(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
2023年3月2日(02.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/027151 A1

(51) 国際特許分類:
A61Q 19/00 (2006.01) *A61K 8/35* (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/032072

(22) 国際出願日： 2022年8月25日(25.08.2022)

(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 2021-138129 2021年8月26日(26.08.2021) 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: 中嶋 亮太(NAKAJIMA, Ryota); 〒2500002 神奈川県小田原市寿町５丁目３番２８号 花王株式会社研究所内 Kanagawa (JP). 朴 昭泳(PARK, Soyoung); 〒2500002 神奈川県小田原市寿町５丁目３番２８号 花王株式会社研究所内 Kanagawa (JP). 浅見 信之(ASAMI, Nobuyuki); 〒2500002 神奈川県小田原市寿町５丁目３番２８号 花王株式会社研究所内 Kanagawa (JP). 小澤 聡史(OZAWA, Satoshi); 〒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: 弁理士法人アルガ特許事務所(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, 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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FILM

(54) 発明の名称： 被膜の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides: a composition which has high sebum resistance and is for forming a film on the skin or the like via electrostatic spraying; and a method for producing a film having high sebum resistance. The present invention pertains to a film-forming composition for forming a film, composed of a fiber-containing sediment, directly on the skin via electrostatic spraying, the film-forming composition comprising the following component (A), component (B), and component (C): (A) one or more volatile substances selected from among water, alcohol, and ketone; (B) a water-insoluble polymer having fiber-forming ability; and (C) one or more selected from among polyols, wherein (B1) the polymer having a molecular weight of at least 1×10^5 is contained as component (B), the content mass ratio ((B1)/(B)) of component (B1) to component (B) is at least 0.5, and the content mass ratio ((B)/(C)) of component (B) to component (C) is at least 1.

(57) 要約：本発明は、耐皮脂性の高い、静電スプレーにより皮膚上などに被膜を形成するための組成物、及び耐皮脂性の高い被膜を製造する方法を提供する。 本発明は、次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量1×10^5以上の前記ポリマーを含有し、成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物に関する。

WO 2023/027151 A1

［続葉有］

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 被膜の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、被膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　静電スプレーによって皮膚などに被膜を形成する方法が種々知られている。例えば特許文献１～３には、皮膚に組成物を静電スプレーすることにより皮膚上に被膜を形成する方法が記載されている。この方法で用いられる組成物には、揮発性物質、被膜形成能を有するポリマーなどが含まれている。静電スプレーすることにより、揮発性物質が揮発して皮膚上などに被膜形成能を有するポリマーなどからなる被膜が形成される。

　また、これらの静電スプレーをするための装置についても報告されている（特許文献４及び５）。

[0003] 特許文献1：特開２００６－１０４２１１号公報

特許文献2：特開２０１８－１７７７９７号公報

特許文献3：特開２０１８－１７７８０３号公報

特許文献4：特表２００３－５０７１６５号公報

特許文献5：特開２０１９－２１０５５８号公報

発明の開示

[0004]　本発明は、次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

　成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

　成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０

．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物を提供するものである。

また、本発明は、次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物を提供するものである。

また、本発明は、次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]図１は、本発明で好適に用いられる静電スプレー装置の構成を示す概略図である。

[図2]図２は、静電スプレー装置を用いて静電スプレー法を行う様子を示す模式図である。

発明の詳細な説明

[0006] 前記揮発性物質及び被膜形成能を有するポリマーなどを含有する組成物を静電スプレーすることにより得られる被膜は、塗布された部位やヒトによっては、毛穴の目立ち、被膜の破れ、被膜除去性の低下などが生じる場合があるという問題が判明した。これらの症状が発生する部位やヒトを検討したところ、皮脂が多いヒト又は皮脂が多い部位で発生することを見出した。

従って、本発明は、耐皮脂性の高い、静電スプレーにより皮膚上などに被膜を形成するための組成物、及び耐皮脂性の高い被膜を製造する方法を提供するものである。

[0007] そこで本発明者は、静電スプレー法に使用する噴霧用組成物の組成について種々検討した結果、特定の分子量分布を有する繊維形成能を有するポリマーと揮発性物質に加えて、ポリオールを一定量配合すれば、多量の皮脂存在下でも形成された被膜が破れたりすることなく、被膜の感触も良好になることを見出した。さらに、皮脂の多い部位に形成された被膜を剥がして除去する際に、当該被膜が容易かつきれいに除去できることも見出し、本発明を完

成した。

[0008] 本発明によれば、皮脂が多量に存在する皮膚など表面であっても、繊維を含む堆積物からなる被膜であって、均一で密着性と透明性が高く、破れたり、浮きなどの生じない、感触の良好な被膜を形成することができる。さらに、皮脂の多い部位に形成された被膜を剥がして除去する際に、当該被膜が容易かつきれいに除去できる。

発明の実施の形態

[0009] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。

本発明の被膜の製造方法は、皮膚などの被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法である。本発明の実施形態においては、所定の成分を含む組成物を、皮膚などの被膜形成対象物に施して被膜を形成する。被膜の形成方法として、本発明では静電スプレー法を採用している。静電スプレー法は、組成物に正又は負の高電圧を印加して該組成物を帯電させ、帯電した該組成物を皮膚などの被膜形成対象物に向けて噴霧する方法である。噴霧された組成物はクーロン反発力によって微細化を繰り返しながら空間に広がり、その過程で、又は皮膚に付着した後に、揮発性物質である溶媒が乾燥することで、皮膚の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する。なお、静電スプレー法としては、静電紡糸法が好ましい。また、静電スプレーに用いる組成物は、「噴霧用組成物」とも言い、「紡糸用組成物」と言うこともできる。

[0010] 本発明において用いられる前記の組成物（以下、この組成物のことを「噴霧用組成物」とも言う。）は、静電スプレー法が行われる環境下において液体状である。この組成物は、以下の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を含んでいる。

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上。

[0011] また、本発明の実施形態においては、得られる繊維の堆積物を含む皮膜に優れた耐皮脂性及び良好な感触を付与する観点から、成分（Ｂ）は、次の（１）～（４）の場合であるのが好ましい。

（１）成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である場合。

（２）成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上である場合。

（３）前記組成物が成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を添加して得られ、成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上である場合。

（４）成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーである場合。

以下、各成分について説明する。

[0012] 成分（Ａ）の揮発性物質は、液体の状態において揮発性を有する物質である。噴霧用組成物において成分（Ａ）は、電界内に置かれた該噴霧用組成物を十分に帯電させた後、ノズル先端から皮膚などの繊維形成対象物に向かって吐出され、成分（Ａ）が蒸発していくと、噴霧用組成物の電荷密度が過剰となり、クーロン反発によって更に微細化しながら成分（Ａ）が更に蒸発していき、最終的に乾いた繊維の堆積物を含む被膜を形成させる目的で配合される。この目的のために、揮発性物質はその蒸気圧が２０℃において０．０１ｋＰａ以上、１０６．６６ｋＰａ以下であることが好ましく、０．１３ｋＰａ以上、６６．６６ｋＰａ以下であることがより好ましく、０．６７ｋＰａ以上、４０．００ｋＰａ以下であることが更に好ましく、１．３３ｋＰａ以上、４０．００ｋＰａ以下であることがより一層好ましい。

[0013] 成分（Ａ）の揮発性物質のうち、アルコールとしては例えば一価の鎖式脂肪族アルコール、一価の環式脂肪族アルコール、一価の芳香族アルコールが好適に用いられる。一価の鎖式脂肪族アルコールとしてはC_{1}－C_{6}アルコール

、一価の環式アルコールとしてはC_4－C_6環式アルコール、一価の芳香族アルコールとしてはベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等がそれぞれ挙げられる。それらの具体例としては、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、フェニルエチルアルコール、ｎ－プロパノール、ｎ－ペンタノールなどが挙げられる。これらのアルコールは、これらから選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。成分（Ａ）の揮発性物質のうち、アルコールには、多価アルコールであるポリオールは含まれず、後述する成分（Ｃ）以外のアルコールである。

[0014] 成分（Ａ）の揮発性物質のうち、ケトンとしてはジC_1－C_4アルキルケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらのケトンは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0015] 成分（Ａ）中に水を含有させることもできる。水を含有させる場合には、水とアルコール及び／又はケトンとを併用するのが好ましい。成分（Ａ）中の水の含有量は、成分（Ａ）の揮発性及び被膜の皮膚への密着性の観点から、０．０１質量％以上５質量％以下が好ましい。

[0016] 成分（Ａ）の揮発性物質は、より好ましくはエタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール及び水から選ばれる１種又は２種以上であり、より好ましくはエタノール及びブチルアルコールから選ばれる１種又は２種以上であり、更に好ましくはエタノールを含む揮発性物質である。

[0017] 噴霧用組成物における成分（Ａ）の含有量は、４５質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることが更に好ましく、５５質量％以上であることが一層好ましい。また９５質量％以下であることが好ましく、９４質量％以下であることが更に好ましく、９３質量％以下であることが一層好ましい。噴霧用組成物における成分（Ａ）の含有量は、４５質量％以上９５質量％以下であることが好ましく、５０質量％以上９４質量％以下であることが更に好ましく、５５質量％以上９３質量％以下であることが一層好ましい。この割合で噴霧用組成物中に成分（Ａ）を含有させることで、成分（Ｃ

）存在下でも静電スプレー法を行うときに噴霧用組成物を十分に揮発させることができる。

又、エタノールは成分（Ａ）の揮発性物質の全量に対して、５０質量％以上であることが好ましく、６５質量％以上であることが更に好ましく、８０質量％以上であることが一層好ましい。また１００質量％以下であることが好ましい。エタノールは成分（Ａ）の揮発性物質の全量に対して、５０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、６５質量％以上１００質量％以下であることが更に好ましく、８０質量％以上１００質量％以下であることが一層好ましい。

[0018] 成分（Ｂ）である繊維形成能を有する水不溶性ポリマーは、一般に、成分（Ａ）の揮発性物質に溶解することが可能な物質である。ここで、溶解するとは２０℃において分散状態にあり、その分散状態が目視で均一な状態、好ましくは目視で透明又は半透明な状態であることをいう。

[0019] 繊維形成能を有する水不溶性ポリマーとしては、成分（Ａ）の揮発性物質の性質に応じて適切なものが用いられる。本明細書において「水不溶性ポリマー」とは、１気圧、２３℃の環境下において、ポリマー１ｇ秤量したのちに、１０ｇのイオン交換水に浸漬し、２４時間経過後、浸漬したポリマーの０．５ｇ超が溶解しない性質を有するものをいう。

[0020] 水不溶性である繊維形成能を有するポリマー（Ｂ）としては、例えば繊維形成後に不溶化処理できる完全鹸化ポリビニルアルコール、架橋剤と併用することで繊維形成後に架橋処理できる部分鹸化ポリビニルアルコール、低鹸化ポリビニルアルコール、ポリ（Ｎ－プロパノイルエチレンイミン）グラフト－ジメチルシロキサン／γ－アミノプロピルメチルシロキサン共重合体等のオキサゾリン変性シリコーン、ポリビニルアセタールジエチルアミノアセテート、ツエイン（とうもろこし蛋白質の主要成分）、ポリエステル、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリメタクリル酸樹脂等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂

、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。これらの水不溶性ポリマーは単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの水不溶性ポリマーのうち、完全鹸化ポリビニルアルコール、部分鹸化ポリビニルアルコール、低鹸化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、オキサゾリン変性シリコーン、ポリビニルアセタールジエチルアミノアセテート、及びポリ乳酸から選ばれる１種又は２種以上を用いることが好ましく、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ乳酸及びポリウレタン樹脂から選ばれる１種又は２種以上を用いることがより好ましく、ポリビニルブチラール樹脂を含むことがさらに好ましく、ポリビニルブチラール樹脂を主成分とすることが殊更に好ましい。

[0021] 本発明においては、これらの成分（Ｂ）は、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与する観点から、特定の分子量又は分子量分布を有することが好ましい。また、成分（Ｂ）が、これら特定の分子量又は分子量分布を有することにより、皮脂を含んだ被膜の剥離性が格段に良くなる。

成分（Ｂ）の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法を用いて標準ポリスチレンから校正曲線を作成し、分子量を求める。

まず一態様としては、成分（Ｂ）が、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であることが好ましい。すなわち、成分（Ｂ）中に、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを５０質量％以上含有するのが好ましい。

また、成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））は、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与する観点、当該被膜の感触向上の観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性の観点から、０．５１以上が好ましく、０．５３以上がより好ましく、０．５５以上であるのがさらに好ましい。ここで、（Ｂ１）／（Ｂ）の上限は、同様の観点から、１以下が

好ましく、０．９５以下がより好ましく、０．９以下がさらに好ましい。

[0022] 次の一実施態様としては、成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であることが好ましい。成分（Ｂ）の数平均分子量は、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与する点、当該被膜の感触向上の観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性の観点から、４．６×１０^{4}以上であるのが好ましく、４．７×１０^{4}以上であるのがより好ましく、４．８×１０^{4}以上であるのがさらに好ましい。また、成分（Ｂ）の数平均分子量の上限は、同様の観点から、３×１０^{5}以下が好ましく、２×１０^{5}以下がより好ましく、１．７×１０^{5}以下がさらに好ましい。

[0023] 次の一実施態様としては、前記組成物が成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を添加して得られ、成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であるのが好ましい。成分（Ｂ）を添加して得られた組成物中の成分（Ｂ）の数平均分子量は、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与する観点、当該被膜の感触向上の観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性の観点から、４．６×１０^{4}以上であるのが好ましく、４．７×１０^{4}以上であるのがより好ましく、４．８×１０^{4}以上であるのがさらに好ましい。また、成分（Ｂ）の数平均分子量の上限は、同様の観点から、３×１０^{5}以下が好ましく、２×１０^{5}以下がより好ましく、１．７×１０^{5}以下がさらに好ましい。

[0024] さらに次の一実施態様としては、成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであるのが好ましい。成分（Ｂ）の分子量分布のピークは、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与する観点、当該被膜の感触向上の観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性の観点から、９．５×１０^{4}以上であるのが好ましく、１．０×１０^{5}以上であるのがより好ましく、１．１×１０^{5}以上であるのがさらに好ましい。また、成分（Ｂ）の分子量分布のピークの上限は、同様の観点から、１．０×１０^{6}以下が好ましく、７．０×１０^{5}以下がより好ましく、５．０×１０^{5}以下がさらに好ましく、３．５×１０^{5}以下がよりさらに好ましい。

[0025] 成分（Ｂ）が、ポリビニルブチラール樹脂のような主鎖の官能基が修飾さ

れているポリマーの場合、当該官能基の修飾率が高すぎると、耐皮脂性が低下する傾向にあるので、当該官能基の修飾率は７５％以下であるのが好ましい。例えば、ポリビニルブチラール樹脂の場合、アセタール化率（ブチラール化率）は７５％以下であるのが好ましい。

[0026] 噴霧用組成物における成分（Ｂ）の含有量は、皮膚などの被膜形成対象物上に繊維の堆積物を含む被膜であって、耐皮脂性に優れた被膜を形成する観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性の観点から、２質量％以上であることが好ましく、４質量％以上であることが更に好ましく、５質量％以上であることが一層好ましい。また３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましく、１５質量％以下であることが一層好ましい。噴霧用組成物における成分（Ｂ）の含有量は、２質量％以上３０質量％以下であることが好ましく、４質量％以上２０質量％以下であることが更に好ましく、５質量％以上１５質量％以下であることが一層好ましい。この割合で噴霧用組成物中に成分（Ｂ）を含有させることで、目的とする繊維の堆積物を含む被膜を効率的に形成することができる。

[0027] 噴霧用組成物中の成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ａ））は、静電スプレー法を行うときに成分（Ａ）を十分に揮発させることができ、目的の被膜を形成させることができる観点から、０．０３以上０．５以下が好ましく、０．０４以上０．４以下がより好ましく、０．０５５以上０．３以下がさらに好ましい。

また、噴霧用組成物中の成分（Ｂ）に対するエタノール（Ａ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ａ））は、静電スプレー法を行うときにエタノール（Ａ）を十分に揮発させることができ、目的の被膜を形成させることができる観点から、０．０３以上０．５以下が好ましく、０．０４以上０．４以下がより好ましく、０．０５５以上０．３以下がさらに好ましい。

[0028] 本発明に用いられる成分（Ｃ）は、ポリオールから選ばれる１種又は２種以上である。前記特定の分子量又は分子量分布を有する成分（Ｂ）と当該成分（Ｃ）とを組み合わせることにより、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐

皮脂性を付与することができ、さらに、当該被膜の感触が向上し、皮脂を含んだ被膜の剥離性が向上する。

[0029] 成分（Ｃ）のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール等のアルキレングリコール類；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、分子量１０００以下のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類等が挙げられる。これらのうち、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性が向上する観点から、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、ジプロピレングリコール、分子量１０００以下のポリエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリンが好ましく、更に分子量１０００以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、グリセリンがより好ましく、分子量１０００以下のポリエチレングリコール、１，３－ブタンジオールがより更に好ましい。

[0030] 噴霧用組成物中の成分（Ｃ）の含有量は、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性が向上する観点から、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％がさらに好ましく、また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。具体的には、０．１質量％以上３０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上２５質量％以下がより好ましく、１質量％以上２０質量％以下がさらに好ましい。

[0031] 本発明の噴霧用組成物により静電スプレー法、好ましくは静電紡糸法によって形成された繊維は、成分（Ｂ）を主要成分とし、成分（Ｃ）が存在する繊維の堆積物として被膜を形成することができる。成分（Ｃ）が存在するとは、繊維の内部又は繊維表面側、繊維間に担持されている状態をいう。

[0032] 本発明の噴霧用組成物においては、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与し、当該被膜の感触を向上させる観点及び皮脂を含んだ被膜の剥離性を向上する観点から、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））は１以上であるのが好ましい。このような比率にすることにより、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与でき、当該被膜の感触が向上し、皮脂を含んだ被膜の剥離性が向上する。

当該（（Ｂ）／（Ｃ））は、同様の観点から、１．１以上がより好ましく、１．２以上がさらに好ましい。また、当該（（Ｂ）／（Ｃ））の上限は、同様の観点から、３０以下が好ましく、２５以下がより好ましく、２０以下がさらに好ましい。

具体的には、１以上３０以下が好ましく、１．１以上２５以下がより好ましく、１．２以上２０以下がさらに好ましい。

[0033] 本発明の噴霧用組成物には、さらに成分（Ｄ）油を含有していてもよい。（Ｄ）油としては、全体として液状（２０℃において液状）となる油であり、２０℃において液体の油（液状油）に加えて、半固形の油、固形の油を含んでいてもよい。

液状油としては、炭化水素油、エステル油、高級アルコール、シリコーン油、脂肪酸等が挙げられる。これらのうち、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、炭化水素油、エステル油、シリコーン油が好ましい。また、これらの液状油から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0034] 前記液状の炭化水素油としては、流動パラフィン、スクワラン、スクワレン、ｎ－オクタン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン、軽質イソパラフィン、流動イソパラフィン、水添ポリイソブテン、ポリブテン、ポリイソブテン等が挙げられ、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触向上の観点から流動パラフィン、軽質イソパラフィン、流動イソパラフィン、スクワラン、スクワレン、ｎ－オクタン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく、流動パラフィン、スクワランがより好まし

い。

また、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、炭化水素油の３０℃における粘度は、好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上が好ましく、より好ましくは３ｍＰａ・ｓ以上である。また、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、イソドデカン、イソヘキサデカン、水添ポリイソブテンの液剤中の合計の含有量は、好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは５質量％以下であり、更に好ましくは１質量％以下であり、より更に好ましくは０．５質量％以下であり、含有しなくてもよい。

同様に、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、エステル油及びシリコーン油の３０℃における粘度は、好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上であり、より好ましくは３ｍＰａ・ｓ以上である。

ここでの粘度は、３０℃においてＢＭ型粘度計（トキメック社製、測定条件：ローターＮｏ．１、６０ｒｐｍ、１分間）により測定される。なお、同様の観点から、セチル－１，３－ジメチルブチルエーテル、ジカプリルエーテル、ジラウリルエーテル、ジイソステアリルエーテル等のエーテル油の成分（Ｄ）中の合計の含有量は、好ましくは１０質量％以下であり、より好ましくは５質量％以下であり、更に好ましくは１質量％以下である。

[0035] 前記エステル油としては、直鎖又は分岐鎖の脂肪酸と、直鎖又は分岐鎖のアルコール又は多価アルコールからなるエステルが挙げられる。具体的には、ミリスチン酸イソプロピル、イソオクタン酸セチル、オクタン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、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、オレイン酸デシル、オレイ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、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、イソノナン酸エチルヘキシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イ

ソトリデシル、イソステアリン酸イソステアリル、１２－ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ２－エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸Ｎ－アルキルグリコール、ジカプリル酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸プロピレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ２－ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ２－エチルヘキサ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、テトラ２－エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル２－エチルヘキサノエート、２－エチルヘキシルパルミテート、ナフタレンジカルボン酸ジエチルヘキシル、安息香酸（炭素数１２～１５）アルキル、セテアリルイソノナノエート、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリン、（ジカプリル酸／カプリン酸）ブチレングリコール、ジ（カプリル酸／カプリン酸）プロピレングリコール、トリイソステアリン酸グリセリル、トリ２－ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリヤシ油脂肪酸グリセリル、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、パルミチン酸２－ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、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、アジピン酸ジ２－ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバシン酸ジ２－エチルヘキシル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸２－ヘキシルデシル、アジピン酸２－ヘキシルデシル、セバシン酸ジイソプロピル、コハク酸ジ２－エチルヘキシル、クエン酸トリエチル、パラメトキシケイ皮酸２－エチルヘキシル、ジピバリン酸トリプロピレングリコール等が挙げられる。

これらの中では、繊維の堆積物を含む被膜に優れた耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ステアリン酸イソセチル、イソノナン酸イソノニル、イソステアリン酸イソセチル、セテアリルイソノナノエート、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジ２－エチルヘキシル、ミリスチン酸イ

ソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリンから選ばれる１種が好ましく、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リンゴ酸ジイソステアリル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、安息香酸（炭素数１２～１５）アルキル、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリンから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、トリ（カプリル酸・カプリン酸）グリセリンから選ばれる少なくとも１種が更に好ましい。

[0036] また、エステル油としては、上記エステル油を含む植物油、動物油を用いることが可能であり、例えばオリーブ油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、メドフォーム油、ヒマシ油、紅花油、ヒマワリ油、アボカド油、キャノーラ油、キョウニン油、米胚芽油、米糠油などが挙げられる。

[0037] 高級アルコールとしては、炭素数１２～２０の液状の高級アルコールが挙げられ、分岐脂肪酸を構成要素とする高級アルコールが好ましく、具体的にはイソステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。

[0038] 液状のシリコーン油としては、直鎖シリコーン、環状リシコーン、変性シリコーンが挙げられ、例えば、ジメチルポリシロキサン、ジメチルシクロポリシロキサン、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、フェニル変性シリコーン、高級アルコール変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0039] 成分（Ｄ）中には、成分（Ｄ）が全体として液状になる限り、２０℃で固体状の油を含有することもできる。当該２０℃で固体状の油としては、通常化粧料に用いられるものであれば特に制限されない。例えば、ワックス、コレステロール類誘導体、フィトステロール類誘導体、ジペンタエリトリット脂肪酸エステル類、トリグリセライド類、ラノリン、ラノステロール類誘導体、ワセリン、セラミド類、高級アルコール及び高級脂肪酸等が挙げられる。

[0040] 噴霧用組成物中の成分（Ｄ）の含有量は、繊維の堆積物を含む被膜に優れ

た耐皮脂性を付与することができ、当該被膜の感触が向上する観点から、０質量％以上が好ましく、２５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。具体的には、０質量％以上２５質量％以下が好ましく、０質量％以上２０質量％以下がより好ましく、０質量％以上１５質量％以下がさらに好ましい。なお、皮膜の透明性維持の観点から０．５質量％以上含有することがより好ましい。

[0041] 噴霧用組成物中には、上述した成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）のみが含まれていてもよく、また成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）が含まれていてもよく、あるいは成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）に加えて他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、例えば成分（Ｂ）の繊維形成能を有するポリマーの他の可塑剤、着色顔料、体質顔料、染料、界面活性剤、香料、忌避剤、酸化防止剤、安定剤、防腐剤、各種ビタミン等が挙げられる。噴霧用組成物中に他の成分が含まれる場合、当該他の成分の含有量は、０．１質量％以上３０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上２０質量％以下であることが更に好ましい。

[0042] 本発明の被膜の製造法においては、前記噴霧用組成物を、被膜形成対象物表面上に静電スプレーすることにより、繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する。ここで、被膜形成対象物としては、樹脂、ガラス、金属などの基材でもよく、皮膚でもよいが、皮膚が好ましい。皮膚上に被膜を形成する場合には、前記噴霧用組成物を、皮膚表面上に直接静電スプレーすることにより、皮膚表面上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する。繊維を含む堆積物を効率よく形成させるには、静電スプレー法のうち、静電紡糸法を採用するのが好ましい。

[0043] 静電スプレー法を行う場合、噴霧用組成物、好ましくは紡糸用組成物として、その粘度が、２５℃において、好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上、更に好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上、一層好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上であるものを用いる。また粘度が、２５℃において、好ましくは５０００ｍＰａ・ｓ以

下、更に好ましくは２０００ｍＰａ・ｓ以下、一層好ましくは１５００ｍＰａ・ｓ以下であるものを用いる。噴霧用組成物の粘度は、２５℃において、好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓ以下であり、更に好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、一層好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上１５００ｍＰａ・ｓ以下である。この範囲の粘度を有する噴霧用組成物を用いることで、静電スプレー法によって多孔性被膜、特に繊維の堆積物からなる多孔性被膜を首尾よく形成することができる。多孔性被膜の形成は、被膜の密着性、被膜の透明性、被膜感の抑制、皮膚の蒸れ防止等の観点から有利なものである。噴霧用組成物の粘度は、Ｅ型粘度計を用いて３０℃で測定される。Ｅ型粘度計としては例えば東京計器社製のＥ型粘度計を用いることができる。その場合のローターとしては、ローターＮｏ．４３を用いることができる。

[0044] 噴霧用組成物は静電スプレー法によって、被膜形成対象物、好ましくはヒトの皮膚の目的の部位に直接噴霧又は吐出される。

ここで皮膚には、爪も含まれる。静電スプレー法は、静電スプレー装置を用い、皮膚に噴霧用組成物を静電スプレーする工程を含む。静電スプレー装置は、基本的に、前記組成物を収容する容器と、前記組成物を吐出するノズルと、前記容器中に収容されている前記組成物を前記ノズルに供給する供給装置と、前記ノズルに電圧を印加する電源とを有する。

[0045] 図１には、本発明で好適に用いられる静電スプレー装置の構成を表す概略図が示されている。同図に示す静電スプレー装置１０は、低電圧電源１１を備えている。低電圧電源１１は、数Ｖから十数Ｖの電圧を発生させ得るものである。静電スプレー装置１０の可搬性を高める目的で、低電圧電源１１は１個又は２個以上の電池からなることが好ましい。また、低電圧電源１１として電池を用いることで、必要に応じ取り替えを容易に行えるという利点もある。電池に代えて、ＡＣアダプタ等を低電圧電源１１として用いることもできる。

[0046] 静電スプレー装置１０は、高電圧電源１２も備えている。高電圧電源１２

は、低電圧電源１１と接続されており、低電圧電源１１で発生した電圧を高電圧に昇圧する電気回路（図示せず）を備えている。昇圧電気回路は一般にトランス、キャパシタ及び半導体素子等から構成されている。

[0047] 静電スプレー装置１０は、補助的電気回路１３を更に備えている。補助的電気回路１３は、上述した低電圧電源１１と高電圧電源１２との間に介在し、低電圧電源１１の電圧を調整して高電圧電源１２を安定的に動作させる機能を有する。更に補助的電気回路１３は、後述するマイクロギヤポンプ１４に備えられているモータの回転数を制御する機能を有する。モータの回転数を制御することで、後述する噴霧用組成物の容器１５からマイクロギヤポンプ１４への噴霧用組成物の供給量が制御される。補助的電気回路１３と低電圧電源１１との間にはスイッチＳＷが取り付けられており、スイッチＳＷの入り切りによって、静電スプレー装置１０を運転／停止できるようになっている。なお、噴霧用組成物の供給及び供給量の制御は、マイクロギアポンプ１４以外に、ピストンポンプを用いることもできる。

[0048] 静電スプレー装置１０は、ノズル１６を更に備えている。ノズル１６は、金属を初めとする各種の導電体や、プラスチック、ゴム、セラミックなどの非導電体からなり、その先端から噴霧用組成物の吐出が可能な形状をしている。ノズル１６内には噴霧用組成物が流通する微小空間が、該ノズル１６の長手方向に沿って形成されている。この微小空間の横断面の大きさは、直径で表して１００μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましい。

ノズル１６は、管路１７を介してマイクロギヤポンプ１４と連通している。管路１７は導電体でもよく、あるいは非導電体でもよい。また、ノズル１６は、高電圧電源１２と電気的に接続されている。これによって、ノズル１６に高電圧を印加することが可能になっている。この場合、ノズル１６に人体が直接触れた場合に過大な電流が流れることを防止するために、ノズル１６と高電圧電源１２とは、電流制限抵抗１９を介して電気的に接続されている。

[0049] 管路１７を介してノズル１６と連通しているマイクロギヤポンプ１４は、

容器１５中に収容されている噴霧用組成物をノズル１６に供給する供給装置として機能する。マイクロギヤポンプ１４は、低電圧電源１１から電源の供給を受けて動作する。また、マイクロギヤポンプ１４は、補助的電気回路１３による制御を受けて所定量の噴霧用組成物をノズル１６に供給するように構成されている。

[0050] マイクロギヤポンプ１４には、フレキシブル管路１８を介して容器１５が接続されている。容器１５中には噴霧用組成物が収容されている。容器１５は、カートリッジ式の交換可能な形態をしていることが好ましい。

[0051] 以上の構成を有する静電スプレー装置１０は、例えば図２に示すように使用することができる。図２には、片手で把持できる寸法を有するハンディタイプの静電スプレー装置１０が示されている。同図に示す静電スプレー装置１０は、図１に示す構成図の部材のすべてが円筒形の筐体２０内に収容されている。筐体２０の長手方向の一端１０ａには、ノズル（図示せず）が配置されている。ノズルは、その組成物の吹き出し方向を、筐体２０の縦方向と一致させて、皮膚側に向かい凸状になるように該筐体２０に配置されている。ノズル先端が筐体２０の縦方向においてに皮膚に向かい凸状になるように配置されていることによって、筐体に噴霧用組成物が付着しにくくなり、安定的に被膜を形成することができる。

[0052] 静電スプレー装置１０を動作させるときには、使用者、すなわち静電スプレーによって皮膚上の目的の部位上に被膜を形成する者が該装置１０を手で把持し、ノズル（図示せず）が配置されている該装置１０の一端１０ａを、静電スプレーを行う適用部位に向ける。図２では、使用者の前腕部内側に静電スプレー装置１０の一端１０ａを向けている状態が示されている。この状態下に、装置１０のスイッチをオンにして静電スプレー法を行う。装置１０に電源が入ることで、ノズルと皮膚との間には電界が生じる。図２に示す実施形態では、ノズルに正の高電圧が印加され、皮膚が負極となる。ノズルと皮膚との間に電界が生じると、ノズル先端部の噴霧用組成物は、静電誘導によって分極して先端部分がコーン状になり、コーン先端から帯電した噴霧用

組成物の液滴が電界に沿って、皮膚に向かって空中に吐出される。空間に吐出され且つ帯電した噴霧用組成物から溶媒である成分（Ａ）が蒸発していくと、噴霧用組成物表面の電荷密度が過剰となり、クーロン反発力によって微細化を繰り返しながら空間に広がり、皮膚に到達する。この場合、噴霧用組成物の粘度を適切に調整することで、噴霧された該組成物を液滴の状態で適用部位に到達させることができる。あるいは、空間に吐出されている間に、溶媒である揮発性物質を液滴から揮発させ、溶質である繊維形成能を有するポリマーを固化させつつ、電位差によって伸長変形させながら繊維を形成し、その繊維を適用部位に堆積させることができる。例えば、噴霧用組成物の粘度を高めると、該組成物を繊維の形態で適用部位に堆積させやすい。これによって、繊維の堆積物からなる多孔性被膜が適用部位の表面に形成される。

[0053] 静電スプレー法を行っている間は、ノズルと皮膚との間に高い電位差が生じている。しかし、インピーダンスが非常に大きいので、人体を流れる電流は極めて微小である。例えば通常の生活下において生じる静電気によって人体に流れる電流よりも、静電スプレー法を行っている間に人体に流れる電流の方が数桁小さいことを、本発明者は確認している。

[0054] 皮脂を多く含む皮膚の場合、繊維中に成分（Ｃ）が複合されることで、繊維が膨潤し可塑化しやすくなる。その結果、得られる被膜は透明で密着性はよくなるが、耐久性、即ち耐皮脂性は低下するものと考えられる。これに対し、成分（Ｂ）として特定の分子量又は分子量分布を有する繊維形成能を有するポリマーを用いることにより、被膜が柔軟であるにもかかわらず、皮脂の存在下での耐久性が向上し、破れや浮きの生じないものとなると考えられる。

[0055] 噴霧用組成物である成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の含有量は以下のようにして測定する。揮発性物質である成分（Ａ）は形成された被膜に存在せず、又は存在しても揮発するため、形成された被膜には成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を主要成分として含有される状態で測定し、その含有量は以下

のようにして測定する。

[0056] ＜噴霧用組成物の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の含有量の測定法＞

溶液状態にて液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）による分離同定や、赤外分光光度計（ＩＲ）にて同定する方法がある。液体クロマトグラフでは、分子量の大きい成分から溶出するため、分子量の予測や、成分の溶出位置によって組成を同定することもできる。ＩＲ分析では個々の吸収体より官能基を帰属し同定することも可能であり、一般的には市販添加剤の標準チャートと成分のＩＲチャートを比較することで同定することが可能である。

[0057] ＜形成された被膜における成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の含有量の測定法＞

被膜を溶解可能な溶媒の探索を行い、溶媒に被膜を溶解後、液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）による分離同定や、赤外分光光度計（ＩＲ）にて同定する。

[0058] 被膜を形成する前記繊維は、製造の原理上は無限長の連続繊維となるが、少なくとも繊維の太さの１００倍以上の長さを有することが好ましい。本明細書においては、繊維の太さの１００倍以上の長さを有する繊維のことを「連続繊維」と定義する。そして、静電スプレー法によって製造される被膜は、連続繊維の堆積物からなる多孔性の不連続被膜であることが好ましい。このような形態の被膜は、集合体として１枚のシートとして扱えるだけでなく、非常に柔らかい特徴を持っており、それに剪断力が加わってもばらばらになりにくく、身体の動きへの追従性に優れるという利点がある。また、被膜の剥離による除去が容易であるという利点もある。これに対して、細孔を有さない連続被膜は剥離が容易でなく、また汗の放散性が低いので、皮膚に蒸れが生じる虞がある。ここで、細孔を要するとは、繊維間の細孔をいい、繊維間に例えば液状物が存在する場合も含まれる。また、粒子の集合体からなる多孔性の不連続被膜は、被膜を完全に除去するために、被膜全体に摩擦をかける等の動作が必要となるなど、皮膚へのダメージなく完全除去することは困難である。

[0059] 被膜を形成する前記繊維の太さは、円相当直径で表した場合、１０ｎｍ以上であることが好ましく、５０ｎｍ以上であることがより好ましく、１００ｎｍ以上であることが更に好ましい。また３０００ｎｍ以下であることが好ましく、１５００ｎｍ以下であることがより好ましく、１２００ｎｍ以下であることが更に好ましい。繊維の太さは、例えば走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察によって、繊維を１００００倍に拡大して観察し、その二次元画像から欠陥（繊維の塊、繊維の交差部分、液滴）を除き、繊維を任意に１０本選び出し、繊維の長手方向に直交する線を引き、繊維径を直接読み取ることで測定することができる。

[0060] 静電スプレー装置１０を用いた静電スプレー工程において、静電スプレーされ繊維状となった噴霧用組成物は、成分（Ａ）が蒸発しながら、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）が帯電した状態で皮膚に直接到達する。先に述べたとおり皮膚も帯電しているので、繊維は静電力によって一枚の膜の形態で皮膚に密着する。皮膚の表面には肌理等の微細な凹凸が形成されているので、その凹凸によるアンカー効果と相俟って繊維は一枚の膜の形態で皮膚の表面に一層密着すると考えられる。このようにして静電スプレーが完了したら、静電スプレー装置１０の電源を切る。これによってノズルと皮膚との間の電界が消失し、皮膚の表面は電荷が固定化される。その結果、一枚の膜の形態の被膜の密着性が一層発現し、着用中に被膜の際からの剥離がし難く、使用中の耐久性が向上する。また、被膜を構成する繊維が成分（Ｃ）を含有しているので、皮膚に別途液体を塗布しなくても、皮膚に被膜を十分に密着させることができる。この理由としては、成分（Ｃ）が繊維中に存在することで、可塑効果により繊維自体が柔らかくなり微細な凹凸面への追従性が高まることや、成分（Ｃ）が繊維表面にブリードアウトすることで繊維と皮膚との間を液体架橋するためと考えられる。更に、被膜を構成する繊維の繊維間又は繊維の表面に成分（Ｃ）が存在する担持被膜を有しているので、被膜を構成する繊維が光を反射し難く、被膜の見た目が透明となり易く、見た目が自然な状態で皮膚を被覆できる。

[0061] ノズルと皮膚との間の距離は、ノズルに印加する電圧にも依存するが、５０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下であることが、被膜を首尾よく形成するうえで好ましい。ノズルと皮膚との間の距離は、一般的に用いられる非接触式センサ等で測定することができる。

[0062] 静電スプレー法によって形成された被膜が多孔性のものであるか否かを問わず、被膜の坪量は、０．１ｇ／m^2以上であることが好ましく、１ｇ／m^2以上であることが更に好ましい。また５０ｇ／m^2以下であることが好ましく、４０ｇ／m^2以下であることが更に好ましい。例えば被膜の坪量は、０．１ｇ／m^2以上５０ｇ／m^2以下であることが好ましく、１ｇ／m^2以上４０ｇ／m^2以下であることが更に好ましい。被膜の坪量をこのように設定することで、被膜の密着性を向上させることができる。

[0063] なお、皮膚に組成物を直接に静電スプレーして被膜を形成する静電スプレー工程とは、皮膚に静電スプレーして、被膜を形成する工程を意味し、静電紡糸する工程であることが好ましい。

他の被膜の形成方法としては、組成物を皮膚以外の場所に静電紡糸して、繊維の堆積物で構成され、皮膚転写して用いる貼付用ファイバーシートを作製し、その貼付用ファイバーシートを皮膚に塗布する工程を含む方法が挙げられる。かかる、貼付用ファイバーシートを用いる方法は、前記静電スプレー工程とは異なる方法である。

[0064] 前記貼付用ファイバーシートの厚みは、貼付性の観点、目立たない外観を得る観点から、好ましくは１００ｎｍ～５００μｍ、より好ましくは５００ｎｍ～３００μｍ、さらに好ましくは１μｍ～１００μｍ、よりさらに好ましくは１０μｍ～５０μｍに設定するのが、貼付性の点で好ましい。

貼付用ファイバーシートの皮膚への転写前の色は透明白色又は半透明白色であることが好ましい。そのＬ値は、好ましくは８０以上であり、より好ましくは９０以上である。また、目立たない外観の観点から、ａ値、ｂ値は好ましくは－２０～３０であり、より好ましくは－１０～２０であり、さらに好ましくは０～１０である。なおＬ値はＣＩＥ　１９７６（Ｌ＊，ａ＊，ｂ

＊）色空間（ＣＩＥＬＡＢ）に定められた値であり、１００が白色、０が黒色である。

貼付用ファイバーシートは、剥離可能な基材上に電界紡糸して作製するか、又は電界紡糸法で他の基材上に形成した後、剥離可能な基材上に積層しておくのが好ましい。ここで剥離可能な基材としては、ポリオレフィン系の樹脂やポリエステル系の樹脂を始めとする合成樹脂製であって、繊維径がファイバーシートよりも大きな不織布シート、あるいはフィルムのファイバーシートを形成する表面に微細な凹凸、例えば高さや幅が本発明の繊維太さよりも大きいが１ｍｍ以下、より好ましくは５００μｍ以下の凹凸のあるシートを用いることができる。

[0065] 以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。例えば前記実施形態においては、自己の皮膚に被膜を形成させたい者が静電スプレー装置１０を把持し、該装置１０の導電性ノズルとその者の皮膚との間に電界を生じさせたが、両者間に電界が生じる限り、自己の皮膚に被膜を形成させたい者が静電スプレー装置１０を把持する必要はない。

[0066] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下の被膜の製造方法を開示する。

＜１＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量1×10^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上

である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

＜２＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

＜３＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

＜４＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

[0067] ＜５＞成分（Ａ）の揮発性物質はその蒸気圧が２０℃において０．０１ｋＰａ以上、１０６．６６ｋＰａ以下であることが好ましく、０．１３ｋＰａ以上、６６．６６ｋＰａ以下であることがより好ましく、０．６７ｋＰａ以上、４０．００ｋＰａ以下であることが更に好ましく、１．３３ｋＰａ以上、４０．００ｋＰａ以下であることがより一層好ましい前記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜６＞成分（Ａ）の揮発性物質がアルコールであり、該アルコールとして一価の鎖式脂肪族アルコール、一価の環式脂肪族アルコール、及び一価の芳香族アルコールから選ばれる１種又は２種以上が好ましく、該アルコールとして、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、フェニルエチルアルコール、プロパノール、及びペンタノールから選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜７＞成分（Ａ）の揮発性物質が、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、及び水から選ばれる１種又は２種以上であり、より好ましくはエタノール、及びブチルアルコールから選ばれる１種又は２種であり、更に好ましくはエタノールを含むものである前記＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜８＞前記組成物における成分（Ａ）の含有量は、４５質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることが更に好ましく、５５質量％以上であることが一層好ましく、また９５質量％以下であることが好ましく、９４質量％以下であることが更に好ましく、９３質量％以下であることが一層

好ましく、前記組成物における成分（Ａ）の含有量は、４５質量％以上９５質量％以下であることが好ましく、５０質量％以上９４質量％以下であることが更に好ましく、５５質量％以上９３質量％以下であることが一層好ましい前記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜９＞（Ｂ）被膜形成能を有するポリマーが、部分鹸化ポリビニルアルコール、低鹸化ポリビニルアルコール、完全鹸化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、オキサゾリン変性シリコーン、ポリビニルアセタールジエチルアミノアセテート、及びポリ乳酸から選ばれる１種又は２種以上を用いることが好ましく、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ乳酸及びポリウレタン樹脂から選ばれる１種又は２種以上を用いることがより好ましく、ポリビニルブチラール樹脂を含むことがさらに好ましく、ポリビニルブチラール樹脂を主成分とすることが殊更に好ましい前記＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１０＞成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））は、０．５以上が好ましく、０．５１以上がより好ましく、０．５３以上がさらに好ましく、０．５５以上がよりさらに好ましく、１以下が好ましく、０．９５以下がより好ましく、０．９以下がさらに好ましい前記＜１＞、＜５＞～＜９＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１１＞成分（Ｂ）の数平均分子量が、４．６×10^4以上であるのが好ましく、４．７×10^4以上であるのがより好ましく、４．８×10^4以上であるのがさらに好ましく、また、３×10^5以下が好ましく、２×10^5以下がより好ましく、１．７×10^5以下がさらに好ましい前記＜２＞、＜５＞～＜９＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１２＞成分（Ｂ）の数平均分子量が、４．６×10^4以上であるのが好ましく、４．７×10^4以上であるのがより好ましく、４．８×10^4以上であるのがさらに好ましく、３×10^5以下が好ましく、２×10^5以下がより好ましく、１．７×10^5以下がさらに好ましい前記＜３＞、＜５＞～＜９＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１３＞成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．５×１０^{4}以上であるのが好ましく、１．０×１０^{5}以上であるのがより好ましく、１．１×１０^{5}以上であるのがさらに好ましく、また、１．０×１０^{6}以下が好ましく、７．０×１０^{5}以下がより好ましく、５．０×１０^{5}以下がさらに好ましく、３．５×１０^{5}以下がよりさらに好ましい前記＜４＞～＜９＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１４＞成分（Ｂ）の含有量は、２質量％以上であることが好ましく、４質量％以上であることが更に好ましく、５質量％以上であることが一層好ましく、また３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましく、１５質量％以下であることが一層好ましく、２質量％以上３０質量％以下であることが好ましく、４質量％以上２０質量％以下であることが更に好ましく、５質量％以上１５質量％以下であることが一層好ましい前記＜１＞～＜１３＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１５＞成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ａ））が、０．０３以上０．５以下が好ましく、０．０４以上０．４以下がより好ましく、０．０５５以上０．３以下がさらに好ましい前記＜１＞～＜１４＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１６＞成分（Ｃ）のポリオールが、アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類及びグリセリン類から選ばれる１種又は２種以上である前記＜１＞～＜１５＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１７＞成分（Ｃ）の含有量は、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％がさらに好ましく、また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く、０．１質量％以上３０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上２５質量％以下がより好ましく、１質量％以上２０質量％以下がさらに好ましい前記＜１＞～＜１６＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１８＞成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））は、１．１以上がより好ましく、１．２以上がさらに好ましく、また、３０以

下が好ましく、２０以下がより好ましく、１５以下がさらに好ましく、１以上３０以下が好ましく、１．１以上２０以下がより好ましく、１．２以上１５以下がさらに好ましい前記＜１＞～＜１７＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜１９＞さらに成分（Ｄ）油を含有する前記＜１＞～＜１８＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

＜２０＞成分（Ｄ）の油が、炭化水素油、エステル油、高級アルコール、シリコーン油及び脂肪酸から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、炭化水素油、エステル油及びシリコーン油から選ばれる１種又は２種以上がより好ましい前記＜１９＞記載の被膜形成用組成物。

＜２１＞成分（Ｄ）の含有量は、０質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％がさらに好ましく、また２５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く、０質量％以上２５質量％以下が好ましく、０．５質量％以上２０質量％以下がより好ましく、１質量％以上１５質量％以下がさらに好ましい前記＜１９＞又は＜２０＞に記載の被膜形成用組成物。

＜２２＞２５℃における粘度が、好ましくは１ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓ以下であり、更に好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、一層好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上１５００ｍＰａ・ｓ以下である前記＜１＞～＜２１＞のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

[0068] ＜２３＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×10^5以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０

．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

＜２４＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

＜２５＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

＜２６＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであ

り、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

＜２７＞被膜形成対象物が、皮膚である前記＜２３＞～＜２６＞のいずれかに記載の被膜の製造方法。

＜２８＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を、ヒトの皮脂の分泌の多い部位を含む領域に適用する方法。

＜２９＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を、ヒトの皮脂の分泌の多い部位を含む領域に適用する方法。

＜３０＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を、ヒトの皮脂の分泌の多い部位を含む領域に適用する方法。

＜３１＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を、ヒトの皮脂の分泌の多い部位を含む領域に適用する方法。

＜３２＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性被膜の製造方法。

＜３３＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性被膜の製造方法。

＜３４＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性被膜の製造方法。

＜３５＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性被膜の製造方法。

＜３６＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性シートの適用方法。

[0069] ＜３７＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性シートの適用方法。

＜３８＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性シートの適用方法。

＜３９＞次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、耐皮脂性シートの適用方法。

[0070] ＜４０＞繊維の堆積物で構成され、皮膚に転写して用いる貼付用ファイバーシートであって、前記貼付用ファイバーシートは、（Ｂ）ポリビニルブチラール樹脂が繊維の主成分であり、成分（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である貼付用ファイバーシート。

＜４１＞前記貼付用ファイバーシートを構成する繊維の太さが、円相当直径で１０ｎｍ以上３０００ｎｍ以下であり、好ましくは５０ｎｍ以上１５００ｎｍ以下、より好ましくは１００ｎｍ以上１２００ｎｍ以下である前記＜４０＞に記載の貼付用ファイバーシート。

＜４２＞前記貼付用ファイバーシートの厚みが、１００ｎｍ～５００μｍ、好ましくは５００ｎｍ～３００μｍ、より好ましくは１μｍ～１００μｍ、さらに好ましくは１０μｍ～５０μｍである前記＜４０＞又は＜４１＞記載の貼付用ファイバーシート。

実施例

[0071] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0072] 〔実施例１～１１及び比較例１～３〕

（１）噴霧用組成物の調製

表１～表３に示す組成の噴霧用組成物を調製した。なお、表１～３に示すエタノール量は、有効量であり水を含まない。

（２）静電スプレー工程

図１に示す構成を有し、図２に示す外観を有する静電スプレー装置１０を用い、直接皮膚に向けて静電スプレー法を２０秒間行った。静電スプレー法の条件は以下に示すとおりとした。

・印加電圧：１０ｋＶ

・ノズルと皮膚との距離：１００ｍｍ

・噴霧用組成物の吐出量：５ｍＬ／ｈ

・環境：２５℃、３０％ＲＨ

この静電スプレーによって、皮膚の表面に繊維の堆積物からなる一枚の膜の形態である被膜が形成された。被膜は直径約４ｃｍの円であり、質量は約３．８ｍｇであった。上述した方法で測定された繊維の太さは６６０ｎｍであった。

[0073] 〔評価〕

実施例及び比較例で形成された被膜について、耐皮脂性、感触及び耐パラメトキシケイ皮酸オクチル性を、以下方法で評価した。その結果を表１～表３に示す。

[0074] ＜耐皮脂性＞

皮脂として、オレイン酸を用いた。アルミホイル５ｃｍ×５ｃｍに、前記の静電スプレー工程と同様にして７ｃｍ×７ｃｍの被膜を形成した。被膜形成直後に、被膜上にオレイン酸１μＬ滴下し、被膜に穴が開くまでの時間を評価した。

評価基準：

４：６時間穴が開かない

３：３時間以上穴が開かない

２：１時間以上穴が開かない

１：オレイン酸滴下後すぐに穴が開く

[0075] ＜感触（被膜感・ツッパリ感・違和感）＞

実施例１～１１及び比較例１～３でスキンケア化粧料（ＲＩＳＥローショ

ン、ミルクＩＩ）塗布後の皮膚上に静電スプレーにより繊維で形成された被膜について、被膜感・ツッパリ感・違和感を評価した。評価は、スキンケア化粧料塗布直後の皮膚に静電スプレーにより被膜形成用組成物を適用し、繊維で形成された被膜を形成し、前記被膜を手で上から軽くハンドプレスして完全になじませた後、１０分経過後の被膜感・ツッパリ感・違和感を官能評価にて評価した。評価部位は人顔面頬とした。ここで、スキンケア化粧料と前記被膜が完全になじむとは、目視により前記被膜が無色・透明な状態となることである。評価結果を表１に示す。また、評価基準は以下に示す通りとした。

５：平常時に皮膚上に前記被膜が付いていても、特に被膜感・ツッパリ感・違和感を感じることなく、かつ表情を変えた時にも被膜感・ツッパリ感・違和感を感じることなく、前記被膜が付いていない状態と相違無い感覚である。

４：平常時に皮膚上に前記被膜が付いていても、特に被膜感・ツッパリ感・違和感を感じることは無いが、表情を変えた時に若干の被膜感・ツッパリ感・違和感を感じるが、特に不快に感じることなく過ごすことができる。

３：平常時に皮膚上に前記被膜が付いていても、特に被膜感・ツッパリ感・違和感を感じることは無いが、表情を変えた時に強い被膜感・ツッパリ感・違和感を感じ、不快感がある。

２：平常時に皮膚上に前記被膜が付いていることで、若干の被膜感・ツッパリ感・違和感を感じ、特に表情を変えた時に強い被膜感・ツッパリ感・違和感を感じ、不快感がある。

１：平常時に皮膚上に前記被膜が付いていることで、強い被膜感・ツッパリ感・違和感を感じ、不快感がある。

[0076] ＜耐パラメトキシケイ皮酸オクチル性＞

アルミホイル５ｃｍ×５ｃｍに、前記の静電スプレー工程と同様にして７ｃｍ×７ｃｍの被膜を形成した。被膜上にパラメトキシケイ皮酸オクチル／ジカプリン酸ネオペンチルグリコール＝２／８混合用溶液１μＬ滴下し、被

膜に穴が開くまでの時間を評価した。

評価基準：

４：穴が開かない

３：３時間以上穴が開かない

２：１時間以上穴が開かない

１：滴下後すぐに穴が開く

[0077] ＜成分（Ｂ）の分子量・分布の測定＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法を用いて標準ポリスチレンから校正曲線を作成し、分子量を求めた。

・装置：ＨＬＣ－８３２０　ＧＰＣ（東ソー社製、検出器一体型）

・カラム：α－Ｍ＋α－Ｍ（アニオン）

・溶離液：６０ｍｍｏｌ／Ｌリン酸＋５０ｍｍｏｌ／Ｌ臭素化リチウムジメチルホルムアミド溶液

・流量：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

・カラム温度：４０℃

・検出器：ＲＩ検出器

・標準物質：ポリスチレン

[0078]

[表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)	エタノール	87.0	91.0	87.0	91.0	87.0	87.0	91.0
(B)	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60T) 数平均分子量 49000	10.0					10.0	
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B75H) 数平均分子量 90000		6.0					6.0
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60H) 数平均分子量 52000			10.0				
	ポリビニルブチラール(セキスイ社製BX-5) 数平均分子量 160000				6.0			
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60HH) 数平均分子量 52000					10.0		
	ポリビニルブチラール(セキスイ社製BM-1) 数平均分子量 40000							
(C)	PEG-8(三洋化成工業社製PEG-400)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	PPG-7(ADEKA社製ADEKA CARPOL DL-30)						3.0	3.0
	1,3-ブチレングリコール							
(D)	ジメチルポリシロキサン$_{2cs}$ (信越化学工業社製シリコーンKF-96L-2cs)							
	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール (日清オイリオ社製エステモール N-01)							
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(A)計	87.0	91.0	87.0	91.0	87.0	87.0	91.0
	(B)計	10.0	6.0	10.0	6.0	10.0	10.0	6.0
	(C)計	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	(D)計	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(B)/(C)	3.33	2.00	3.33	2.00	3.33	3.33	2.00
	(B)濃度分率が50%となる分子量	115,000	242,000	121,000	339,000	118,000	115,000	242,000
	(B1)/(B)	0.55	0.78	0.57	0.87	0.55	0.55	0.78
	(B)分子量のピークトップ	130538	316366	142994	392807	114849	130538	316366
評価	耐皮脂性	>6h	>6h	4h	1h10m	4h	>6h	>6h
	耐皮脂性点数	4	4	3	2	3	4	4
	不快感触 Aさん	4	4	4	4	4	4	4
	不快感触 Pさん	3	3	4	3	5	4	4
	不快感触 Nさん	5	4	4	4	5	5	5
	不快感触の評価 合計点(N=3)	12	11	12	11	14	13	13

[0079]

[表2]

		実施例				比較例		
		8	9	10	11	1	2	3
(A)	エタノール	87.0	83.0	83.0	89.0	85.0	77.5	94.0
(B)	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60T) 数平均分子量 49000	10.0	10.0	10.0				
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B75H) 数平均分子量 90000				4.0			6.0
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60H) 数平均分子量 52000						10.0	
	ポリビニルブチラール(セキスイ社製BX-5) 数平均分子量 160000							
	ポリビニルブチラール(クラレ社製B60HH) 数平均分子量 52000							
	ポリビニルブチラール(セキスイ社製BM-1) 数平均分子量 40000				4.0	12.0		
(C)	PEG-8(三洋化成工業社製PEG-400)		3.0	3.0	3.0	3.0	12.5	
	PPG-7(ADEKA社製ADEKA CARPOL DL-30)							
	1,3-ブチレングリコール	3.0						
(D)	ジメチルポリシロキサン2cs (信越化学工業社製シリコーンKF-96L-2cs)		4.0					
	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール (日清オイリオ社製エステモール N-01)			4.0				
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(A)計	87.0	83.0	83.0	89.0	85.0	77.5	94.0
	(B)計	10.0	10.0	10.0	8.0	12.0	10.0	6.0
	(C)計	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	12.5	0.0
	(D)計	0.0	4.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(B)/(C)	3.33	3.33	3.33	2.67	—	0.80	—
	(B)濃度分率が50%となる分子量	115,000	115,000	115,000	142,000	84,000	121,000	242,000
	(B1)/(B)	0.55	0.55	0.55	0.61	0.43	0.57	0.78
	(B)分子量のピークトップ	130538	130538	130538	235152	85502	142994	316366
評価	耐皮脂性	4h	4h	>6h	>6h	1s	1s	>6h
	耐皮脂性点数	3	3	4	4	1	1	4
	不快感触 Aさん	4	4	4	4	5	5	2
	不快感触 Pさん	5	4	3	3	4	5	2
	不快感触 Nさん	5	5	4	5	5	5	2
	不快感触の評価 合計点(N=3)	14	13	11	12	14	15	6

[0080]

[表3]

		実施例	
		3	5
(A)	エタノール	87.0	87.0
(B)	ポリビニルブチラール(クラレ社製 B60H) 数平均分子量 52000 アセタール化度 66.9～73.1 平均 70	10.0	
	ポリビニルブチラール(クラレ社製 B60HH) 数平均分子量 52000 アセタール化度 73.3～81.2 平均 77.25		10.0
(C)	PEG-8(三洋化成工業社製 PEG-400)	3.0	3.0
合計		100.0	100.0
(A)計		87.0	87.0
(B)計		10.0	10.0
(C)計		3.0	3.0
(B)/(C)		3.33	3.33
(B1)／(B)		0.57	0.55
(B)分子量のピークトップ		142994	114849
評価	耐パラメトキシケイ皮酸オクチル	開かない	2h
	耐パラメトキシケイ皮酸オクチル点数	4	2

[0081] ＜皮脂を含んだ被膜の剥離性の評価＞

人工皮革サプラーレ５×５ｃｍ^{2}にオレイン酸４μＬを塗布し、その上から乳液（ＲＩＳＥ　ＭＩＬＫ　II）を５０ｍｇ塗布した。さらに、実施例２，３及び比較例１，２の組成物を前記と同様に静電スプレーして、繊維の堆積物からなる被膜を坪量合わせで形成した。１５分静置後被膜の端をつかんで剥離し、皮脂（オレイン酸）を含んだ被膜の剥離性を評価した。剥離性の評価基準は、次の通りとした。結果を表４に示す。

[0082] ・評価基準１

「皮脂と混ざった皮膜の剥がれ方（被膜一体となって剥がせる）」

４：　きれいな１枚膜として剥がせる

３：　小さな穴はあるが、１枚膜で剥がせる

２：　大きな穴が開き、破れる

１：　膜がボロボロになり、剥がせない

・評価基準２

「皮脂と混ざった皮膜の剥がし易さ」

４： 軽く容易に剥がせる

３： 一部剥がしにくい部分があるが、力を加えると剥がせる

２： 剥がしにくい部分が多く、部分的にしか剥がせない

１： 大部分がほとんど剥がせない

[0083] [表4]

		実施例		比較例	
		2	3	1	2
(A)	エタノール	91.0	87.0	85.0	77.5
(B)	ポリビニルブチラール（クラレ社製 B75H）数平均分子量 90000	6.0			
	ポリビニルブチラール（クラレ社製 B60H）数平均分子量 52000		10.0		10.0
	ポリビニルブチラール（セキスイ社製 BM-1）数平均分子量 40000			12.0	
(C)	PEG-8（三洋化成工業社製 PEG-400）	3.0	3.0	3.0	12.5
合計		100.0	100.0	100.0	100.0
(A) 計		91.0	87.0	85.0	77.5
(B) 計		6.0	10.0	12.0	10.0
(C) 計		3.0	3.0	3.0	12.5
(B) / (C)		2.00	3.33	−	0.80
(B1) / (B)		0.78	0.57	0.43	0.57
(B) 分子量のピークトップ		316366	142994	85502	142994
評価	皮脂と混ざった皮膜の剥がれ方（被膜一体となって剥がせる）	3	4	2	1
	皮脂と混ざった皮膜の剥がし易さ	3	4	3	1

符号の説明

[0084] １０ 静電スプレー装置

１１ 低電圧電源

１２　高電圧電源

１３　補助的電気回路

１４　マイクロギヤポンプ

１５　容器

１６　ノズル

１７　管路

１８　フレキシブル管路

１９　電流制限抵抗

２０　筐体

請求の範囲

[請求項1] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

[請求項2] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

[請求項3] 成分（Ａ）の含有量が４５質量％以上９５質量％以下、成分（Ｂ）の含有量が３質量％以上３０質量％以下である請求項１又は２記載の被膜形成用組成物。

[請求項4] 成分（Ｃ）の含有量が０．１質量％以上３０質量％以下である請求

項１～３のいずれか１項記載の被膜形成用組成物。

[請求項5] （Ｂ）被膜形成能を有するポリマーが、部分鹸化ポリビニルアルコール、低鹸化ポリビニルアルコール、完全鹸化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、オキサゾリン変性シリコーン、ポリビニルアセタールジエチルアミノアセテート、及びポリ乳酸からなる群より選択された少なくとも１種である請求項１～４のいずれか１項記載の被膜形成用組成物。

[請求項6] 成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が、１．１以上３０以下である請求項１～５のいずれか１項記載の被膜形成用組成物。

[請求項7] 成分（Ａ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ａ））が、０．０３以上０．５以下である請求項１～６のいずれか１項記載の被膜形成用組成物。

[請求項8] さらに、成分（Ｄ）油を含有する請求項１～７のいずれか１項記載の被膜形成用組成物。

[請求項9] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を添加して得られ、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

[請求項10] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の分子量分布のピークが、９．０×１０^{4}を超えるポリマーであり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（Ｂ）／（Ｃ）が１以上である、

静電スプレーにより直接皮膚上に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成するための被膜形成用組成物。

[請求項11] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）として、（Ｂ１）分子量１×１０^{5}以上の前記ポリマーを含有し、

成分（Ｂ）に対する成分（Ｂ１）の含有質量比（（Ｂ１）／（Ｂ））が０．５以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

[請求項12] 次の成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）：

（Ａ）水、アルコール及びケトンから選ばれる１種又は２種以上の揮発性物質、

（Ｂ）繊維形成能を有する水不溶性ポリマー、及び

（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、

成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、

成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である組成物を用いて、被膜形成対象物の表面に繊維を含む堆

積物からなる被膜を形成する、被膜の製造方法。

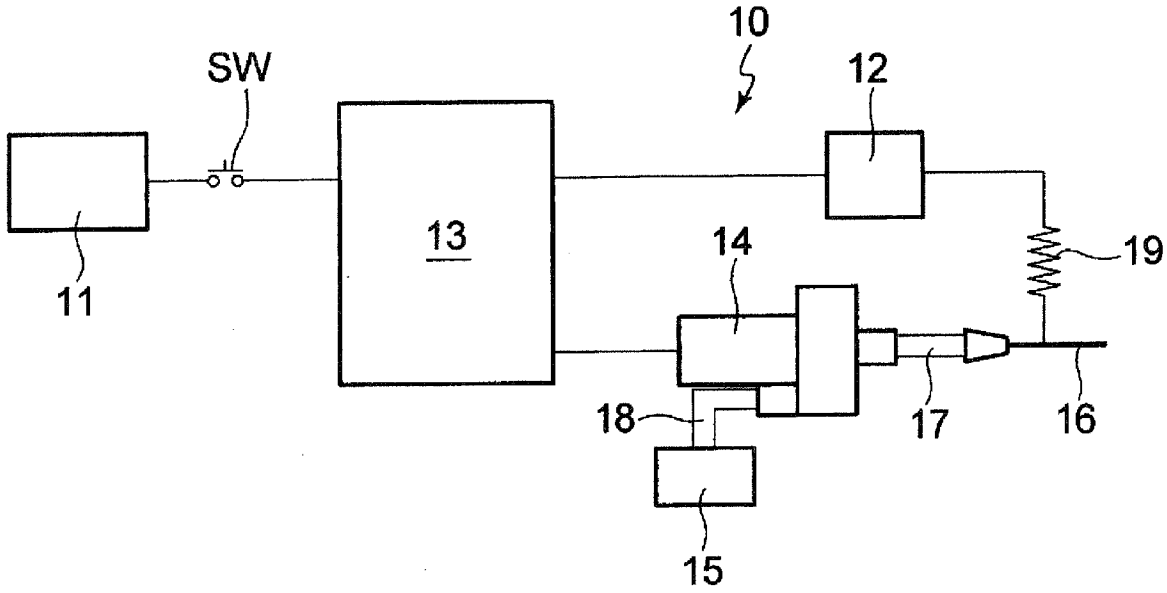
[請求項13] 被膜形成対象物が、皮膚である請求項１１又は１２記載の被膜の製造方法。

[請求項14] 繊維の堆積物で構成され、皮膚に転写して用いる貼付用ファイバーシートであって、前記貼付用ファイバーシートは、（Ｂ）ポリビニルブチラール樹脂が繊維の主成分であり、成分（Ｃ）ポリオールから選ばれる１種又は２種以上を含有し、成分（Ｂ）の数平均分子量が４．５×１０^{4}以上であり、成分（Ｃ）に対する成分（Ｂ）の含有質量比（（Ｂ）／（Ｃ））が１以上である貼付用ファイバーシート。

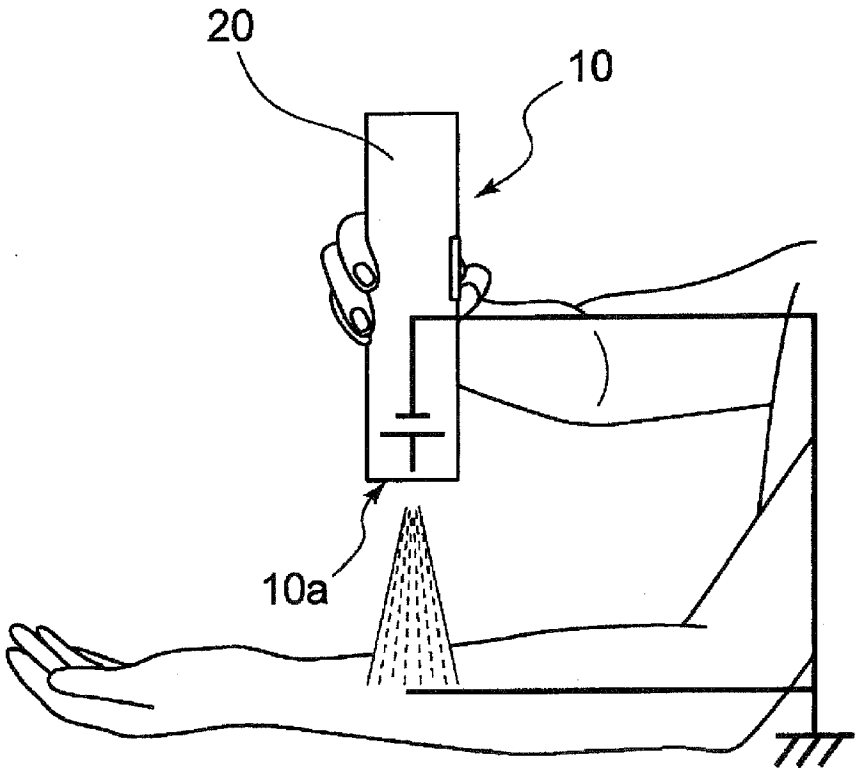
[請求項15] 前記貼付用ファイバーシートを構成する繊維の太さが、円相当直径で１０ｎｍ以上３０００ｎｍ以下である請求項１４記載の貼付用ファイバーシート。

WO 2023/027151 PCT/JP2022/032072

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/032072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61Q 19/00(2006.01)i; ***A61K 8/02***(2006.01)i; ***A61K 8/34***(2006.01)i; ***A61K 8/35***(2006.01)i; ***A61K 8/81***(2006.01)i
FI: A61K8/02; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/81; A61Q19/00

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)

A61Q19/00; A61K8/02; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/81

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2020/033265 A1 (KAO CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) claims, paragraphs [0021], [0031], [0035], [0047], [0128], table 3, examples 9, 11	1-15
X	WO 2020/033266 A1 (KAO CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) claims, paragraphs [0022], [0026], [0038], [0039], tables 2, 11, examples	1-15
X	JP 2019-038856 A (KAO CORPORATION) 14 March 2019 (2019-03-14) claims, paragraphs [0020], [0031], [0047], [0054], examples 1-29	1-15
Y		1-15
Y	JP 2018-177803 A (KAO CORPORATION) 15 November 2018 (2018-11-15) claims, paragraphs [0023], [0072], examples 2, 4, 6, 8	1-15
Y	JP 2020-063226 A (KAO CORPORATION) 23 April 2020 (2020-04-23) claims, paragraphs [0026]-[0028], [0053], tables 1-7, examples	1-15
Y	JP 2021-054734 A (KAO CORPORATION) 08 April 2021 (2021-04-08) claims, examples 1-12	14-15

☑ 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
13 October 2022	**01 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/032072

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-113293 A (KAO CORPORATION) 22 June 2015 (2015-06-22) claims, paragraphs [0042], [0043], examples 1-3	14-15
A	JP 2020-180053 A (AIR WATER SOL KABUSHIKI KAISHA) 05 November 2020 (2020-11-05) paragraph [0032]	1-15
P, X	JP 2022-039741 A (KAO CORPORATION) 10 March 2022 (2022-03-10) claims, examples 8-15, 20	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/032072

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/033265 A1	13 February 2020	JP 2021-534136 A claims, paragraphs [0022], [0032], [0036], [0048], [0129], table 3, examples 9, 11 US 2020/0047198 A1 EP 3833317 A1 CN 112566609 A KR 10-2021-0043572 A	
WO 2020/033266 A1	13 February 2020	JP 2021-534118 A claims, paragraphs [0022], [0026], [0038], [0039], tables 2, 11, examples US 2020/0046618 A1 EP 3833322 A CN 112566614 A KR 10-2021-0042317 A	
JP 2019-038856 A	14 March 2019	US 2019/0343731 A1 claims, paragraphs [0029], [0043], [0060], [0067], examples 1-29 WO 2018/124227 A1 EP 3563935 A1 KR 10-2019-0078655 A CN 110121391 A	
JP 2018-177803 A	15 November 2018	US 2021/0196613 A1 claims, paragraphs [0043], [0044], [0096], examples 2, 4, 6, 8 WO 2018/194132 A1 EP 3613405 A1 CN 110536672 A KR 10-2019-0123344 A	
JP 2020-063226 A	23 April 2020	US 2021/0038530 A1 claims, paragraphs [0041]-[0043], [0069], tables 1-7, examples WO 2019/156146 A1 EP 3750522 A1 KR 10-2022-0106517 A CN 111683644 A	
JP 2021-054734 A	08 April 2021	(Family: none)	
JP 2015-113293 A	22 June 2015	(Family: none)	
JP 2020-180053 A	05 November 2020	(Family: none)	
JP 2022-039741 A	10 March 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/032072

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61Q 19/00(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A61K 8/35(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i
FI: A61K8/02; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/81; A61Q19/00

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））

A61Q19/00; A61K8/02; A61K8/34; A61K8/35; A61K8/81

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	WO 2020/033265 A1 (KAO CORPORATION) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲、段落0021, 0031,0035,0047,0128、表3、実施例9,11	1-15
X	WO 2020/033266 A1 (KAO CORPORATION) 13.02.2020 (2020-02-13) 特許請求の範囲、段落0022,0026,0038-0039、表2,11、実施例	1-15
X Y	JP 2019-038856 A (花王株式会社) 14.03.2019 (2019-03-14) 特許請求の範囲、段落0020,0031,0047,0054、実施例1-29	1-15 1-15
Y	JP 2018-177803 A (花王株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) 特許請求の範囲、段落0023,0072、実施例2,4,6,8	1-15
Y	JP 2020-063226 A (花王株式会社) 23.04.2020 (2020-04-23) 特許請求の範囲、段落0026-0028,0053、表1-7、実施例	1-15
Y	JP 2021-054734 A (花王株式会社) 08.04.2021 (2021-04-08) 特許請求の範囲、実施例1-12	14-15

☑ 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
13.10.2022	01.11.2022

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）
松元　麻紀子 4D 4673

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2015-113293 A (花王株式会社) 22.06.2015 (2015-06-22) 特許請求の範囲、段落0042-0043、実施例1-3	14-15
A	JP 2020-180053 A (エア・ウォーター・ゾル株式会社) 05.11.2020 (2020-11-05) 段落0032	1-15
P, X	JP 2022-039741 A (花王株式会社) 10.03.2022 (2022-03-10) 特許請求の範囲、実施例8-15,20	1-15

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/JP2022/032072

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/033265 A1	13.02.2020	JP 2021-534136 A 特許請求の範囲、段落0022,0032,0036,0048,0129、表3、実施例9,11 US 2020/0047198 A1 EP 3833317 A1 CN 112566609 A KR 10-2021-0043572 A	
WO 2020/033266 A1	13.02.2020	JP 2021-534118 A 特許請求の範囲、段落0022,0026,0038-0039、表2,11、実施例 US 2020/0046618 A1 EP 3833322 A CN 112566614 A KR 10-2021-0042317 A	
JP 2019-038856 A	14.03.2019	US 2019/0343731 A1 特許請求の範囲、段落0029,0043,0060,0067、実施例1-29 WO 2018/124227 A1 EP 3563935 A1 KR 10-2019-0078655 A CN 110121391 A	
JP 2018-177803 A	15.11.2018	US 2021/0196613 A1 特許請求の範囲、段落0043-0044,0096、実施例2,4,6,8 WO 2018/194132 A1 EP 3613405 A1 CN 110536672 A KR 10-2019-0123344 A	
JP 2020-063226 A	23.04.2020	US 2021/0038530 A1 特許請求の範囲、段落0041-0043,0069、表1-7、実施例 WO 2019/156146 A1 EP 3750522 A1 KR 10-2020-0106517 A CN 111683644 A	
JP 2021-054734 A	08.04.2021	（ファミリーなし）	
JP 2015-113293 A	22.06.2015	（ファミリーなし）	
JP 2020-180053 A	05.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2022-039741 A	10.03.2022	（ファミリーなし）	