキメが整って見える」及び「肌へのつきの良さ」を、以下の基準で評価した。表2及び表3に15名の積算値を記載する。

[0121] （1）肌のくすみのなさ：

- 4；肌がくすんでいない。
- 3；肌があまりくすんでない。
- 2；肌がややくすんでいる。
- 1；肌がくすんでいる。

[0122] （2）肌の明るさ：

- 4；肌が明るくみえる。
- 3；肌がやや明るくみえる。
- 2；肌があまり明るくみえない。
- 1；肌が明るくみえない。

[0123] （3）毛穴の目立ちにくさ：

- 4；毛穴が目立たない。
- 3；毛穴があまり目立たない。
- 2；毛穴がやや目立つ。
- 1；毛穴が目立つ。

[0124] （4）肌のキメが整って見える：

- 4；肌のキメが整って見える。
- 3；肌のキメがやや整って見える。
- 2；肌のキメがあまり整ってみえない。
- 1；肌のキメが整ってみえない。

[0125] (5) 肌へのつきの良さ :

- 4 ; 肌へのつきが良い。
- 3 ; 肌へのつきがやや良い。
- 2 ; 肌へのつきがあまり良くない。
- 1 ; 肌へのつきが良くない。

[0126] [表2]

		実施例										
		成分(質量%)										
油相	(A)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	アッ素変性シリコーン(合成例1)	7.0	—	—	4.0	15.0	7.0	7.0	7.0	—	—	—
	アッ素変性シリコーン(合成例2)	—	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アッ素変性シリコーン(合成例3)	—	—	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	アッ素変性シリコーン(合成例4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アッ素変性シリコーン(合成例5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粉体相	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン5質量%処理酸化チタン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	2.17	8.9	7.5	7.5
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン5質量%処理ベンガラ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1	0.5	0.4	0.4
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン5質量%処理酸化鉄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.6	2.3	2.0	2.0
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン5質量%処理酸化鉄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03	0.1	0.1
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン3質量%処理酸化チタン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.2	4.7	4.0	4.0
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン3質量%処理ナイロンパウダー	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.6	2.3	2.0	2.0
	トリデカフルオロオクタフルトリエトキシシラン3質量%処理チタン内包球状シリカ(酸化チタン30質量%含有)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	1.2	1.0	1.0
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル5質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル5質量%処理ベンガラ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル5質量%処理酸化鉄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他成分	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	バーフルオロアルキルシリコン酸エステル3質量%処理酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エタノール相	(C) シリコン6質量%処理微粒子酸化亜鉛 (FINEX-50, 比表面積45m ² /g)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	10.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(D) オキサソリン変性シリコーン(合成例6)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
油相	オキサソリン変性シリコーン(合成例7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	オキサソリン変性シリコーン(合成例8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エタノール	エタノール	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	シメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 (重し、ダウコーニング社、シリコーンSH3775M)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水相	子カメチルシクロペンタシロキサン (東レ、タウコーニング社、SH245)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	シメチルポリシロキサン (重し、タウコーニング社、SH2000 Fluid 2CS)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
計	硬球マгнеシウム	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	グリセリン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	精製水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)の総相	17	17	17	17	17	17	17	5	20	17	17
	(A) / (B)	0.41	0.41	0.24	0.88	0.41	0.41	1.40	0.35	0.10	1.76	—
	(A) / (C)	2.3	2.3	2.3	1.3	5.0	7.0	0.7	2.3	2.3	0.8	10.0
	(A) / (D)	7	7	7	4	15	7	7	7	7	2	30
	肌のくすみのなさ	51	45	43	39	44	42	41	41	47	37	40
	肌の明るさ	46	44	43	44	44	45	43	39	45	42	38
	毛穴が目立ちにくさ	51	47	45	41	40	37	45	39	48	39	47
肌のキメが整って見える	48	50	45	40	38	40	43	40	45	38	34	
肌へのつきの良さ	47	40	51	43	38	45	38	44	38	41	34	

[0127]

(4) フッ素変性シリコーン (合成例1)	6.0
(5) デカメチルシクロペンタシロキサン (東レ・ダウコーニング社製、シリコーンSH245)	15.0
(6) ジメチルポリシロキサン (信越化学工業社製、KF-96L2CS)	20.0
(7) ジメチルポリシロキサン (信越化学工業社製、KF-96A5CS)	3.0
(8) パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	2.0
(9) 香料	微量
(10) オキサゾリン変性シリコーン (合成例6)	1.0
(11) エタノール	2.0
(12) 1,3-ブチレングリコール	2.0
(13) 86%グリセリン	5.0
(14) 精製水	残量
(15) 防腐剤	適量
(16) FHS5質量%処理酸化チタン	8.0
(17) FHS5質量%処理ベンガラ	0.9
(18) FHS5質量%処理黄酸化鉄	3.0
(19) FHS5質量%処理黒酸化鉄	0.1
(20) FHS3質量%処理チタン内包シリカ (チタン含有量30%)	3.0
(21) FHS5質量%処理トスパール	4.0
(22) FHS5質量%タルク	5.0
(23) シリコーン処理微粒子酸化亜鉛 (シリコーン処理FINEX-M、比表面積40m ² /g)	5.0
合計	100

[0129] (製法)

粉体成分（１６）～（２３）を粗混合した後、アトマイザー粉砕機（不二パウダル社製）を用いて混合粉砕する。油相成分（１）～（９）を攪拌混合し、粉砕した粉体成分を添加し、ディスパーを用いて分散した。成分（１０）及び（１１）を混合攪拌し、油相に加える。更に水相成分（１２）～（１５）を混合し、油相成分に添加して乳化した。ホモミキサーで粘度調整して、クリーム状ファンデーションを得た。

[0130] 実施例 17（化粧下地）

（組成）

（１）ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体 （信越化学工業社製、KF-6016）	0.4（質量％）
（２）フッ素変性シリコーン（合成例 2）	12.0
（３）デカメチルシクロペンタポリシロキサン （東レ・ダウコーニング社製、SH245）	15.0
（４）デカメチルテトラシロキサン （信越化学工業社製、KF-96L1.5CS）	15.0
（５）ジメチルポリシロキサン （信越化学工業社製、KF-96L2CS）	10.0
（６）パラメトキシ桂皮酸 2-エチルヘキシル	0.5
（７）グリセリン	1.0
（８）精製水	残量
（９）オキサゾリン変性シリコーン（合成例 6）	1.0
（１０）エタノール	5.0
（１１）FHS 3 質量％処理タルク	2.0
（１２）FHS 5 質量％処理ナイロンパウダー	2.0
（１３）FHS 3 質量％処理チタン内包シリカ（チタン 30％）	2.0
（１４）シリコーン処理微粒子酸化亜鉛 （MICRO ZINC OXIDE MZ-504R3M、比表面積 40 m ² /g）	

3. 0

合計	100
----	-----

[0131] (製法)

粉体成分(12)～(15)を粗混合した後、アトマイザー粉砕機(不二パウダル社製)を用いて混合粉砕する。油相成分(1)～(7)を攪拌混合し、粉砕した粉体成分を添加し、ディスパーを用いて分散した。成分(10)及び(11)を攪拌混合し、油相に加える。更に、水相成分(8)～(9)を混合し、油相成分に添加して乳化した。ホモキサーで粘度調整して、化粧下地を得た。

[0132] 実施例16及び17で得られた化粧料はいずれも、肌のくすみを改善し、肌を明るく仕上げ、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせることができる。また、肌へのつきも優れていた。

[0133] 実施例18(日焼け止め化粧料)

(組成)

- | | |
|--|-----------|
| (1) ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体
(信越化学工業社製、ES-5612) | 0.7 (質量%) |
| (2) ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体
(信越化学工業社製、KF-6015) | 0.2 |
| (3) フッ素変性シリコーン(合成例1) | 8.0 |
| (4) デカメチルシクロペンタポリシロキサン
(モメンティブ社製、TSF405A) | 15.0 |
| (5) デカメチルテトラシロキサン
(信越化学工業社製、KF-96L1.5CS) | 3.0 |
| (6) ジメチルポリシロキサン
(信越化学工業社製、KF-96L2CS) | 15.0 |
| (7) ジメチルポリシロキサン
(東レ・ダウコーニング社製、SH200C Fluid 5CS) | 3.0 |
| (8) パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル | 6.0 |

(9) グリセリン	2.0
(10) ジプロピレングリコール	1.0
(11) 精製水	残量
(12) オキサゾリン変性シリコーン (合成例6)	1.5
(13) エタノール	5.0
(14) F H S 3 質量%処理タルク (JA-46R)	1.0
(15) F H S 5 質量%処理ウレタンパウダー	2.0
(16) F H S 3 質量%処理チタン内包シリカ (チタン30%)	2.0
(17) F H S 3 質量%処理微粒子酸化チタン	5.0
(18) シリコーン処理微粒子酸化亜鉛 (MICRO ZINC OXIDE MZ-504R3M、比表面積40 m ² /g)	5.0
合計	100

[0134] (製法)

粉体成分(14)～(18)を粗混合した後、アトマイザー粉砕機(不二パウダル社製)を用いて混合粉砕する。油相成分(1)～(8)を攪拌混合し、粉砕した粉体成分を添加し、ディスパーを用いて分散した。成分(12)及び(13)を攪拌混合し、油相に加える。更に、水相成分(9)～(11)を混合し、油相成分に添加して乳化した。ホモキサーで粘度調整して、日焼け止め化粧料を得た。

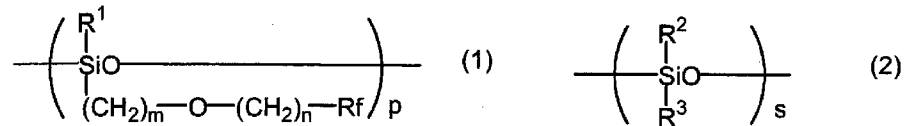
[0135] 実施例18で得られた日焼け止め化粧料は、紫外線防御効果に優れるとともに、肌のくすみを改善し、肌を明るく仕上げ、毛穴の目立ちを抑え、肌のキメを整えてみせることができる。また、肌へのつきも優れていた。

請求の範囲

[請求項1] 次の成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) :

(A) 下記一般式 (1) 及び (2)

[化1]



(式中、Rf は炭素数 6 の直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキル基を示し、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、m は 2～6 の数を示し、n は 1～6 の数を示し、p は 3～50 の数を示し、s は 1～5 の数を示し、p 及び s の割合が、 $0.66 \leq p / (p + s) \leq 0.9$ である)

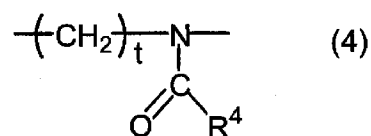
で表されるポリシロキサン単位を有するフッ素変性シリコン 0.01～50 質量%、

(B) トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランで表面処理した粉体 0.01～40 質量%、

(C) 成分 (B) を除く、比表面積 10～100 m²/g の微粒子酸化亜鉛 0.01～20 質量%、

(D) 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも 2 つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式 (4) ;

[化2]



(式中、R⁴は水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、t は 2 又は 3 を示す)

で表される繰り返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの数平均分子量が5000～4000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント（a）と、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント（b）との質量比（a/b）が80/20～95/5であり、隣接するポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が10000～40000であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が50000～150000であるオルガノポリシロキサン 0.01～10質量%を含有し、成分（A）及び（D）の質量割合（A）/（D）が、0.1～100である化粧品。

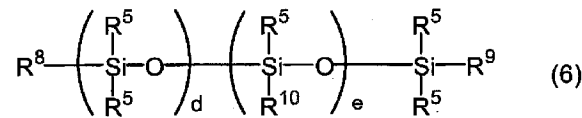
- [請求項2] 成分（A）を1～30質量%、成分（B）を1～20質量%、成分（C）を1～20質量%、成分（D）を0.1～5質量%含有する請求項1記載の化粧品。
- [請求項3] 成分（A）及び（C）の質量割合（A）/（C）が、0.1～10である請求項1又は2記載の化粧品。
- [請求項4] 成分（A）及び（B）の質量割合（A）/（B）が、0.01～50である請求項1～3のいずれか1項記載の化粧品。
- [請求項5] 成分（A）及び（B）の質量割合（A）/（B）が、0.1～10である請求項1～4のいずれか1項記載の化粧品。
- [請求項6] 成分（A）及び（D）の質量割合（A）/（D）が、2～40である請求項1～5のいずれか1項記載の化粧品。
- [請求項7] 成分（A）及び（D）の質量割合（A）/（D）が、4～15である請求項1～6のいずれか1項記載の化粧品。
- [請求項8] 成分（A）において、一般式（1）及び（2）中、 $p/(p+s)$

の割合が、 $0.75 \leq p / (p + s) \leq 0.83$ である請求項1～7のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項9] 成分(C)がシリコーン処理した微粒子酸化亜鉛である請求項1～8のいずれか1項記載の化粧料。

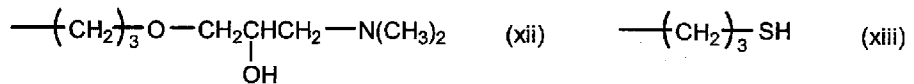
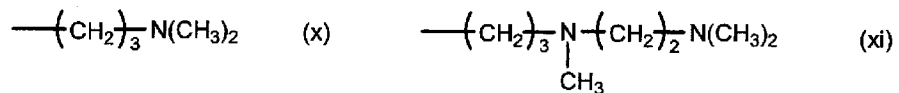
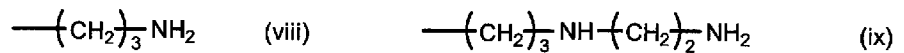
[請求項10] 成分(D)のオルガノポリシロキサンが、下記一般式(6)

[化3]



(式中、 R^5 は前記と同じ意味を示し、 R^8 及び R^9 はそれぞれ R^5 と同一の基を示すか、又は下記式(viii)～(xiii)

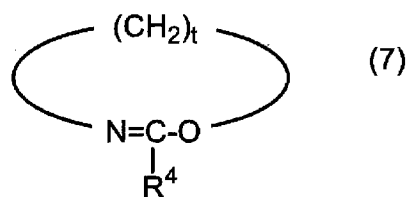
[化4]



のいずれかで表される1価の基を示し、 R^{10} は上記式(viii)～(xii)で表される1価の基を示し、 d は91.5～1255.0の数を示し、 e は2.0～62.5の数を示す]

で表される変性オルガノポリシロキサンと、下記一般式(7)

[化5]



(式中、 R^4 及び t は前記と同じ意味を示す)

で表される環状イミノエーテルを開環重合して得られる末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）とを反応させることにより製造され、一般式（6）で表される変性オルガノポリシロキサンと、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）の質量比（変性オルガノポリシロキサン／末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン））が、 $83/17 \sim 93/7$ である請求項1～9のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項11] さらに、水の含有量が10～60質量%である請求項1～10のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項12] さらに、20℃で液状のシリコン油、炭化水素油、エステル油の含有量が10～50質量%である請求項1～11のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項13] さらに、界面活性剤が、非イオン界面活性剤である請求項1～12のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項14] 非イオン界面活性剤のHLB値が1以上、7以下である請求項13記載の化粧料。

[請求項15] 界面活性剤の含有量が0.1～6質量%である請求項1～14のいずれか1項記載の化粧料。

[請求項16] 油中水型乳化化粧料である請求項1～15のいずれか1項記載の化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/897(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/898
(2006.01)i, A61Q1/00(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)

A61K8/897, A61K8/06, A61K8/27, A61K8/898, A61Q1/00, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-143821 A (Kao Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), claim 1; paragraphs [0016], [0021], [0050], [0059]; example 2 (Family: none)	1-16
Y	JP 7-277914 A (Kao Corp.), 24 October 1995 (24.10.1995), paragraphs [0012] to [0015], [0024]; preparation example 6; example 21; comparative example 4 (Family: none)	1-16
Y	JP 2009-35511 A (Kao Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraph [0011] (Family: none)	1-16

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
20 May, 2013 (20.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054799

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 2-295913 A (Shiseido Co., Ltd.), 06 December 1990 (06.12.1990), page 2, lower left column, line 11 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-16
Y	JP 2008-143837 A (Pola Chemical Industries Inc.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; example 1; comparative example 3 (Family: none)	1-16
A	JP 9-249518 A (Kao Corp.), 22 September 1997 (22.09.1997), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. A61K8/897(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/898(2006.01)i, A61Q1/00(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. A61K8/897, A61K8/06, A61K8/27, A61K8/898, A61Q1/00, 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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)
 CAplus/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
Y	JP 2008-143821 A (花王株式会社) 2008.06.26, 請求項 1、【0016】、【0021】、【0050】、【0059】、実施例 2 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 7-277914 A (花王株式会社) 1995.10.24, 【0012】～【0015】、 【0024】、製造例 6、実施例 21、比較例 4 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2009-35511 A (花王株式会社) 2009.02.19, 【0011】 (ファミリーなし)	1-16

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 20.05.2013	国際調査報告の発送日 28.05.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大島 彰公	4 D	4 8 6 9
	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	JP 2-295913 A (株式会社資生堂) 1990. 12. 06, 第2頁左下欄第11行~同頁右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2008-143837 A (ポーラ化成工業株式会社) 2008. 06. 26, 特許請求の範囲、実施例1、比較例3 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-249518 A (花王株式会社) 1997. 09. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16