

(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
2024年6月13日(13.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/122402 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/24 (2006.01) A61K 8/88 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) A61Q 1/00 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) A61Q 1/04 (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01) A61Q 1/06 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01) A61Q 1/10 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/85 (2006.01) A61Q 19/10 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042558

(22) 国際出願日: 2023年11月28日(28.11.2023)

(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 2022-194315 2022年12月5日(05.12.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社コーセー (KOSE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038251 東京都中央区日本橋3丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹下 卓志 (TAKESHITA, Takashi); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP). 嶋田 英美 (SHIMADA, Emi); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所

内 Tokyo (JP). 増渕 祐二 (MASUBUCHI, Yuji); 〒1140005 東京都北区栄町4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: I B C 一番町弁理士法人 (IBC); 〒1020082 東京都千代田区一番町1 0 番地2 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

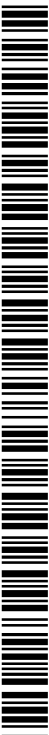
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSION COSMETIC

(54) 発明の名称: 油中水型乳化化粧品

(57) Abstract: The purpose is to provide a water-in-oil emulsion cosmetic that has excellent dispersibility of solidified sebum powder in a liquid phase and that will not come off easily even in a hot, humid environment, such as when wearing a mask. The water-in-oil emulsion cosmetic contains the following components (A) to (D): (A) at least one selected from the group consisting of fine metal oxide particles, hydroxyapatite, and composite powders containing metal oxide and hydroxyapatite, (B) at least one selected from the group consisting of amino acids and salts thereof, (C) a crosslinked organic silicon resin represented by average composition formula (1), and (D) a spherical powder having an average particle size of 5-50 μm, the content of the component (A) in the cosmetic being 3 mass% or more.

(57) 要約: 油中水型乳化化粧品において、液相中への皮脂固化粉体の分散性に優れ、マスクをした状態のような高温高湿環境下であっても化粧崩れがしにくい油中水型乳化化粧品を提供すること。次の成分(A)~(D): (A) 微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種 (B) アミノ酸およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種 (C) 平均組成式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂 (D) 平均粒子径5~50 μmの球状粉体を含有し、前記成分(A)の化粧品中の含有量が3質量%以上である、油中水型乳化化粧品。



WO 2024/122402 A1

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：油中水型乳化化粧品

技術分野

[0001] 本発明は油中水型乳化化粧品に関する。

背景技術

[0002] 乳化化粧品は化粧品に一般的に用いられる剤型であり、中でも油中水型乳化化粧品は、外相である油剤の伸び広がり、化粧持ちのよさなどの点から、ファンデーションや下地、日焼け止めなどに広く用いられている。

[0003] 化粧品においては、形成された化粧膜が、時間がたってもその状態が維持されること（化粧持ち）が非常に重要な品質となる。化粧持ちの低下、いわゆる化粧崩れは、汗、皮脂、あるいは外部からの水や刺激（例えば、摩擦）などの外的因子により、付着した化粧品が肌への親和性を失い、または付着した化粧品の肌への親和性が弱まり、化粧品が肌から浮いたり、流れ落ちたりすることに起因する。

[0004] 化粧崩れを防止するために、これまでも種々のアプローチがなされている。例えば、特許文献1では、皮脂吸着性を有するハイドロキシアパタイトおよび酸化亜鉛の複合粉体が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-315467号公報

発明の概要

[0006] 近年では、新型コロナウイルス感染症（COVID-19）などの感染症の感染予防や拡散防止のため、日常的にマスクを着用する人が増加しており、マスクへの化粧移り（マスクへの付着）を気にする消費者も多い。マスクをした状態においてはマスク内が高温高湿環境下になるため、化粧崩れが一層起きやすく、これに起因してマスクへ化粧品が付着しやすくなる。

[0007] このような化粧崩れを防止するためには、皮脂吸着性能を有する粉体（以

下、皮脂固化粉体とも称する)として用いられうる微粒子金属酸化物やハイドロキシアパタイトを油中水型化粧料に一定量以上配合する必要がある。皮脂固化粉体の配合量が増加すると、油中水型乳化化粧料中の外相中に粉体が分散しにくくなったり、粉体が沈降した多層型の場合には、沈降した粉体が外相中に再分散しにくくなったりする。皮脂固化粉体の分散性や再分散性が低下すると、化粧料が不均一となり、期待した化粧効果が得られない場合がある。

[0008] したがって、本発明は、油中水型乳化化粧料において、外相中への粉体の分散性に優れ、マスクをした状態のような高温高湿環境下であっても化粧崩れがしにくい油中水型乳化化粧料を提供することを目的とする。

[0009] また、本発明の他の目的は、毛穴カバー効果が持続し、化粧料を塗布した後であっても乾燥感がない、または感じにくい油中水型乳化化粧料を提供することを目的とする。

[0010] 本発明は、上記課題を解決する本発明の一態様に係る油中水型乳化化粧料は、以下のとおりである。

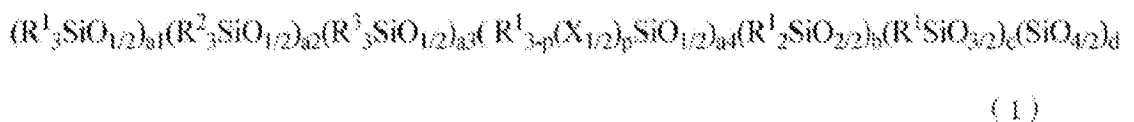
1. 次の成分 (A) ~ (D) :

(A) 微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種

(B) アミノ酸およびアミノ酸塩からなる群から選択される少なくとも1種

(C) 下記平均組成式 (1) で表される架橋型有機ケイ素樹脂

[0011] [化1]



[0012] [式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1~30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²は、互いに独立に、ポリオキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R²₃SiO_{1/2}単位にある少なくとも1のR²はポリオキシ

- [0018] 5. 前記成分(D)がシリコン系樹脂粉体、ウレタン、ナイロン、酢酸セルロース、セルロース、デンプン、ポリ乳酸、アクリル系樹脂粉体及びシリカからなる群から選択される少なくとも1種の粉体である、1.~4.のいずれかに記載の油中水型乳化化粧品。
- [0019] 6. 前記成分(B)の化粧品中の含有量が、0.1~1質量%である、1.~5.のいずれかに記載の油中水型乳化化粧品。
- [0020] 7. 前記成分(C)の化粧品中の含有量が、0.1~20質量%である、1.~6.のいずれかに記載の油中水型乳化化粧品。
- [0021] 8. 前記成分(D)の化粧品中の含有量が、0.1~20質量%である、1.~7.のいずれかに記載の油中水型乳化化粧品。
- [0022] 9. 粘度が、30℃において、10,000 mPa・s以下である、1.~8.のいずれかに記載の油中水型乳化化粧品。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の好ましい実施形態に限定されず、本発明の範囲内で自由に変更することができるものである。尚、本明細書において百分率は特に断りのない限り質量による表示である。また、本明細書においては、「~」を用いて数値範囲を表す際は、その範囲は両端の数値を含むものとする。また、本発明における「平均粒子径」とは、特段の記載がない限り、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-7800 prime）を用いて、表面状態を観察し、画像解析装置（ルーゼックスAP、ニレコ社製）により、粒子数1000個を測定することにより求めた個数基準値（D50）を用いる。なお、非対称形状の場合、本発明においては最も大きい粒子径の分布から求めたメジアン径D50を平均粒子径とする。本明細書において、範囲を示す「X~Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20~25℃）／相対湿度45~55%RHの条件で測定する。
- [0024] 本発明の一実施形態は、

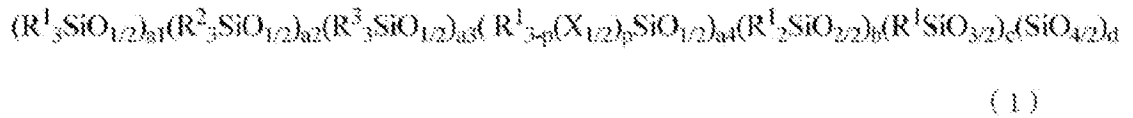
次の成分 (A) ~ (D) :

(A) 微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種

(B) アミノ酸およびアミノ酸塩からなる群から選択される少なくとも1種

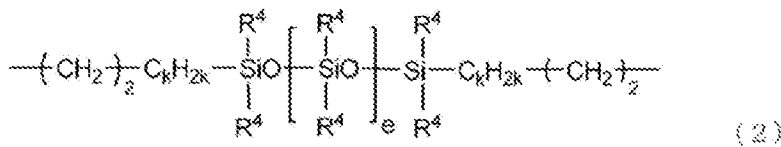
(C) 下記平均組成式 (1) で表される架橋型有機ケイ素樹脂

[0025] [化3]



[0026] [式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1~30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²は、互いに独立に、ポリオキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R²₃SiO_{1/2}単位にある少なくとも1のR²はポリオキシアルキレン含有基又はポリグリセリン含有基であり、R³は、互いに独立に、オルガノポリシロキサン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R³₃SiO_{1/2}単位にある少なくとも1のR³はオルガノポリシロキサン含有基であり、Xは、下記一般式(2)で表される2価の基であり、この際、(R¹_{3-p}(X_{1/2})_pSiO_{1/2})は複数の異なる構造単位であってもよく、任意にR²、R³、及びXの一部は水酸基であってもよく、

[0027] [化4]



[0028] (式中、R⁴は、互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1~30の脂肪族不飽和結合を有しない1価炭化水素基であり、eは0 ≤ e ≤ 500、kは0 ≤ k ≤ 5の整数である) a1、a2、a3、a4、b、c、及びdは、0 < a1 ≤ 400、0 ≤ a2 ≤ 200、0 ≤ a3 ≤ 400、0 < a4 ≤ 10、0 ≤ b ≤ 320、0 ≤ c ≤ 320、0 < d ≤ 1,000、0.5 ≤ (a1 + a

$2 + a_3 + a_4) / d \leq 1.5$ を満たす数であり、 p は 1 である]

(D) 平均粒子径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の球状粉体

を含有し、

前記成分 (A) の化粧品中の含有量が 3 質量%以上である、油中水型乳化化粧品である。

[0029] 本形態の油中水型乳化化粧品によれば、外相中への粉体の分散性に優れ、マスクをした状態のような高温高湿環境下であっても化粧崩れがしにくく、よってマスクへの化粧料の移りが少ない。また、本形態の油中水型乳化化粧品によれば、毛穴カバー効果が持続し、化粧料を塗布した後であっても乾燥感がない、または感じにくい。

[0030] 成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) が配合されることにより、成分 (A) が 3 質量%以上と一定量以上配合された油中水型化粧品において、外相中での粉体の (再) 分散性が高まり、高温高湿環境下での化粧崩れが抑制されるという効果が発揮される。一方で、成分 (B)、成分 (C)、成分 (D) のいずれか一つがかけても、粉体の分散性および/または高温高湿環境下での化粧持ちが顕著に低下する。このような効果を奏する詳細なメカニズムは不明であるが、成分 (B) が有するアミノ基とカルボキシ基の静電作用により、成分 (B) が粉体である成分 (A) 表面に吸着することで粉体同士の凝集を抑制し、成分 (C) 特有の高い分子量でかつ嵩高い構造により、成分 (B) が吸着した成分 (A) の沈降を効果的に防ぎ、さらに一部沈降が起きたとしても、平均粒子径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の球状粉体である成分 (D) を配合することで、成分 (A) の密な沈降を防ぐことができ、外相中での粉体の (再) 分散性が向上すると考えられる。さらに良好な分散状態で化粧膜となった後には、成分 (C) が、均一分散された皮脂吸着能を有する成分 (A) や毛穴カバー効果を有する成分 (D) を緻密に配向した状態を維持すると考えられる。さらに成分 (B) が成分 (A) に吸着していることで、アミノ酸 (塩) の保水能により成分 (A) に起因するきしみ感や乾燥感を長時間感じにくく、また、高温高湿下のような過酷な環境下であっても、均一に配置された成

分（A）が内側から分泌される皮脂を効果的に吸着し、さらに高湿度下でも成分（C）が水分と馴染まないことで、均一に配置された化粧膜を維持し、結果、マスクへの化粧料の付着を顕著に抑制することができると考えられる。なお、上記メカニズムは本発明の技術的範囲を何ら拘束するものではない。

[0031] 以下、各成分について説明する。

[0032] <成分（A）：微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイト、ならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種>

成分（A）は、肌から分泌される皮脂中の特に脂肪酸を特異的に吸着し、これをゲル化するものである。

[0033] 粉体の分散性、マスクへの付きにくさ、乾燥感のなさなどの点から、好ましくは、成分（A）が、微粒子酸化亜鉛、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種を含む。成分（A）に含まれる、微粒子酸化亜鉛、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種の含有量は、本発明の効果の点から、50質量%以上（上限100質量%）であることが好ましいが、特に限定しない。

[0034] 金属酸化物は、化粧料に用いられる金属酸化物であれば、特に限定されず、その粒子形状（球状、針状、板状、不定形等）、粒子構造（多孔質、無孔質等）等を問わず、何れのものも使用することができる。金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄等が挙げられ、これらを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、皮脂固化による化粧持ちの機能向上（化粧崩れの抑制効果）という観点から、成分（A）は、酸化亜鉛および酸化チタンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。さらに、金属酸化物としては、酸化亜鉛であることがより好ましい。

- [0035] 金属酸化物および後述のハイドロキシアパタイトは、表面処理を行ってもよい。表面処理としては、フッ素化合物処理、シリカ処理、含水シリカ処理、アルミナ処理、水酸化アルミニウム処理、シリコーン処理（メチコン処理、ジメチコン（ジメチルポリシロキサン）処理、ハイドロゲンジメチコン処理など）、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理（トリメトキシヘキシルシラン処理、トリエトキシカプリルシラン処理、トリメトキシオクチルシラン処理、トリエトキシオクチルシラン処理など）、チタンカップリング剤処理、シラン処理、油剤処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹼処理、アクリル樹脂処理、金属酸化物処理などが挙げられる。これらの表面処理は、単独であっても2種以上を併用してもよい。表面処理剤の処理量（合計）は未処理粉体に対して、0.1～30質量%が好ましい。なお、金属酸化物が表面処理された場合、成分（B）による表面処理を除いて、表面処理された金属酸化物を成分（A）としての含有量とする。
- [0036] また、成分（A）は成分（B）によって表面処理されてもよい。具体的には、成分（B）によって表面処理された微粒子金属酸化物、成分（B）によって表面処理されたハイドロキシアパタイトが挙げられる。この場合、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の含有量を成分（B）の含有量と、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の量を除いた金属酸化物（または他の表面処理剤で表面処理された金属酸化物）の含有量を成分（A）の含有量とする。さらには、成分（A）は成分（B）によって表面処理されていなくてもよい。
- [0037] 表面処理の方法は従来公知の方法を用いることができる。例えば、溶媒に表面処理剤と処理を施される粉体粒子を添加し、ボールミル、ビーズミル、ミキサー、パルベライザー等で攪拌処理した後、必要に応じて乾燥し、水洗、濾過を繰返し、夾雑物を除去した後、乾燥、粉砕することにより、目的の表面処理粉体を得ることができる。また、表面処理剤である数種類の化合物を同時に表面処理することもでき、何れか一つの化合物で予め表面処理をしてから、更に他の化合物を表面処理することもできる。
- [0038] 微粒子金属酸化物は、粒子径が0.2 μm以下の粒子を指す。化粧崩れの

抑制から、具体的には、微粒子金属酸化物は、平均粒子径が $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である金属酸化物であることが好ましく、平均粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である金属酸化物であることがより好ましく、平均粒子径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である金属酸化物であることがさらにより好ましい。ここで、金属酸化物粒子の平均粒子径は、表面処理が行われている場合には、表面処理された金属酸化物粒子の平均粒子径を指す。

[0039] 微粒子金属酸化物の市販品としては、例えば、FINEX-50（堺化学工業社製）、XZ-100F（堺化学工業社製：平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ ）、ZnO-350（住友大阪セメント社製）、微粒子酸化亜鉛MZ-500（テイカ社製）、MZY-505S（テイカ社製）、MZY-505M（テイカ社製）、MZ-500FT（テイカ社製）、MZY-303（テイカ社製）、MZY-303S（テイカ社製：平均粒子径 $0.035 \mu\text{m}$ ）等の酸化亜鉛、MT-05（テイカ社製）、MT-100SA（テイカ社製）、MTY-100SAS（テイカ社製）、SMT-100SAS（テイカ社製）、MT-500B（テイカ社製）、SMT-500SAS（テイカ社製）、SMT-500SAM（テイカ社製）、MICRO TITANIUM DIOXIDE MT-500SA（テイカ社製）等の酸化チタン等が挙げられ、これらを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0040] ハイドロキシアパタイトは、アパタイト構造を有するリン酸カルシウムと定義され、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ から選ばれる一種又は二種以上になっているものを挙げるができる。

[0041] ハイドロキシアパタイトの形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、板状であり、この際のアスペクト比は、例えば、 $2 \sim 200$ である。ハイドロキシアパタイトの平均粒子径は、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

[0042] ハイドロキシアパタイトおよび金属酸化物を含む複合粉体としては、例えば、母粉体表面にハイドロキシアパタイトおよび酸化亜鉛を被覆した複合粉

体が挙げられる。

- [0043] 母粉体表面にヒドロキシアパタイトおよび酸化亜鉛を被覆した複合粉体（以下、単に複合粉体とも称する）について以下、説明する。
- [0044] 被覆の順序は、同時でも多層でも何れでもよく、母粉体表面に両者が被覆されていれば、何れの形態であってもよい。
- [0045] 母粉体としては、外相中での（再）分散性の観点から、薄片状粉体であることが好ましい。母粉体の平均粒子径は0.1～50 μmが好ましく、さらに好ましくは、0.3～30 μm、特に好ましくは、1～20 μmであり、最も好ましくは2～15 μmである。また、母体となる薄片状粉体のアスペクト比（平均板状比）は50以上が好ましい。このような薄片状粉体は、薄片状粉体や、粒状や不定形等の粉体を加工して薄片状にしたもの等でもよい。薄片状粉体は、具体的には、タルク、カオリン、セリサイト、雲母、合成雲母（合成金雲母、フッ素四ケイ素雲母など）、炭酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、無水ケイ酸、窒化硼素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化チタン、硫酸バリウム、カルミン、ベントナイト、酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、酸化鉄被覆雲母チタン、有機顔料被覆雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、ガラス末、セルロース等が挙げられる。これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。なお、これら薄片状粉体の中でも、外相中での粉体の（再）分散性が高いことから、タルク、セリサイト、雲母、合成雲母（合成金雲母、フッ素四ケイ素雲母など）、窒化硼素、硫酸バリウム、シリカ、セルロース、酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、酸化鉄被覆雲母チタン、および有機顔料被覆雲母チタンからなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、雲母およびセリサイトからなる群から選択される少なくとも1種であることがさらに好ましい。
- [0046] 複合粉体における酸化亜鉛は、薄片状粉体表面上で最終的に、酸化亜鉛になっていればよい。また、この時の酸化亜鉛の平均粒子径は、皮脂に含まれるテカリの最大要因である脂肪酸を良好にゲル化する観点より、0.01～

1 μm となることが好ましい。ハイドロキシアパタイトについては、前述で述べたハイドロキシアパタイトと同様である。複合粉体に用いられるハイドロキシアパタイトの形状については、針状が好ましく、その場合には、長径として、平均値で、好ましくは0.1~10 μm 程度、より好ましくは0.1~5 μm 程度、更に好ましくは0.1~2 μm 程度、及び短径として、平均値で、好ましくは0.01~0.06 μm 程度、より好ましくは0.01~0.04 μm 程度、更に好ましくは0.02~0.04 μm 程度が選択される。ハイドロキシアパタイトおよび酸化亜鉛の被覆量は、特に限定されないが、使用性が良好で、皮脂由来の脂肪酸を速やかに吸着し、ゲル化する観点より、薄片状粉体とハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛との組成比率（質量、薄片状粉体とハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛との合計100）に関して、好ましくは薄片状粉体：ハイドロキシアパタイト：酸化亜鉛=20~85：5~30：10~50、より好ましくは50~80：5~20：15~30、更に好ましくは60~75：10~15：15~25であることが好ましい。また、複合粉体中のハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛の質量割合が、ハイドロキシアパタイト<酸化亜鉛であることが好ましく、ハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛の複合粉体中の合計質量%が、15~80質量%が好ましく、20~50質量%がより好ましく、25~40質量%がさらに好ましい。また、薄片状粉体表面に、ハイドロキシアパタイトおよび酸化亜鉛を被覆する方法は、特に限定されないが、例えば、特開2004-315467号公報記載のような方法が用いられる。具体的には薄片状粉体を分散させた液体に酢酸カルシウムを加えて加温（例えば85℃）した後、水酸化ナトリウムと第二リン酸ナトリウムの混合溶液を加えpH値を9~10程度に調整する。その後、水酸化ナトリウム溶液を加えpH値を11~12程度に調整し85℃程度に保持し熟成する。熟成終了後、冷却し反応溶液を60℃程度に設定する。60℃になった時点で、5N水酸化ナトリウム溶液を加えpH値を12程度に調整し、次いで1M塩化亜鉛溶液及び5N水酸化ナトリウム溶液を同時滴下しながらpH値を12程度に保持する。その後、冷

却し、濾過、水洗浄を繰り返し、120℃程度で16時間程度乾燥後、これを粉砕して得る方法等が挙げられる。

[0047] 成分(A)の含有量は、特に高温高湿環境下においても分泌された皮脂を固化し、マスクへの付着を抑制する観点から、化粧品中、3質量%以上であり、5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましい。また、成分(A)の含有量は、粉体分散性が一層向上することから、化粧品中、好ましい順に、30質量%以下、25質量%以下、18質量%以下、15質量%以下である。成分(A)の含有量は、順に、5~30質量%、7~25質量%、7~18質量%であることが好ましい。

[0048] <成分(B) : アミノ酸およびアミノ酸塩からなる群から選択される少なくとも1種>

本明細書においてアミノ酸および/またはアミノ酸塩をアミノ酸(塩)とも称する。

[0049] アミノ酸としては、通常化粧品や皮膚外用剤において用いられる酸性アミノ酸、中性アミノ酸、塩基性アミノ酸およびそれらの塩を用いることができ、具体的に例示すると、グリシン、トリメチルグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トレオニン、セリン、トリプトファン、チロキシン、メチオニン、システイン、アスパラギン、グルタミン、ピロリドンカルボン酸、テアニン、サルコシン、トラネキサム酸等の中性アミノ酸(アミノ基(-NH₂)とカルボキシ基(-COOH)を同じ数もつアミノ酸) ; アスパラギン酸、グルタミン酸等の酸性アミノ酸(カルボキシ基のほうが多いアミノ酸) ; リジン、アルギニン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸(アミノ基のほうが多いアミノ酸)を挙げることができる。アミノ酸塩の場合、対塩基としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等が挙げられる。アミノ酸(塩)は1種単独であってもよいし、2種以上併用してもよい。中でも、粉体の再分散性がより向上することから、アミノ酸(塩)は、中性アミノ酸であることが好ましく、水酸基を有するアミノ酸(セリン、トレオニン、チロシンなど)および

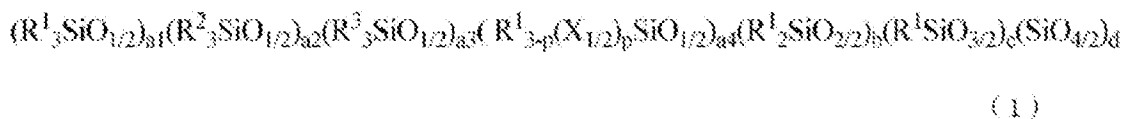
その塩ならびにアミド結合を有するアミノ酸（グルタミン、アスパラギン、テアニンなど）およびその塩からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、セリン、トレオニンおよびテアニンならびにこれらの塩からなる群から選択される少なくとも1種であることがさらにより好ましい。また、粉体再分散性の点で、成分（B）が、テアニン（塩）を含む態様も好ましい。アミノ酸（塩）で表面処理された微粒子金属酸化物または、アミノ酸（塩）で表面処理されたハイドロキシアパタイトを用いる場合、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の含有量を成分（B）の含有量と、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の量を除いた金属酸化物の含有量を成分（A）の含有量とする。

[0050] 成分（B）の含有量は、粉体の再分散性が一層向上することから、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、または0.05質量%以上であることが好ましい。また、高温条件下でマスクへの化粧料の付着が抑制されることから、成分（B）の含有量は、3質量%以下、2質量%以下、1.5質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下であることが好ましい。成分（B）の含有量は、順に、0.001～3質量%、0.005～2質量%、0.01～1.5質量%、0.1～1質量%であることが好ましく、0.1～0.5質量%であることがより好ましい。

[0051] <（C）：平均組成式（1）で表される架橋型有機ケイ素樹脂（以下、単に架橋型有機ケイ素樹脂または本発明の架橋型有機ケイ素樹脂とも称する）>

本発明に用いられる成分（C）は、下記平均組成式（1）で表される架橋型有機ケイ素樹脂

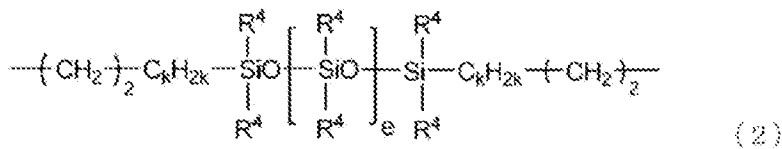
[0052] [化5]



[0053] [式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1～30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²は、互いに独立に、ポリ

オキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、R²₃SiO_{1/2}単位の各々において少なくとも1つのR²はポリオキシアルキレン含有基又はポリグリセリン含有基であり、R³は、互いに独立に、オルガノポリシロキサン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、R³₃SiO_{1/2}単位の各々において少なくとも1つのR³はオルガノポリシロキサン含有基であり、Xは、下記一般式(2)で表される2価の基であり、この際、(R¹_{3-p}(X_{1/2})_pSiO_{1/2})は複数の異なる構造単位であってもよく、任意的にR²、R³、及びXの一部は水酸基であってもよく、

[0054] [化6]



[0055] (式中、R⁴は、互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1~30の脂肪族不飽和結合を有しない1価炭化水素基であり、eは0 ≤ e ≤ 500、kは0 ≤ k ≤ 5の整数である) a₁、a₂、a₃、a₄、b、c、及びdは、0 < a₁ ≤ 400、0 ≤ a₂ ≤ 200、0 ≤ a₃ ≤ 400、0 < a₄ ≤ 10、0 ≤ b ≤ 320、0 ≤ c ≤ 320、0 < d ≤ 1.000、0.5 ≤ (a₁ + a₂ + a₃ + a₄) / d ≤ 1.5を満たす数であり、pは1である]。

[0056] 上記式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1~30、好ましくは炭素数1~10の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基である。R¹は、例えば、炭素数1~30のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合する水素原子がハロゲン原子、アミノ基もしくはカルボキシル基に置換された基である。中でも、R¹は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基、クロロ置換アルキル基、アミノ置換アルキル基、カルボキシル置換アルキル基が好ましい。より詳細には、R¹は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等、トリフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ク

ロロプロピル基、クロロフェニル基等を挙げることができる。特に、 R^1 は、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基又はトリフルオロプロピル基が好ましい。

[0057] R^2 は、互いに独立に、ポリオキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又は R^1 の選択枝から選ばれる基であり、 $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位の各々において少なくとも1つの R^2 はポリオキシアルキレン含有基又はポリグリセリン含有基である。 R^1 は上記の通りである。なお、 R^2 及び R^3 の一部は水酸基であってもよい。ポリオキシアルキレン含有基は好ましくは下記一般式(4)で表される。

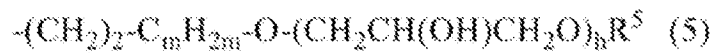
[0058] [化7]



[0059] (式中、 R^5 は、非置換もしくは置換の、炭素数1～30の1価炭化水素基又は水素原子であり、 m 、 g_1 及び g_2 は、 $0 \leq m \leq 15$ 、 $0 \leq g_1 < 200$ 、 $0 \leq g_2 < 200$ 、 $0 < g_1 + g_2 \leq 200$ を満たす整数である)。

[0060] また、ポリグリセリン含有基は好ましくは下記一般式(5)で表される。

[0061] [化8]



[0062] (式中、 R^5 は、非置換もしくは置換の、炭素数1～30の1価炭化水素基又は水素原子であり、 m 及び h は、 $0 \leq m \leq 15$ 、 $0 < h \leq 5$ を満たす整数である)。

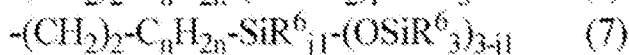
[0063] 上記 R^5 は、互いに独立に、非置換もしくは置換の、炭素数1～30の1価炭化水素基又は水素原子である。 R^5 は、好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基又は水素原子である。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基等が挙げられる。又は、これらの基の炭素原子に結合する水素原子がハロゲン原子、アミノ基もしくはカルボキシル基に置換された基、例えば、フッ素置換アルキル基、クロロ置換アルキル基、アミノ置換アルキル基、カルボキシル置

換アルキル基であってもよい。

[0064] 上記式(4)及び(5)において、 m は $0 \leq m \leq 15$ であり、 $0 \leq m \leq 2$ が好ましい。 g_1 は $0 \leq g_1 < 200$ であり、 $0 \leq g_1 \leq 100$ が好ましく、 $0 \leq g_1 \leq 50$ がさらに好ましい。 g_1 が200以上であると樹脂の融点が低くなるため、皮膜形成性に欠ける点で好ましくない。 g_2 は $0 \leq g_2 < 200$ であり、 $0 \leq g_2 \leq 100$ が好ましく、 $0 \leq g_2 \leq 50$ がさらに好ましい。 g_2 が200以上であると樹脂の融点が低くなるため、皮膜形成性に欠ける点で好ましくない。 $g_1 + g_2$ は $0 \leq g_1 + g_2 < 200$ であり、 $0 \leq g_1 + g_2 \leq 100$ が好ましく、 $0 \leq g_1 + g_2 \leq 50$ がさらに好ましい。 $g_1 + g_2$ が50より大きいと、樹脂の融点が低くなるため、皮膜形成性に欠ける点で好ましくない。ポリオキシアルキレン部分がエチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位の両方からなる場合には、これら両単位のブロック共重合体あるいはランダム共重合体のいずれでもよい。 h は $0 < h \leq 5$ であり、 $0 < h \leq 4$ が好ましく、 $0 < h \leq 3$ がより好ましい。 h が5より大きいと樹脂の融点が低くなるため、皮膜形成性に欠ける点で好ましくない。

[0065] 上記 R^3 において、オルガノポリシロキサン含有基は、下記一般式(6)、一般式(7)、一般式(8)、又は一般式(9)で表される基である。 R^3_3 $SiO_{1/2}$ 単位の各々において少なくとも1つの R^3 は下記一般式(6)、一般式(7)、一般式(8)又は一般式(9)で表される基である。

[0066] [化9]



[0067] (式中、 R^6 は、互いに独立に、炭素数1~30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 n 及び i は、 $0 \leq n \leq 5$ 、 $0 \leq i \leq 500$ を満たす整数であり、 $j_1 \sim j_3$ は各々0以上2以下の整数

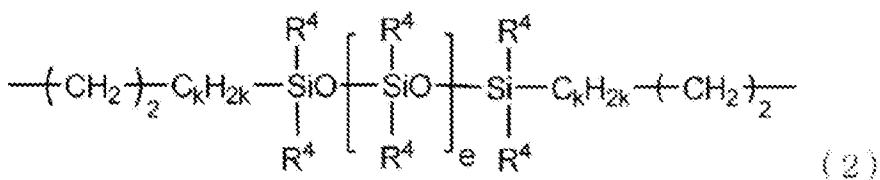
である)。

[0068] R⁶は、互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～10の1価炭化水素基である。R⁶は、例えば、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合する水素原子がハロゲン原子、アミノ基もしくはカルボキシル基に置換された基である。詳細には、R⁶は、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基、クロロ置換アルキル基、アミノ置換アルキル基、又はカルボキシル置換アルキル基が好ましい。より詳細には、R⁶は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等、トリフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基、クロロプロピル基、クロロフェニル基等を挙げることができる。中でも、R⁶は、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基又はトリフルオロプロピル基がさらに好ましい。

[0069] nは0 ≤ n ≤ 5であり、0 ≤ n ≤ 2が好ましく、iは0 ≤ i ≤ 500であり、1 ≤ i ≤ 100が好ましく、1 ≤ i ≤ 50がより好ましい。iが500より大きいと樹脂の融点が低くなるため、皮膜形成性に欠ける。j₁～j₃は各々、0 ≤ j₁～j₃ ≤ 2を満たす整数である。

[0070] Xは、下記一般式(2)で表される2価の基である。

[0071] [化10]



[0072] (式中、R⁴は互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1～30の脂肪族不飽和結合を有しない1価炭化水素基であり、eは0 ≤ e ≤ 500、kは0 ≤ k ≤ 5の整数である)但し、任意的にXの一部は水酸基であってもよく、この場合のXは1価であってもよい。

[0073] また、(R¹_{3-p}(X_{1/2})_pSiO_{1/2})は、複数の異なる構造単位であってもよい。つまり、例えば、(R¹_{3-p}(X¹_{1/2})_pSiO_{1/2})と、(R¹₃₋

$(X^2_{1/2})_p SiO_{1/2}$ (ここで、 X^1 、 X^2 は、一般式(2)で表される2価の基であり、互いに異なる構造である)との構成単位であってもよい。この際、 $(R^{1_{3-p}}(X^1_{1/2})_p SiO_{1/2})_{a4'}$ と、 $(R^{1_{3-p}}(X^2_{1/2})_p SiO_{1/2})_{a4''}$ で表される場合に、 $a4$ は、 $a4'$ と $a4''$ の和となる。

[0074] 上記式(2)中、 R^4 は互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1~30の、好ましくは炭素数1~10の脂肪族不飽和結合を有しない1価炭化水素基である。 R^4 は、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の一以上がハロゲン原子、アミノ基もしくはカルボキシル基に置き換わっている基である。詳細には、 R^4 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基、クロロ置換アルキル基、アミノ置換アルキル基、カルボキシル置換アルキル基が好ましい。さらに詳細には、 R^4 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等、トリフルオロプロピル基、ヘプタデカフルオロデシル基、クロロプロピル基、クロロフェニル基等を挙げることができる。中でも、 R^4 は、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はトリフルオロプロピル基であることがさらに好ましい。

[0075] 上記式(2)中、 e は $0 \leq e \leq 500$ であり、好ましくは $0 \leq e \leq 100$ 、さらに好ましくは $0 \leq e \leq 50$ である。 e が上記上限値より大きいと樹脂の融点が下がり皮膜性に欠けるため好ましくない。 k は $0 \leq k \leq 5$ であり、好ましくは $0 \leq k \leq 3$ 、さらに好ましくは $0 \leq k \leq 1$ である。

[0076] 本発明の架橋型有機ケイ素樹脂は、上記式(2)で表される基を必ず有する。式(2)で表される基は柔軟な骨格であることから有機ケイ素樹脂に自立膜を形成可能な柔軟性を付与することができる。

[0077] また式(2)で表される基のうちから2種以上を有してもよい。式(2)で表される基は鎖長が長くなるにつれて、有機ケイ素樹脂に柔軟性を付与する効果がある。

[0078] 上記式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂において、 a_1 は、 $0 < a_1 \leq 400$ 、好ましくは $1 \leq a_1 \leq 100$ 、さらに好ましくは $1 \leq a_1 \leq 50$ である。上記式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂において、 a_2 は、 $0 \leq a_2 \leq 200$ 、好ましくは $0 \leq a_2 \leq 100$ 、さらに好ましくは $0 \leq a_2 \leq 50$ である。上記式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂において、 a_3 は、 $0 \leq a_3 \leq 400$ 、好ましくは $0 \leq a_3 \leq 100$ 、さらに好ましくは $0 \leq a_3 \leq 50$ である。 a_3 が200より大きいと樹脂の融点が低くなるため皮膜性に欠ける。上記式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂において、 a_4 は、 $0 < a_4 \leq 50$ 、好ましくは $0 < a_4 \leq 30$ 、さらに好ましくは $0 < a_4 \leq 10$ である。 a_4 が50より大きいと架橋度が上がり分子量が大きくなるため、ゲル化する可能性が高くなる。 $0 \leq b \leq 320$ 、 $0 \leq c \leq 320$ 、 $0 < d \leq 1,000$ 、 $0.5 \leq (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) / d \leq 1.5$ を満たす数であり、好ましくは $0.7 \leq (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) / d \leq 1.2$ を満たす数である。 $(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) / d$ の値が上記下限値未満では、架橋度が上がり分子量が大きくなるためゲル状になる。 $(a_1 + a_2 + a_3 + a_4) / d$ の値が上記上限値超えでは分子量が小さくなり皮膜形成性に欠ける。 p は1である。

[0079] 本発明の架橋型有機ケイ素樹脂は、重量平均分子量1,000~1,000,000を有するのが好ましく、さらに好ましくは1,000~500,000、より好ましくは3,000~300,000であり、さらにより好ましくは50,000~300,000であるのがよい。上記範囲内にあることにより、性能及びろ過等の作業性の点でより好ましい。なお、本発明において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析におけるポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる(以下、同様)。

[0080] 上記平均組成式(1)において、上記平均組成式(1)の a_4 が、 $0 < a_4 \leq 5$ であり、上記一般式(2)の e が、 $0 < e < 40$ を満たす整数である架橋型有機ケイ素樹脂、または、上記平均組成式(1)の a_4 が、 $0 < a_4$

≦5であり、上記一般式(2)で表される基が異なる構造の複数の基を有し、当該複数の基の少なくとも一のeが、 $0 < e < 40$ を満たす架橋型有機ケイ素樹脂は、25℃で固形状であり、皮膜形成性に優れた架橋型有機ケイ素樹脂を得ることができる。a4が5より大きく、eが40より大きい部分だけを有すると、希釈溶剤を除去したときにゲル状になる可能性が高くなる恐れがある。この場合、皮膜形成性はあるが、ゲル由来の感触になる。

[0081] 特には、上記平均組成式(1)のa4が、 $0 < a4 \leq 3$ であり、上記一般式(2)のeが、 $0 < e \leq 20$ を満たす数である架橋型有機ケイ素樹脂、または、上記平均組成式(1)のa4が、 $0 < a4 \leq 3$ であり、上記一般式(2)で表される基が異なる構造の複数の基を有し、当該複数の基の少なくとも一のeが、 $0 < e < 40$ を満たす架橋型有機ケイ素樹脂は、25℃で固形状であり、皮膜形成性により優れた架橋型有機ケイ素樹脂となる。得られた皮膜は、優れた耐屈曲性、耐油性を示す。

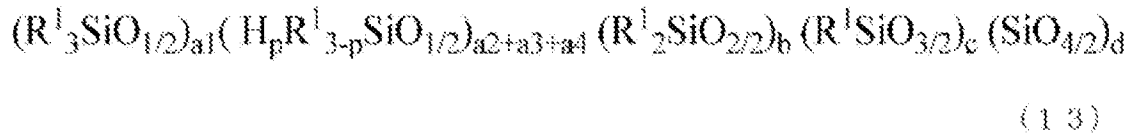
[0082] [製造方法]

架橋型有機ケイ素樹脂は、当技術分野で既知として知られる様々な処方によって合成可能である。例えば、有機ケイ素樹脂の表面シラノール基に対して、両末端にヒドロキシル基を有するオルガノポリシロキサンを反応させることで架橋が可能である。しかし、有機ケイ素樹脂表面のシラノール基量の完全な制御が困難であることから、架橋するオルガノポリシロキサンの量を精度よく制御するのが難しいという問題点がある。そのため、ヒドロシリル基を有する有機ケイ素樹脂と両末端に不飽和基を有するオルガノポリシロキサンの付加反応か、不飽和基を有する有機ケイ素樹脂と両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの付加反応による合成法が好ましい。

[0083] ヒドロシリル基を有する有機ケイ素樹脂と両末端に不飽和基を有するオルガノポリシロキサンの付加反応の詳細について、上記平均組成式(1)で表される架橋型有機ケイ素樹脂は、下記平均組成式(13)で表され25℃で固形又は液体であるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂と、下記一般式(11)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)又は(19)で

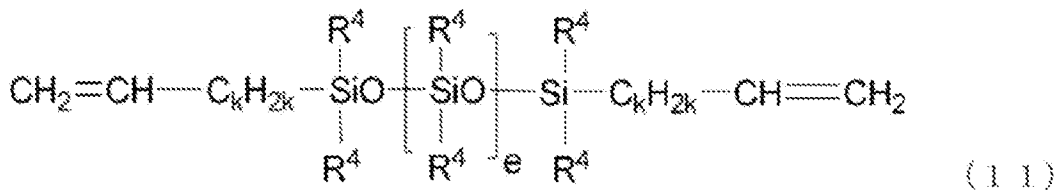
表される末端アルケニル基含有化合物の1種以上（但し、下記式（11）で表される基を少なくとも1種含む）とをヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。該ヒドロシリル化反応も、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行えばよい。

[0084] [化11]



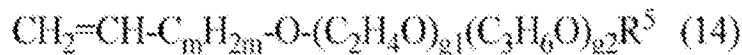
[0085] [式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1～30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、上記R¹にて例示した1価炭化水素基が挙げられる。a₁、a₂、a₃、a₄、b、c、及びdは、0 < a₁ ≤ 400、0 ≤ a₂ ≤ 200、0 ≤ a₃ ≤ 400、0 < a₄ ≤ 10、0 ≤ b ≤ 320、0 ≤ c ≤ 320、0 < d ≤ 1、000、0.5 ≤ (a₁ + a₂ + a₃ + a₄) / d ≤ 1.5を満たす数であり、pは1である]

[0086] [化12]



[0087] (式中、R⁴、e、及びkは上記の通りである)

[0088] [化13]



[0089] (式中、R⁵、m、g₁及びg₂は、上記の通りである)

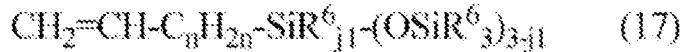
[0090] [化14]



[0091] (式中、R⁵、m及びhは、上記の通りである)

[0092]

[化15]



[0093] (式中、 R^6 、 n 、 i 及び j 1～3は、上記の通りである)。

[0094] 上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂は、Q単位($\text{SiO}_{4/2}$)、M単位($(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})$)及び($\text{H}_p\text{R}^1_{3-p}\text{SiO}_{1/2}$)を必須成分とし、D単位($\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$)、T単位($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)を任意成分とする構成成分からなる。上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂は、25℃で固形状であっても、液状であってもよいが、皮膜形成性の点から固形状が好ましい。上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂としては、例えば、MQレジン、MTQレジン、MDQレジン、MDTQレジンが挙げられる。その重量平均分子量は、2,000～30,000の範囲が好ましく、3,000～15,000の範囲が性能及びろ過等の作業性の点でより好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析におけるポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。

[0095] 上記ヒドロシリル化反応による架橋型有機ケイ素樹脂の製造方法について、以下により詳細に説明する。

[0096] 上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂と、上記一般式(11)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)又は(19)で表される末端不飽和基含有化合物とのヒドロシリル化反応工程において、ヒドロシリル基/末端不飽和基のモル比は0.5～2.0が好ましく、0.8～1.2がより好ましい。

[0097] 該ヒドロシリル化反応は、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行うことが好ましい。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸

ービニルシロキサン錯体等が好ましい。また、触媒の使用量は過剰に含むと試料が着色することから、白金又はロジウム量で50ppm以下であることが好ましく、特に20ppm以下であることが好ましい。

[0098] さらに、上記付加反応は、必要に応じて有機溶媒の存在下で行ってもよい。有機溶媒としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状オルガノポリシロキサン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-メチルブタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール等の脂肪族アルコールが挙げられる。特に反応性の観点からエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好ましい。

[0099] 用いる溶媒の使用量は、反応液（系）全体の1～80質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。上記範囲内にとすると、反応系中が均一に保持され、反応が効率よく進行する。

[0100] 付加反応条件は特に限定されるものではないが、還流下において温度50～150℃、より好ましくは80～120℃で1～10時間程度加熱することが好ましい。

[0101] 付加反応後、用いたロジウム触媒又は白金触媒を活性炭により除去する工程を含むことも可能である。活性炭の使用量は、系全体の0.001～5.0質量%、特に0.01～1.0質量%とすることが好ましい。上記範囲内にとすると、試料への着色をより抑制可能である。

[0102] 付加反応後、必要に応じて残存するヒドロシル基を除去する工程を含む

ことが可能である。特に化粧品等の用途で利用する場合、経時でヒドロシリル基が脱水素反応により失活する可能性があるため、ヒドロシリル基を除去する工程を含むことが好ましい。

[0103] ヒドロシリル基を除去する工程としては、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属水酸化物等の塩基性触媒を添加して未反応のヒドロシリル基を加水分解した後、塩基触媒のモル当量と等量の酸性触媒を添加して中和するという処方が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、強塩基触媒の例として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、弱塩基触媒の例として、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。脱水素反応を促すという点で、特に強塩基触媒を用いることが好ましく、具体的には水酸化ナトリウムが好ましい。酸性触媒の具体例として、塩酸、硫酸、亜硫酸、発煙硫酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、燐酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。また一般には、酸や塩基を単独で使用するより、水と併用して、水の沸点以下の温度で加熱することが好ましい。当該工程により、ヒドロシリル基 (SiH基) はヒドロキシシリル基 (SiOH基) となる。

[0104] 付加反応後、必要に応じて臭いを低減する脱臭処理工程を含むことが可能である。特に化粧品等の用途で利用する場合、経時によって着臭することから脱臭処理工程を含むことが好ましい。特に一般的なポリエーテル変性シリコーンの着臭機構は次のように説明される。アリルエーテル化ポリエーテルとヒドロジェンポリオルガノシロキサンと白金触媒存在下で付加反応を行う際、副反応としてアリル基が内部転移することでプロペニルエーテル化ポリエーテルを生ずる。このプロペニルエーテル化ポリエーテルはヒドロジェンポリオルガノシロキサンに対する反応性はないことから不純物として系中に残存することになる。このプロペニルエーテル化ポリエーテルに対して水が作用すると、プロペニルエーテルが加水分解されることで、悪臭の原因

であるプロピオンアルデヒドを発生すると考えられる。また上記の加水分解反応は酸触媒の存在化でより促進されることが知られており、水系の化粧品にポリエーテル変性シリコンを用いた場合、ポリエーテルの酸化劣化により経時で液性が酸性に傾くことから、上記に挙げた加水分解反応が促進し異臭化の原因となる。

[0105] 脱臭処理工程の代表例として、2通りの処方が挙げられる。1つ目の処方は、付加反応後の溶液に対して酸性触媒を添加することで、系中に残存するプロペニルエーテルをすべて加水分解し、生成したプロピオンアルデヒドをストリップ精製により除去するという処方である（特許第2137062号公報）。

[0106] 1つ目の処方に用いる酸性触媒の具体例として、塩酸、硫酸、亜硫酸、発煙硫酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、燐酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。これらの酸は、水との併用系で使用されるが、使用した酸を除去する必要があるときは、塩酸、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等のような沸点が低いものを使用することが好ましい。また、処理効率の観点から強酸である塩酸やトリフルオロ酢酸等を用いることが好ましい。

[0107] 処理温度は、親水性基が酸化することを防ぐために80℃以下とすることが好ましい。酸性水溶液の添加量は有機基変性有機ケイ素樹脂に対して0.1~100%とすることが好ましく、5~30%使用することがより好ましい。

[0108] 生産性の観点からは、反応後の溶液にpH7以下になるように水溶液を添加し、加熱攪拌後にストリップ精製する方法が好ましい。上記のストリップ精製は常温下で行っても減圧下で行ってもよいが、温度条件は120℃以下とすることが好ましく、この温度条件で効率よくストリップ精製するためには、減圧で行う、もしくは常圧の場合には窒素やアルゴン等のような不活性ガスの通気下で行うことが好ましい。

- [0109] 2つ目の処方、付加反応後の溶液に対して、水素を添加することで不飽和二重結合をアルキル化し（いわゆる水素添加反応）、プロピオンアルデヒドの経時での発生を安定に制御するという処方である（米国特許第5225509号明細書、特開平7-330907号公報）。
- [0110] 水素添加反応は、水素による方法と金属水素化物による方法とがあり、さらに均一反応と不均一反応が挙げられる。これらは単独で行うことも出来るが、それらを組み合わせることも可能である。しかし、使用した触媒が製品に残存しないという利点を考慮すると、固体触媒を用いた不均一接触水素添加反応が最も好ましい。
- [0111] 固体触媒としては、例えば、ニッケル・パラジウム・白金・ロジウム・コバルト・クロム・銅・鉄等の単体又は化合物がある。この場合、触媒担体はなくても良いが、用いる場合には、活性炭・シリカ・シリカアルミナ・アルミナ・ゼオライト等が用いられる。これらの触媒は単独で用いることもできるが、それらを組み合わせて用いることも可能である。最も好ましい触媒は、経済的に優位であるラネーニッケルである。ラネーニッケルは通常アルカリにて展開して用いるので、特に、反応溶液のpHを注意深く測定する必要がある。また、反応系内が弱アルカリ性になるので、特に酸性水溶液による加水分解反応が脱臭に対して有効となる。
- [0112] 水素添加反応は、一般的に1~100MPa、50~200℃で行うことが好ましい。水素添加反応は回文式でも連続式でもよい。回文式の場合、反応時間は触媒量及び温度等依存するが、概ね3~12時間である。水素圧は適宜一定圧力に調製することが出来るが、水素添加反応の終点は水素圧が変化しなくなった点であるため、圧力ゲージを注意深く観測することによって判断できる。
- [0113] このような酸処理や水素添加反応による処理により精製された有機基変性有機ケイ素樹脂に含まれるアルデヒド量は、70ppm以下、20ppm以下、さらに10ppm以下とすることができる。
- [0114] さらに上記に挙げた2種類の脱臭処理工程を組み合わせることも可能であ

る。酸処理による処方、アルデヒド化合物の分解除去は可能だが、不飽和二重結合を完全に除去することは限界があるため、それに起因する臭気の原因であるアルデヒドの発生を完全に抑制することはできない。また、水素添加反応による処方、不飽和二重結合をなくすことで、それに起因して発生するアルデヒド化合物量の減少が可能だが、アルデヒドの一部が縮合して生成するアルデヒド縮合物は上記処理を施しても系内に残留し、ストリップ精製による除去も難しい。そのため、付加反応後の溶液に水素添加反応を施して残存する不飽和二重結合をアルキル化した後に、酸触媒を添加することで系中のアルデヒド縮合物を分解することで、完全な無臭化が可能である（国際公開第2002/055588号（開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている、米国出願公開第2003/158363号明細書））。

[0115] [原料のヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造方法]

上記平均組成式（13）で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂は、25℃で形状が固形状であっても、液状であってもよいが、皮膜形成性の点から固形状が好ましい。使用性の観点から有機溶剤により希釈することが好ましい。また、加水分解時の還流温度よりも高い沸点を有する溶剤の使用が好ましい。

[0116] 希釈に用いる有機溶剤の例としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状オルガノポリシロキサン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-メチルブタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール

ル、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール等の脂肪族アルコールが挙げられる。特に保存安定性、不揮発性の観点からオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンが好ましい。

[0117] 上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造は公知の方法に従えばよい。例えば、特開2017-75283号(開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている、米国出願公開第2018/0298148号明細書)に記載の方法に従い製造することができる。

[0118] より詳細には、下記一般式(20)又は下記一般式(21)で表される有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上と、下記一般式(22)又は(23)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上と、下記一般式(24)で表される加水分解性シラン、該加水分解性シランの部分加水分解縮合物及び前記加水分解性シランの金属塩から選ばれる1種又は2種以上との混合物を、酸触媒下で加水分解後、前記酸触媒のモル当量より多い塩基触媒を添加することで中和し、その後塩基触媒存在下で縮合することにより得られる。

[0119] $R^1_3SiOSiR^1_3$ (20)

$R^1_3SiX^1$ (21)

$H_pR^{1(3-p)}SiOSiR^{1(3-p)}H_p$ (22)

$H_pR^{1(3-p)}SiX^2$ (23)

SiX^3_4 (24)

(式中、 R^1 は上記の通りであり、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は互いに独立に、加水分解性を有する官能基であり、 $p=1$ である)。

[0120] 一般式(21)、(23)、及び(24)において、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、互いに独立に、ケイ素原子に直接結合した加水分解性を有する官能基であり、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；アルケノキシ基；アシロキシ基；

アミド基；オキシム基等が挙げられる。その中でも、入手の容易さ、加水分解速度の観点から特にメトキシ基、エトキシ基及び塩素原子が好ましい。

[0121] 上記一般式(20)で表される有機ケイ素化合物の例としては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサビニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタビニルメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-n-オクチルペンタメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-クロロメチルペンタメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジアリルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 1, 3, 3-テトラビニルジシロキサン等が挙げられる。特に1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフェニルジシロキサン等が好ましい。

[0122] 上記一般式(21)で表される有機ケイ素化合物の例としては、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、エチルジメチルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。特にトリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン等が好ましい。

[0123] 上記一般式(22)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物の例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン等が挙げられる。特に1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。尚、一般式(22)、(23)中、 p は $1 \leq p \leq 3$ であるが、一般式(22)中においては、1つのシリコン原子に結合するH、 R^1 に係る p は、もう片方のシリコン原子に結合するH、 R^1 に係る p と、同一でも異なってもよい。

[0124] 上記一般式(23)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物の例としては、ジメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン等が挙げられる。特にジメチルクロロシラン、ジメチルメトキシシランが好ましい。

[0125] 上記一般式(24)で表される加水分解性シランの例としては、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。また、該加水分解性シランの部分加水分解縮合物としては、テトラメトキシシラン縮合物、テトラエトキシシラン縮合物等が挙げられる。また、該加水分解性シランの金属塩としては、水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等が挙げられる。特にテトラエトキシシラン、テトラエトキシシラン縮合物が好ましい。

[0126] また、上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造工程において、上記一般式(20)～(24)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物を酸触媒下で加水分解前、又は該加水分解後であり後述する再度の加水分解前に、下記一般式(25)又は(26)で示される有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物をさらに添加することもできる。

[0127] $R^1SiX^4_3$ (25)

$R^1_2SiX^5_2$ (26)

(式中、 R^1 は上記の通りである)

一般式(25)及び(26)において、 X^4 及び X^5 は、互いに独立に、ケイ素原子に直接結合した加水分解性を有する官能基であり、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；アルケノキシ基；アシロキシ基；アミド基；オキシム基等が挙げられる。その中でも、入手の容易さ、加水分解速度の観点から特にメトキシ基、エトキシ基及び塩素原子が好ましい。

[0128] 一般式(25)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ペンチ

ルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ブromoプロピルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン等が挙げられる。特に、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシランが好ましい。

[0129] 一般式(26)で表されるケイ素化合物の例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジペンチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジクロロプロピルジエトキシシラン、ジブromoプロピルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフルオロプロピルジメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン等が挙げられる。特に、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシランが好ましい。

[0130] 上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造方法として、さらに詳細な一例を以下に記載する。溶剤(特に、有機溶剤)及び加水分解原料(即ち、上記一般式(20)又は(21)で表される有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上と、上記一般式(22)又は(23)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上と、上記一般式(24)で表される加水分解性シラン、該加水分解性シランの部分加水分解縮合物及び前記加水分解性シランの金属塩から選ばれる1種又は2種以上との混合物)を反応器に仕込み、触媒である酸を添加し、攪拌しつつ水を滴下する。この場合、有機溶剤は水の滴下終了後に加えるようにしてもよい。なお、加水分解は酸性条件で行うことが好ましいことから、酸触媒の添加が必須である。

[0131] 水を滴下するときの温度は0~80℃、特に0~50℃が好ましく、上記温度範囲内に収めることにより、系中の加水分解原料の加水分解反応に由来する反応熱を抑制できる。滴下する水の量は、加水分解性を有する官能基(

アルコキシ基等) に対してモル比で0.6~2、好ましくは1.0~1.8の範囲である。上記範囲内に収めることにより、さらにヒドロシリル基の失活を抑制することが可能となる。

[0132] 加水分解反応に用いる溶媒としては、加水分解反応中の均一な反応系の保持・粘性増加による反応速度の低下の抑制のために、有機溶剤の使用が好ましい。また、加水分解時の還流温度よりも高い沸点を有する溶剤の使用が望ましい。

[0133] 有機溶剤の例としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状オルガノポリシロキサン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。

[0134] また、場合により炭素数1~10のアルコール溶媒を併用することもできる。例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-メチルブタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール等が挙げられる。アルコール溶媒は、アルコキシ基のような加水分解基とアルコール交換反応をするため、長鎖アルコール溶媒の利用は加水分解反応の律速に繋がる。そのため、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好ましい。

[0135] 用いる溶媒の使用量は、反応液(系)全体の1~80%(質量%、以下同じ)、特に5~50%とすることが好ましい。上記範囲内にすると、反応系中が均一に保持され、反応が効率よく進行する。

[0136] 酸触媒の例としては、塩酸、硫酸、亜硫酸、発煙硫酸、シュウ酸、p-ト

ルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、燐酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、クエン酸等が挙げられる。酸触媒の使用量は少量でよく、反応液（系）全体の0.001～10%の範囲であることが好ましい。

[0137] 上記のように水を滴下した後は、例えば温度50～150℃、より好ましくは80～120℃で2～8時間程度加熱して、加水分解反応を行う。この際、使用するヒドロシリル基含有有機化合物の沸点未満で行うことで、ヒドロシリル基の失活をさらに抑制することができる。

[0138] このようにして、上記加水分解原料を酸触媒下で加水分解を行った後は、10～100℃、好ましくは10～60℃、より好ましくは10～30℃で、さらに好ましくは25℃まで冷却する。

[0139] 上記の加水分解後は、10～40℃でアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属水酸化物等の塩基触媒により中和する。このとき、強塩基触媒と弱塩基触媒を併用すると、ヒドロシリル基の失活抑制及び、有機ケイ素樹脂の縮合反応がさらに促進される。この強塩基触媒の例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。また、弱塩基触媒の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。特に強塩基触媒と弱塩基触媒の組み合わせとして、高分子量化のしやすさから水酸化ナトリウムと炭酸カルシウムの組み合わせが望ましく、この組み合わせだと、分子量が十分に増加し、より確実に高分子量のヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂を得ることが可能となる。

[0140] 塩基触媒の使用量は、酸触媒のモル当量よりも多い量が必要であり、酸触媒の当量より多い塩基触媒で中和することで、有機ケイ素樹脂の縮合反応が優先し、その結果として分子量が上がり、高分子量であるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂を得ることができる。塩基触媒の使用量が、酸触媒の1.1～3.0モル当量の範囲であることが好ましい。添加量を上記範囲内にするすることで、ヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の縮合反応が優先し、その結

果として目的の分子量の樹脂を得ることができる。

[0141] 中和後、生成したアルコール類、溶媒と過剰の水を常圧又は減圧下、95～120℃で加熱して除去してもよい。そして、生成したアルコール類、溶媒と過剰の水の除去を確認後、例えば、120～150℃で2～5時間程度加熱することにより、縮合反応を行う。これより、ヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂が得られる。

[0142] また、上記に示すヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造方法においては、上記一般式(20)、(21)、(22)及び(23)の化合物の総物質質量と一般式(24)の化合物の $\text{SiO}_{4/2}$ 単位の物質質量との使用割合は、モル比((20)、(21)、(22)+(23)):(24)として0.3:1～2:1が好ましく、0.6:1～1.3:1がより好ましい。さらに、式(20)、(21)の化合物の総物質質量と式(22)、(23)の化合物の総物質質量の使用割合は、モル比((20)+(21)):(22)+(23))として0.3:1.0～2.0:1.0が好ましく、0.6:1.0～1.3:1.0がより好ましい。上記範囲内とすることで、ヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂中に含まれるヒドロシリル基量を、より正確に定量的に変化させることができる。このように、本発明は、一般式(22)及び式(23)で表される化合物の仕込み量を変えることで、有機ケイ素樹脂中に含まれるヒドロシリル基量を定量的に変化させることができる。

[0143] ヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造方法において、下記反応式に示すように、一部のヒドロシリル基が失活する反応が起こる可能性がある。

[0144] $\text{SiO}_{1/2}\text{H}_{p'}\text{R}_{3-p'}$ (M単位) + $\sim\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \sim\text{Si}-\text{O}-\text{SiO}_{1/2}\text{H}_{p'-1}\text{R}_{3-p'}$ (D単位) (式中、Rは炭素数1～10の1価炭化水素基、 p' は1～3の整数である)

そこで、上記に示すヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂の製造方法において、上記一般式(20)及び(21)で表される有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上と、上記一般式(22)で表される加水分解性シラン

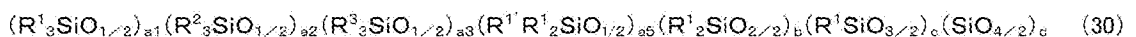
、該加水分解性シランの部分加水分解縮合物及び前記加水分解性シランの金属塩から選ばれる1種又は2種以上との混合物を、酸触媒下で加水分解を行った後に、上記一般式(22)及び(23)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物から選ばれる1種又は2種以上を徐々に滴下して添加して、再度加水分解を行うことにより、上記ヒドロシリル基の失活を抑制することができる。

[0145] また、該再度の加水分解反応は、反応に付するヒドロシリル基含有有機化合物の沸点未満、例えば、温度40～150℃、より好ましくは40～120℃で2～8時間程度加熱して行うことが好ましい。上記温度範囲内で反応を行うことにより、ヒドロシリル基の失活をさらに抑制することができる。また、原料の添加量、触媒の種類を工夫することにより、ヒドロシリル基の失活をさらに抑えることができる。

[0146] 上記平均組成式(13)で表されるヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂は、ヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物の仕込み量を変えることで、有機ケイ素樹脂中に含有されたヒドロシリル基量が容易に調整可能であり、多量な導入も可能となる。さらに、加水分解原料の配合量、酸触媒の種類、添加量、反応温度、反応時間、溶媒の添加量、添加方法を変化させることにより、有機ケイ素樹脂の分子量分布や形状等を調整することができ、使用用途に応じたヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂を製造することができる。

[0147] また、不飽和基を有する有機ケイ素樹脂と両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとの付加反応による製造方法について、以下により詳細に説明する。

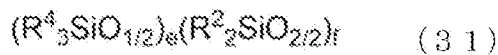
[0148] [化16]



[0149] [式中、R^{1'}は、炭素数2～8のアルケニル基であり、R¹は互いに独立に、炭素数1～30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²は互いに独立に、ポリオキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、R²₃SiO_{1/2}

単位の各々において少なくとも1つのR²はポリオキシアルキレン含有基又はポリグリセリン含有基であり、R³は互いに独立に、オルガノポリシロキサン含有基又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R³₃SiO_{1/2}単位にあるR³の1つ以上はオルガノポリシロキサン含有基である。a₁、a₂、a₃、b、c、及びdは、0 < a₅ ≤ 5、0 < a₁ ≤ 400、0 ≤ a₂ ≤ 200、0 ≤ a₃ ≤ 400、0 ≤ b ≤ 320、0 ≤ c ≤ 320、0 < d ≤ 1,000であり、かつ、0.5 ≤ (a₁ + a₂ + a₃ + a₅) / d ≤ 1.5を満たす数である。]

[0150] [化17]



[0151] [式中、R²は上記と同じであり、R⁴は互いに独立に、水素原子又は上記R²で示される基であり、全R⁴中の1個が水素原子であり、e = 2、fは、0又は正数であり、ただし、2 ≤ e + f < 32を満たす。]

上記平均組成式(30)で表されるアルケニル基含有有機ケイ素樹脂と、上記式(31)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンとのヒドロシリル化反応工程において、末端ヒドロシリル基／不飽和基のモル比は0.5～2.0の範囲から選択できるが、0.5～1.2モルが好ましく、0.8～1.2がより好ましく、0.9～1.1がさらに好ましい。上記比が大きすぎると、ヒドロシリル基の残存量が多くなり、経時安定性が悪化する可能性がある。

[0152] このヒドロシリル化反応は、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行うことが好ましい。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、触媒の使用量は過剰に含むと試料が着色することから、白金又はロジウム量で50ppm以下であることが好ましく、20ppm以下であることがより好ましい。

[0153] さらに、上記付加反応は、必要に応じて有機溶媒の存在下で行ってもよい。有機溶媒としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状オル

ガノポリシロキサン；トルエン，キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン，メチルエチルケトン，ジエチルケトン，メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；ヘキサン，ヘプタン，オクタン，シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；メタノール，エタノール，1-プロパノール，2-プロパノール，1-ブタノール，2-メチル-1-プロパノール，2-ブタノール，2-メチル-2-プロパノール，1-ペンタノール，2-メチルブタノール，2-ペンタノール，1-ヘキサノール，2-メチルペンタノール，1-ヘプタノール，1-オクタノール，1-ノナノール，1-デカノール，フェノール，ベンジルアルコール，エチレングリコール，1，2-プロピレングリコール等の脂肪族アルコールが挙げられる。特に反応性の観点からエタノール，1-プロパノール，2-プロパノールが好ましい。

[0154] 用いる溶媒の使用量は、反応液（系）全体の1～80質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。上記範囲内にとすると、反応系中が均一に保持され、反応が効率よく進行する。

[0155] 付加反応条件は特に限定されるものではないが、還流下において温度50～150℃、より好ましくは80～120℃で1～10時間程度加熱することが好ましい。

[0156] 付加反応後、用いたロジウム触媒又は白金触媒やヒドロシリル基を除く工程としては、ヒドロシリル基を有する有機ケイ素樹脂と両末端に不飽和基を有するオルガノポリシロキサンの付加反応と同様の方法を用いることができる。

[0157] [架橋型有機ケイ素樹脂の物性]

架橋型有機ケイ素樹脂は、25℃で固形状であっても、ゲル状であっても、液状であってもよいが、皮膜形成性の点から固形状またゲル状が好ましく、特に固形状が好ましい。特に、上記平均組成式(1)の a_4 が $0 < a_4 \leq 5$ を満たす数であり、上記一般式(2)の e が $0 < e \leq 20$ を満たす数である架橋型有機ケイ素樹脂、または、上記平均組成式(1)の a_4 が、 $0 < a_4 \leq 5$ を満たす数であり、上記一般式(2)で表される基が異なる構造の複数

の基を有し、当該複数の基の少なくとも一の e が、 $0 < e \leq 20$ を満たす数である架橋型有機ケイ素樹脂は、 25°C で固形状であり、重量平均分子量 $1,000 \sim 1,000,000$ の範囲を有するため好ましく、特に重量平均分子量 $3,000 \sim 500,000$ を有するのが性能及びろ過等の作業性の点でより好ましい。

[0158] 架橋型有機ケイ素樹脂は 25°C での性状が固形であることが好ましく、皮膜を形成する。皮膜を形成するかは PTFE（フッ素樹脂）上にイソドデカン、又は、デカメチルシクロペンタシロキサンにて 60% で希釈された溶解品を 1.5 g 滴下し、 105°C で 3 時間乾燥させ、自立膜を形成したかどうかで判定が出来る。皮膜を形成しない場合、皮膜のヒビ割れ等から油が浸みだして耐油性が著しく低下し、皮膚との追随性が低いため、不自然な仕上がりにってしまう。

[0159] 架橋型有機ケイ素樹脂は水系や乳化系組成物への配合の利便性の点で、O/W 型エマルジョンを作製し、中間体組成物としてもよい。即ち、架橋型有機ケイ素樹脂の任意油剤の溶解品を分散相として、連続相である水相に分散させた O/W 型エマルジョンを中間体組成物として一旦調整し、これを配合した化粧料を調整することが出来る。中間体組成物となる O/W 型エマルジョン作製方法は特に限定されず公知の方法で作製でき、例えば、HLB が 10 以上の活性剤を 1 種、又は、2 種以上を用いて乳化する方法が挙げられ、安定化剤として HLB が 10 未満の活性剤や高級アルコールなどを用いてもよい。また、水相にカルボマーなどを用いて増粘してもよい。

[0160] 架橋型有機ケイ素樹脂の配合量は、化粧料全体の 0.1 ~ 40 質量% の範囲が好ましく、0.1 ~ 20 質量% の範囲がより好ましく、0.3 ~ 15 質量% であることが更に好ましく、1 ~ 10 質量% であることがより更に好ましい。0.1 質量% 以上であると二次付着性や毛穴カバー効果の持続、乾燥感のなさといった効果が得られやすく、40 質量% 以下であると使用感（特に乾燥感のなさ）が良好となる。

[0161] 本発明の架橋型有機ケイ素樹脂は任意の油剤に溶解し、溶解品としての提

供も可能である。油剤が揮発性油剤の場合、当該油剤が揮発することで、皮膜の形成が可能であり、皮膜形成剤としての効果を発現する。揮発性油剤としては、化粧品塗布後早期に皮膜を形成し、その効果を発現することが好ましく、この点から沸点が240℃以下である揮発性油剤を配合することが好ましい。これらの中でも特に、デカメチルペンタシロキサン、ジメチコン等のシリコーン油、イソドデカン、エタノールが好ましく、化粧料のベース基剤の種類によって、適宜に選定し、組み合わせることが出来る。例えば、ベース基剤がシリコーン系の場合、シリコーン油を選定することが化粧品組成全体の相溶性を向上させ、適当である。シリコーン油であれば、良好な感触が得られるため好ましく、市販品としては信越化学工業（株）製：TMF-1.5、KF-995、KF-96L-1cs、KF-96L-1.5cs、KF-96L-2csが挙げられる。

[0162] <成分（D）：平均粒子径が5～50μmの球状粉体>

成分（D）は、平均粒子径が5～50μmの球状粉体である。当該粉体を成分（B）、成分（C）と組み合わせて含むことで、成分（A）の粉体分散性が向上する。また、成分（D）を含むことで、毛穴カバー効果の持続性が向上する。

[0163] なお、本発明の化粧料は、平均粒子径が5～50μmの球状粉体を含むものであるが、平均粒子径が5μm未満の球状粉体および／または平均粒子径が50μmを超える球状粉体を化粧料が含むことを排除するものではなく、本発明の効果を阻害しない限り、これらの粉体を含んでいてもよい。なお、平均粒子径が5μm未満の球状粉体および／または平均粒子径が50μmを超える球状粉体の化粧料中の配合量は、5質量%以下（下限0質量%）であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらにより好ましい。

[0164] 球状粉体における球状とは、真球状のみを意味するものではなく、楕円や略球状、表面に微細な穴や凹凸があるものでもよい。短径と長径との比率が1：1～1：2であれば球状として好ましい。

[0165] 球状粉体は、具体的には、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素（シリカ、無水ケイ酸）、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、タルク、カオリン、炭化珪素、硫酸バリウム、ベントナイト、スメクタイト、窒化ホウ素等の無機粉体類；ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルクロスポリマー、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、塩化ビニリデン-メタクリル酸共重合体等のアクリル系樹脂粉体、（ジメチコン/ビニルジメチコン）クロスポリマー、（ビニルジメチコン/メチコンシルセスキオキサン）クロスポリマー、（ジフェニルジメチコン/ビニルジフェニルジメチコン/シルセスキオキサン）クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン等のシリコン系樹脂粉体、ナイロン、酢酸セルロース、セルロース、ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリスチレン、（HDI/PPG/ポリカプロラクトン）クロスポリマー等の有機粉体類；酸化チタン含有シリカ、酸化亜鉛含有シリカ等の複合粉体類等が挙げられ、これらの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0166] 成分（D）としては、粉体の分散性などの点から、シリコン系樹脂粉体、ウレタン、ナイロン、酢酸セルロース、セルロース、デンプン、ポリ乳酸、アクリル系樹脂粉体及びシリカからなる群から選択される少なくとも1種の粉体であることが好ましく、酢酸セルロース、セルロース、デンプン、ポリ乳酸、アクリル系樹脂粉体及びシリカからなる群から選択される少なくとも1種の粉体であることがより好ましく、セルロース、アクリル系樹脂粉体及びシリカからなる群から選択される少なくとも1種の粉体であることがさらに好ましい。さらに、植物由来の粉体、または無機粉体である態様も好ましく、具体的には、セルロース、デンプンおよびシリカからなる群から選択される少なくとも1種の粉体であることが好ましい。

[0167] 成分（D）は、粉体の分散性、毛穴カバー効果の持続の観点から、平均粒子径が15～50 μ mの粉体であることが好ましく、20～40 μ mの球状

粉体であることがより好ましい。すなわち、本発明の好適な一実施形態は、

成分（A）～（D）：

（A）微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種

（B）アミノ酸およびアミノ酸塩からなる群から選択される少なくとも1種

（C）平均組成式（1）で表される架橋型有機ケイ素樹脂

（D）平均粒子径20～40 μm の球状粉体

を含有し、前記成分（A）の化粧品中の含有量が3質量%以上である、油中水型乳化化粧品である。

[0168] 球状粉体の粒子径は、レーザー回折式粒度分布計を用いて測定することができる。また、平均粒子径は、粒度分布のピークが1つである場合には、体積平均粒子径とする。なお、ここで、下記実施例のように小粒子径の球状粉体を組み合わせてもよい。すなわち、粒度分布として、ピークが2つ（以上）できる場合があるが、この場合、少なくとも1つのピーク（モード径）が5～50 μm にあればよい。すなわち、ここでいう「平均粒子径が5～50 μm の球状粉体」とは、球状粉体すべての平均粒子径ではなく、粒子群として平均粒子径が5～50 μm の球状粉体が含まれることを意味する。

[0169] 球状粉体は市販品を用いてもよい。

[0170] 球状粉体は、表面処理を行ってもよい。表面処理としては、フッ素化合物処理、シリカ処理、アルミナ処理、水酸化アルミニウム処理、シリコーン処理（メチコン処理、ジメチコン処理、ヒドロゲンジメチコン処理など）、シリコーン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、シラン処理、油剤処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹼処理、アクリル樹脂処理、金属酸化物処理などが挙げられる。これらの表面処理は、単独であっても2種以上を併用してもよい。表面処理剤の処理量（合計）は未処理粉体に対して、0.1～30質量%が好ましい。

[0171] また、成分（D）は成分（B）によって表面処理されてもよい。この場合

、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の含有量を成分（B）の含有量と、表面処理剤であるアミノ酸（塩）の量を除いた球状粉体（または他の表面処理剤で表面処理された球状粉体）の含有量を成分（D）の含有量とする。

[0172] 表面処理の方法は上記成分（A）の欄の記載と同様である。

[0173] 成分（D）の含有量は、粉体の分散性が一層向上することから、好ましい順に、0.1質量%以上、0.5質量%以上、1質量%以上である。また、乾燥感のなさの点から、成分（D）の含有量は、好ましい順に、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下、5質量%以下である。成分（D）の含有量は、順に、0.1～20質量%、0.5～15質量%、1～10質量%であることが好ましい。

[0174] <成分（E）：水>

本発明は油中水型乳化化粧品であるので、通常成分（E）水を含む。

[0175] 水は、分散媒体として用いられるものであり、特に限定されないが、例えば精製水、蒸留水、イオン交換水、水道水、温泉水、海洋深層水等があげられる。

[0176] 水の含有量としては、特に限定されるものではないが、油中水型乳化化粧料の剤型安定性の観点などから、油中水型乳化化粧品中、5～60質量%であることが好ましく、10～45質量%であることがより好ましい。

[0177] また、水と組み合わせて、炭素数2～4、好ましくは2～3の低級アルコール（例えば、エタノール）および／または多価アルコールを用いる形態であってもよい。多価アルコールとしては、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。低級アルコールおよび／または多価アルコールの含有量は、化粧品中、例えば、1～20質量%である。

[0178] <成分（F）：油剤>

本発明は油中水型乳化化粧品であるので、通常成分（F）油剤を含む。

[0179] 油剤は、特に制限されるものではないが、ジメチルポリシロキサン（ジメ

チコン)、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルトリメチコン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のオルガノポリシロキサン;オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラトリフロロプロピルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルペンタトリフロロプロピルシクロペンタシロキサン、ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン等の環状シロキサン;ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン、オレイル変性ジメチルポリシロキサン、ポリビニルピロリドン変性ジメチルポリシロキサン、アルキル変性ジメチルポリシロキサン等の変性オルガノポリシロキサンなどのシリコーン油;トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸オクチルドデシル、トリオクタン酸グリセリル、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリル、ジイソステアリン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリル(デカイソステアリン酸ポリグリセリル-10)、ジカプ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、トリイソステアリン酸ポリグリセリル、リンゴ酸ジイソステアリン酸、ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、デカイソステアリン酸ポリグリセリル-10、テトライソステアリン酸ペンタエリトリット、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリトリット(テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル)、ペンタイソステアリン酸ジペンタエリトリット、ヘキサ(ヒドロキシステアリン酸/ステアリン酸/ロジン酸)ジペンタエリスリチル、炭酸ジアルキル、トリメリト酸トリトリデシル、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸ビスエトキシジグリコール、ダイマージリノレイル水添ロジン縮合物、モノステアリン酸硬化ヒマシ油、パルミチン酸セチル、ジステアリン酸ポリエチレン

グリコール、トリベヘン酸グリセリル、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、サリチル酸エチルヘキシル等のエステル油；イソドデカン、イソヘキサデカン、軽質イソパラフィン、流動パラフィン、スクワラン、スクワレン、 α -オレフィンオリゴマー、ポリブテン、流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、ポリイソブチレン、水添ポリイソブテン等の炭化水素油；オレイン酸、イソステアリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ポリヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸；オレイルアルコール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、イソステアリルアルコール、2-ヘキシルデカノール等の高級アルコール；パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカン、パーフルオロオクタン等のフッ素系油剤；香料等の液状油；カカオ脂、シアバター、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、硬化ヤシ油、ワセリン等のペースト状の油剤；パラフィンワックス、セレシンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、(エチレン/プロピレン)コポリマー、コレステロール、フィトステロール、ステアリル変性ポリシロキサン、硬化油、ワセリン、パーム油等の固形状の油剤が挙げられる。

[0180] 中でも、二次付着防止効果の観点などから、油剤として25℃における粘度(動粘度) $1 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ (=センチストークス(cS))の揮発性シリコーンを含むことが好ましい。このようなシリコーンとしては、具体的には、例えば、25℃における粘度(動粘度) $1 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ (=センチストークス(cS))のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。市販品としては、KF-96A-6CS、KF-96-10CS、KF-96-50CS、KF-56(何れも、信越化学工業社製)、BELSIL DM 1 PLUS(旭化成ワッカーシリコーン社製)等が挙げられる。25℃における粘度(動粘度) $1 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ (=センチストークス(cS))の揮発性シリコーンの含有量は化粧料中、例えば、1~30質量%である。

[0181] 油剤の含有量としては、特に限定されるものではないが、二次付着防止、乾燥感のなさの観点などから、油中水型乳化化粧品中、20～90質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。

[0182] <成分(G)：界面活性剤>

本発明は油中水型乳化化粧品であるので、通常成分(G)界面活性剤を含む。

[0183] 界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、PEG-9ジメチコン、PEG-9メチルエーテルジメチコン、PEG-10ジメチコン、セチルPEG/PPG-10/1ジメチコン、PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、セチルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、ラウリルポリグリセリル3-ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、ビス(PEG/PPG-14/14)ジメチコン、セチルPEG/PPG-10/1ジメチコン、ジポリヒドロキシステアリン酸PEG-30、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、ジオレイン酸ソルビタン、モノイソステアリン酸ソルビタン、ジイソステアリン酸ソルビタン、トリイソステアリン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタン、トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

[0184] 界面活性剤の含有量としては、特に限定されるものではないが、外相中での粉体の(再)分散性の観点などから、油中水型乳化化粧品中、0.01～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。

[0185] <成分(H)：アクリル-シリコングラフト共重合体>

本発明においては、アクリル-シリコングラフト共重合体をさらに組み合わせてもよい。アクリル-シリコングラフト共重合体は、アクリル酸基とジメチルポリシロキサン基の両方の特性を有するものである。これらの構造は、特に限定しないが、ジメチルポリシロキサン基を主鎖として側鎖にア

クリル酸基を有するグラフト共重合体であっても、ジメチルポリシロキサン基とアクリル酸基とが、交互に結合した直鎖状のブロック共重合体や架橋型の重合体であっても、アクリル酸を主鎖として側鎖にジメチルポリシロキサン基を有するものでもよい。前記ジメチルポリシロキサン基は、直鎖状であっても、分岐構造を有していてもよく、アルキル基等の有機基を共変性したものであってもよい。性状としては、特に限定されないが、25℃で液状であるものを用いることがより好ましい。具体的には、（アクリレーツ／ジメチコン）コポリマー、（アクリレーツ／アクリル酸ステアリル／メタクリル酸ジメチコン）コポリマー、（アクリレーツ／アクリル酸エチルヘキシル／メタクリル酸ジメチコン）コポリマー、（アクリレーツ／アクリル酸ベヘニル／メタクリル酸ジメチコン）コポリマー等が挙げられる。市販品としては、KP-540、KP-545L、KP-550、KP-545、KP-562、KP-561P、KP-578（信越化学工業社製）等が挙げられる。特に、（アクリレーツ／アクリル酸エチルヘキシル／メタクリル酸ジメチコン）コポリマーが好ましい。

[0186] アクリル-シリコーングラフト共重合体を用いる場合の化粧品中の含有量は、例えば、0.01～5質量%であり、0.05～1質量%であってもよい。

[0187] <任意成分>

化粧品には、通常化粧品に用いられる各種成分を配合することができる。通常化粧品に配合される成分としては、増粘剤（ゲル化剤、高分子）、着色剤、着色剤以外の粉体、エタノールなどの低級アルコール、多価アルコール、紫外線吸収剤、pH調整剤、酸化防止剤、金属キレート剤、防腐剤、香料、各種薬剤等を任意に配合することができる。

[0188] 紫外線吸収剤としては、ケイ皮酸誘導体、アミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、フェニルベンゾイミダゾール誘導体、フェニルベンゾトリアゾール誘導体、シリコーン誘導体などが挙げられる。具体的には、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、オクトクリレン、

ポリシリコーン-15、*t*-ブチルメトキシジベンゾイルメタン、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、オキシベンゾン、メチレンビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、ホモサレート、サリチル酸エチルヘキシルなどが挙げられる。なお、紫外線吸収剤は油剤であるものも含まれる。紫外線吸収剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0189] <製造方法>

本発明の油中水型化粧料の製造方法は、特に限定されないが、常温で調製でき、例えば、成分(C)を含む油剤に成分(A)、成分(B)および成分(D)を事前分散した後に、更に水系成分を加え乳化することにより調製する方法等が挙げられる。

[0190] <形状>

本発明の化粧料は、特に限定されないが、化粧用下地、ファンデーション、アイカラー、口紅、リップクリーム等のメイクアップ化粧料、化粧水、乳液、美容液、パック料、洗顔料、日焼け止め料等のスキンケア化粧料等が挙げられる。これらの中でも、本発明の効果が顕著に発揮される点から、日焼け止め料や、化粧用下地(BBクリームを含む)、ファンデーション、アイカラー、口紅、リップクリーム等のメイクアップ化粧料に好適に用いられ、さらに好ましくは日焼け止め料、化粧用下地、ファンデーションに好適に用いられる。

[0191] アイテムの形状に関しては、特に限定せず、ペースト状、クリーム状、液状、多層状などが挙げられる。なお、多層状とは、粉体が沈降しているタイプを指し、使用時に容器を振盪して用いるタイプの化粧料である。さらに、本発明の油中水型乳化化粧料を、エアゾール剤型、スプレー剤型にするために、噴射剤を含有させることも可能である。噴射剤は、通常化粧料に使用されるものであれば特に限定されない。具体的には、液化石油ガス、ジメチル

エーテル、窒素、亜酸化窒素、炭酸ガス等が挙げられる。

- [0192] 本発明の油中水型乳化化粧料の粘度（噴射剤を用いる場合は、噴射剤を含有させる前の基剤の粘度）は、30℃において25,000 mPa・s以下であることが好ましく、10,000 mPa・s以下であることがより好ましい。粉体の分散性は製剤の粘度が高いほど良好になってくるが、粘度が高いとマスクへ化粧料が付着しやすくなる。本発明の構成によれば、粉体の分散性が課題となりやすい低粘度領域であっても、粉体の再分散性と、マスクへの化粧料の付着のしにくさとの両立が可能となる。

実施例

- [0193] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いる場合があるが、特に断りがない限り、「質量部」あるいは「質量%」を表す。また、特記しない限り、各操作は、室温（25℃）で行われる。

- [0194] 実施例1～48：油中水型乳化化粧料（下地日焼け止め料）

表1に示す組成（化粧料全体100質量%に対する質量%、以下同様）の油中水型乳化化粧料（下地日焼け止め料）を下記製造方法により調製し、液中での粉体の再分散性、二次付着防止（室温33℃湿度60%）、二次付着防止（室温25℃湿度90%）、粘度、毛穴カバー効果の持続、乾燥感のなさ（保湿感）の各項目について、以下に示す評価方法および判定基準により評価判定し、結果を併せて表1に示す。

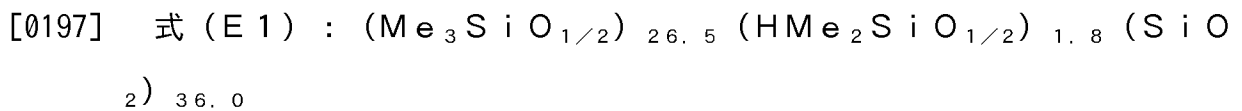
- [0195] なお、表中の製造例1～4の架橋型有機ケイ素樹脂、製造例5のテアニン処理酸化亜鉛、製造例6のテアニン処理ハイドロキシアパタイトの製造方法は以下のとおりである。

- [0196] [製造例1：架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液]

架橋型有機ケイ素樹脂／デカメチルシクロペンタシロキサン60%溶液の製造方法

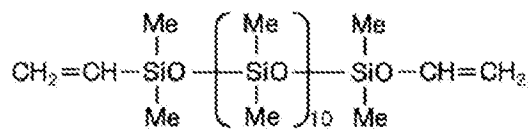
下記平均組成式（E1）で表される粉末状のヒドロシル基含有有機ケイ素

樹脂（重量平均分子量4,430、水素ガス発生量：9.1 mL/g）の50%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液1,000 g、下記式（E2）で表される両末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン98.6 g、2-プロパノール1,000 g、塩化白金酸0.5%の2-プロパノール溶液0.6 gを反応器に仕込み、80℃で6時間加熱することで反応を行った。その後、減圧下で加熱することで溶剤を留去した。さらに、エタノールを250 g添加した後、5%水酸化ナトリウム水溶液5 gを添加することで、未反応のヒドロシル基を加水分解し、さらに濃塩酸0.63 gを添加し中和を行った。反応物を減圧下で加熱して溶剤を留去し、濾過を行うことで、下記式（E3）で表される架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液（樹脂純分60%）を得た。また、得られた架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液を減圧下で120~130℃に加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去することで得られた生成物は固形状の粉末であった（重量平均分子量156,000）。



式（E2）：

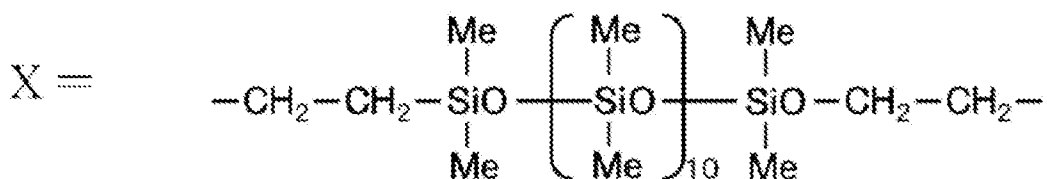
[0198] [化18]



[0199] 式（E3）：



[0200] [化19]



[0201] (Meはメチル基を示す。以下同様。上記式（E3）においてXの一部は水

酸基であってよい)

[製造例 2 : 架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液]

架橋型有機ケイ素樹脂／デカメチルシクロペンタシロキサン 60%溶液の製造方法

下記平均組成式 (E 2 1) で表される固形状のヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂 (重量平均分子量 5, 9 4 0, 水素ガス発生量 : 8. 3 mL / g) の 50%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液 800 g、下記式 (E 2 2) で表される両末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン 67. 9 g、下記式 (E 2 3) で表される両末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン 221. 3 g、2-プロパノール 800 g、塩化白金酸 0. 5% の 2-プロパノール溶液 0. 7 g を反応器に仕込み、105℃で6時間加熱することで反応を行った。その後、減圧下で加熱することで溶剤を留去した。さらに、エタノールを 200 g 添加した後、5%水酸化ナトリウム水溶液 4. 0 g を添加することで、未反応のヒドロシリル基を加水分解し、さらに濃塩酸 0. 5 g を添加し中和を行った。反応物を減圧下で加熱して溶剤を留去し、濾過を行うことで、下記平均組成式 (E 2 4) で表される架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液 (樹脂純分 60%) を得た。

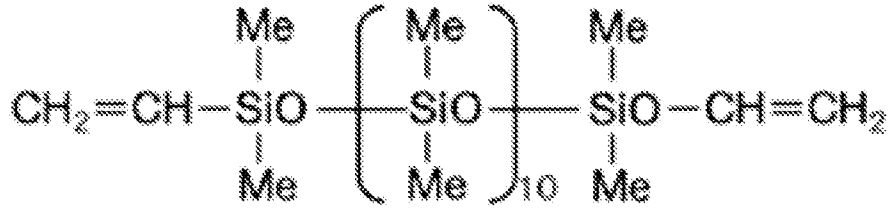
[0202] 得られた架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液を減圧下で 120~130℃に加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去して得られた生成物は固形状であった (重量平均分子量 221, 000)。

[0203] 式 (E 2 1) : $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{36.0} (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{2.2} (\text{SiO}_2)_{48.0}$

式 (E 2 2) :

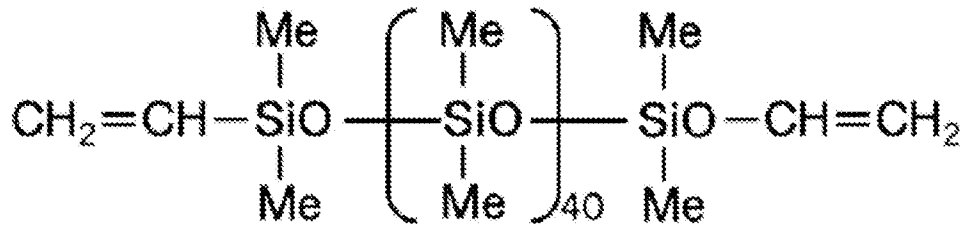
[0204]

[化20]



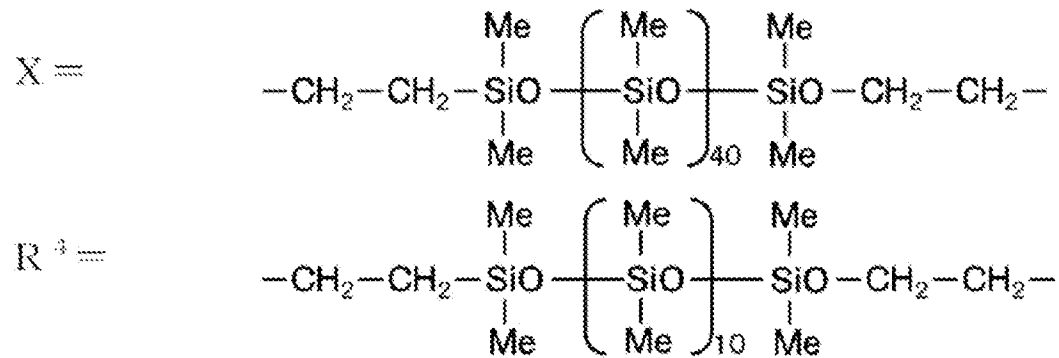
[0205] 式 (E 2 3) :

[0206] [化21]



[0207] 平均組成式 (E 2 4) : $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{36.0} (\text{X}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{1.1} (\text{R}^{4}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{1.1} (\text{SiO}_2)_{48.0}$

[0208] [化22]

[0209] 上記式 (E 2 4) において R⁴ 及び X の一部は水酸基であってよい。

[0210] [製造例 3 : 架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液]

架橋型有機ケイ素樹脂 / デカメチルシクロペンタシロキサン 60% 溶液の製造方法

下記平均組成式 (E 2 5) で表される粉末状のヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂 (重量平均分子量 8, 550, 水素ガス発生量 : 10.0 mL / g) の 50% デカメチルシクロペンタシロキサン溶液 1, 300 g、下記式 (

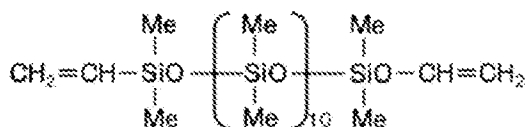
E 2 6) で表される両末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン 4 0 . 8 g、2-プロパノール 1, 3 0 0 g、塩化白金酸 0. 5 % の 2-プロパノール溶液 0. 8 g を反応器に仕込み、1 0 0 °C で 6 時間加熱することで反応を行った。その後、下記式 (E 2 7) で表される末端にビニル基を有するポリオキシアルキレンを 8 2. 7 g 添加して、1 0 0 °C で 6 時間加熱することで反応を継続した後、さらに減圧下で加熱することで溶剤を留去した。さらに、エタノールを 3 2 5 g 添加した後、5 % 水酸化ナトリウム水溶液 6. 5 g を添加することで、未反応のヒドロシリル基を加水分解し、さらに濃塩酸 0. 8 g を添加し中和を行った。中和後、0. 0 1 N 塩酸水溶液を 1 9 5 g 添加して未反応ポリオキシアルキレンのアリルエーテル基を加水分解し、5 % 重槽水 3. 3 g で中和した。さらに反応液をオートクレーブに移した後、ラネーニッケル 5 0 g を添加して、1 M P a の水素圧で水素を流しながら 1 0 0 °C で 3 時間反応を行った。反応物を減圧下で加熱して溶剤を留去し、濾過を行うことで、下記平均組成式 (E 2 8) で表される架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液を得た。

[0211] また、得られた架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液を減圧下で 1 2 0 ~ 1 3 0 °C に加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去することで得られた生成物は固形状の粉末であった (重量平均分子量 6 3, 8 0 0)。

[0212] 式 (E 2 5) : $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{52.0} (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{3.8} (\text{SiO}_2)_{68.0}$

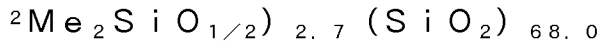
式 (E 2 6) :

[0213] [化23]



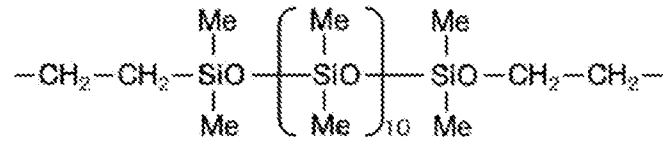
[0214] 式 (E 2 7) : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$

式 (E 2 8) : $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{52.0} (\text{X}_{1/2}\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2})_{1.1} (\text{R}$



[0215] [化24]

X =



[0216] $\text{R}^2 = \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{---CH}_3$

上記式 (E 28) において R^2 及び X の一部は水酸基であってよい。

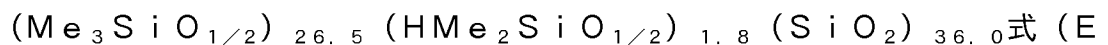
[0217] [製造例4：架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液]

架橋型有機ケイ素樹脂／イソドデカン溶解品60%溶液の製造方法

下記平均組成式 (E 1) で表される粉末状のヒドロシリル基含有有機ケイ素樹脂 (重量平均分子量4,430, 水素ガス発生量: 9.1 mL/g) の50%イソドデカン溶液1,000g、下記式 (E 2) で表される両末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン98.6g、2-プロパノール1,000g、塩化白金酸0.5%の2-プロパノール溶液0.6gを反応器に仕込み、80℃で6時間加熱することで反応を行った。その後、減圧下で加熱することで溶剤を留去した。さらに、エタノールを250g添加した後、5%水酸化ナトリウム水溶液5gを添加することで、未反応のヒドロシリル基を加水分解し、さらに濃塩酸0.63gを添加し中和を行った。反応物を減圧下で加熱して溶剤を留去し、濾過を行うことで、架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液 (樹脂純分60%) を得た。

[0218] また、得られた架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液を減圧下で120~130℃に加熱し、イソドデカンを除去することで得られた生成物は固形状の粉末であった。

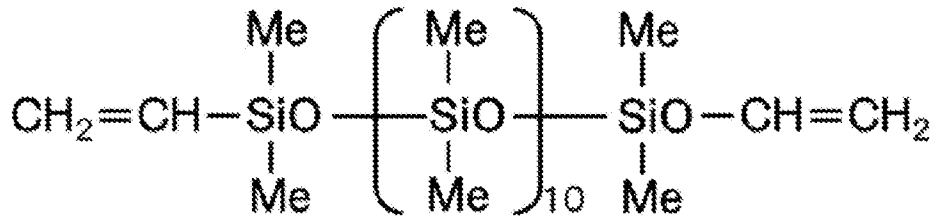
式 (E 1) :



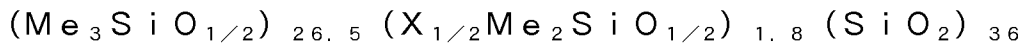
式 (E 2) :

[0219]

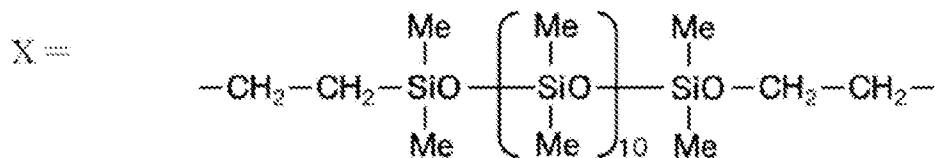
[化25]



[0220] 式 (E3) :



[0221] [化26]



[0222] 上記式 (E3) においてXの一部は水酸基であってよい。

[0223] [製造例5 : テアニン処理酸化亜鉛]

微粒子酸化亜鉛 (MZ-500 : テイカ株式会社製) 49.5g に、表面処理剤であるテアニン (太陽化学社製) 0.5g を水70g に溶解させた溶液を添加混合し、これを風乾し、パルベライザーで粉砕して1.0%処理酸化亜鉛を得た。

[0224] [製造例6 : テアニン処理ハイドロキシアパタイト]

ハイドロキシアパタイト (FL-HAP : 太平化学産業株式会社製) 49.5g に、表面処理剤であるテアニン (太陽化学社製) 0.5g を水70g に溶解させた溶液を添加混合し、これを風乾し、パルベライザーで粉砕して1.0%処理ハイドロキシアパタイトを得た。

[0225] (製造方法)

- A. 成分1~27を均一に混合した。
- B. Aに、成分28~49を加え均一に混合した。
- C. Bに成分50~52の溶解物を添加し、乳化混合した。
- D. Cを脱泡し、油中水型下地化粧料を得た。

[0226] (評価方法)

1. 液中での粉体の再分散性評価

所定の方法にて調製した油中水型乳化化粧料を、ステンレスボールを入れたガラス瓶に充填し、50℃恒温槽内に静置し、1ヶ月後の微粒子金属酸化物またはハイドロキシアパタイトの沈降状態を、上下の振盪と目視で観察し、下記基準に従って、専門評価者20名が下記評価基準にしたがって4段階評価した。

5回振盪後に均一な分散状態となる	: 4
10回振盪後に均一な分散状態となる	: 3
20回振盪後に均一な分散状態となる	: 2
容器の底で固化しており振盪してもステンレスボールが動かない	: 1

<判定基準>

(判定) : (評点平均値)

◎	: 3.5点以上
○	: 3.0点以上3.5点未満
△	: 2.0点以上3.0点未満
×	: 1.0点未満。

[0227] 2. 高温多湿下での二次付着防止評価

所定の方法にて調整した油中水型乳化化粧料を、専門評価者20名が適量を手にとり、指で顔上に伸ばして使用し、室温33℃湿度60%と、室温25℃湿度90%の部屋でそれぞれ10時間過ごし、同環境下でティッシュオフを行った際の化粧膜の移り方を観察し、評価項目ごとに評価者各人が下記絶対評価にて5段階に評価し評点を付け、各サンプルのパネル全員の評点合計から、その平均値を算出し、判定した。なお、室温約25℃、湿度約60%程度の際、マスク内の条件が、N=5で、温度31~33℃湿度80~90%となったため、上記温・湿度設定により、擬似的にマスク内の条件とした。

[0228] <評価基準>

(評点) : (評価結果)

- 5点 : ティッシュへの化粧移りが非常に少ない
- 4点 : ティッシュへの化粧移りが少ない
- 3点 : 普通
- 2点 : ティッシュへの化粧移りが多い
- 1点 : ティッシュへの化粧移りが非常に多い

<判定基準>

(判定) : (評点平均値)

- ◎ : 4.0点以上
- : 3.0点以上4.0点未満
- × : 3.0点未満。

[0229] 3. 粘度

粘度は30℃において、B型回転粘度計、ローター2号、6rpm、1分間平均値測定によって測定した。

[0230] 4. 官能評価試験方法

前記油中水型乳化化粧料について専門評価者20名が適量を手にとり、指で顔上に伸ばして使用し、評価項目ごとに評価者各人が下記絶対評価にて5段階に評価し評点を付け、各サンプルのパネル全員の評点合計から、その平均値を算出し、下記判定基準により判定した。

[0231] (評価項目) : (評価基準)

毛穴カバー効果の持続 : 肌の毛穴が目立たない状態が維持されているかどうか

乾燥感の無さ : 塗布した肌が乾燥するなどの嫌な感覚がないかどうか

<評価基準>

(評点) : (評価結果)

- 5点 : 良好
- 4点 : やや良好
- 3点 : 普通

2点 : やや不良

1点 : 不良

<判定基準>

(判定) : (評点平均値)

◎ : 4.0点以上

○ : 3.0点以上4.0点未満

× : 3.0点未満

[0232]

[表1-1]

No.	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	
1	(A) シメチリン0.4%、水酸化Al(0.1%、酸素当量)2.9%、処理酸化チタン(平均粒子径15nm)※1	10.0																		
2	(A) シメチリン0.4%、水酸化Al(0.1%、酸素当量)2.9%、処理酸化チタン(平均粒子径25nm)※2		10.0																	
3	(A) シメチリン0.4%、水酸化Al(0.1%、酸素当量)2.9%、処理酸化チタン(平均粒子径25nm)※3			10.0																
4	(A) ハイドロキシアパタイト(平均粒子径175nm)※4				10.0															
5	(A) ハイドロキシアパタイト(平均粒子径12.6nm、酸化亜鉛20%、マイカが1.4%を含む粉体(平均粒子径12.5nm)※5					10.0														
6	(A) 酸化亜鉛処理酸化チタン(平均粒子径25nm)※6						10.0													
7	(A)、(B) ナニオン処理酸化チタン(平均粒子径20nm)(製造例4)							10.0												
8	(A)、(B) ナニオン処理ハイドロキシアパタイト(平均粒子径20μm)(製造例5)								10.0											
9	赤酸化鉄	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
10	黄色酸化鉄	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
11	黒酸化鉄	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
12	タルク	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
13	(アクリル-メタクリル)エチルヘキシル/メタクリル酸ジメチルコポリマー※7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
18	ジカプリン酸プロピレングリコール	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
19	ジメチルシロキサン(平均粒子径1.1nm)※9	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
22	(B) ナニオン※11	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
23	(B) セリン※12											0.25								
24	(B) トレオニン※13											0.25								
25	(B) グリシン※14											0.25								
26	(B) トリメチルグリシン※15											0.25								
27	アロマトリグリシン※16															0.25				
29	(D) ジメチルジメチルシロキサン(平均粒子径20μm)※18	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
40	β-CD-β-D-グルコース	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
43	(C) 製造例1の炭酸塩有機ケイ素化合物(平均粒子径20nm)※19	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
49	トリメチルヘキサミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
50	精製水	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩	炭酸塩
51	エタノール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
52	ハイドロキシアパタイト	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

※1 炭酸塩の粒径分布

※2 炭酸塩の粒径分布(室温23℃で測定)90%

※3 炭酸塩の粒径分布(室温25℃で測定)90%

※4 粒径(30℃、10000rpm)以下を、10000rpmを超え、5000rpmを越えるものを表記)

※5 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※6 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※7 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※8 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※9 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※10 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※11 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※12 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※13 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※14 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※15 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※16 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※17 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※18 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

※19 粒径(30℃、10000rpm)以下のものを表記)

- ※4 : FL-HAP (太平化学産業株式会社製)
- ※5 : MIYOSTAY Z20S-150 (三好化成社製)
- ※6 : MZ-500FT (テイカ社製)
- ※7 : KP-578 (信越化学工業社製)
- ※8 : サラコスHS-6C (日清オイリオグループ社製)
- ※9 : BELSIL DM 1 PLUS (旭化成ワッカーシリコーン社製)
- ※10 : シリコン KF-96A (6CS) (信越化学工業社製)
- ※11 : サンテアニン CG100 (太陽化学社製)
- ※12 : L-セリン (日本理化学薬品社製)
- ※13 : L-トレオニン (純正化学社製)
- ※14 : GLYCINE (THANACHEM社製)
- ※15 : アミノコート (旭化成ファインケム)
- ※16 : アミソフト LS-11
- ※17 : AEROJIL R976S (日本アエロジル社製)
- ※18 : ゴッドボールE-90C (鈴木油脂工業社製) 97%に (ジメチコン/ビニルジメチコン) クロスポリマー (KSG-15、信越化学工業社製) を20%処理し、揮発性油を蒸発させたもの。※19 : ゴッドボールE-90C (鈴木油脂工業社製)
- ※20 : CELLOBEADS D-30 (大東化成工業社製) にステアリン酸Mgを2%処理※21 : MX3000C (綜研化学社製)
- ※22 : KSP-102 (信越化学工業社製)
- ※23 : シリカマイクロビードN-1505 (日揮触媒化成社製)
- ※24 : CS-400 (根上工業社製)
- ※25 : KSP-101 (信越化学工業社製)
- ※26 : ケミスノーMR-5C (綜研化学社製)
- ※27 : KSP-100 (信越化学工業社製)
- ※28 : トスパール2000B* (モメンティブ社製)

※29：ゴッドボールE2-824C（鈴木油脂工業社製）

※30：MSP-N050（日興リカ社製）

以上の結果より、実施例1から48の油中水型乳化化粧品（下地日焼け止め料）は、「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高温条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。一方、成分（A）を含有しない比較例1は、二次付着防止効果、乾燥感のなさの点で、成分（B）を含有しない比較例2は、粉体の再分散性、二次付着防止効果、乾燥感のなさの点で、成分（C）の代わりに皮膜形成剤であるトリメチルシロキシケイ酸を含有した比較例3は、二次付着防止効果、毛穴カバー効果、乾燥感のなさの点で、成分（D）を配合しない比較例4は、粉体の再分散性、毛穴カバー効果の点で、著しく劣るものであった。

[0236] 実施例49：油中水型乳化シェーキングファンデーション

下記に示す組成及び製造方法で、油中水型シェーキングファンデーションを調製した。

（組成）	（質量％）
（1）イソドデカン	15.0
（2）ジメチルポリシロキサン（25℃動粘度 2cS）	10.0
（3）セチルPEG／PPG-10／1ジメチコン*31	1.2
（4）テアニン（成分（B））※11	0.3
（5）ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール	10.0
（6）パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	5.0
（7）2-（4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル） 安息香酸ヘキシルエステル	2.0
（8）製造例1の架橋型有機ケイ素樹脂の デカメチルシクロペンタシロキサン溶液（樹脂純分60％）（成分（C））	5.0
（9）ジメチルポリシロキサン3％処理酸化亜鉛（平均粒子径25nm）（	

成分 (A))

	9.0
(10) トリエトキシカプリリルシラン2%処理黒色酸化鉄	0.3
(11) トリエトキシカプリリルシラン2%処理黄色酸化鉄	1.8
(12) トリエトキシカプリリルシラン2%処理ベンガラ	0.6
(13) トリエトキシカプリリルシラン2%処理タルク	1.0
(14) 球状シリカ (平均粒子径30 μ m) ※19 (成分(D))	5.0
(15) 精製水	残量
(16) エタノール	5.0
(17) トリプロピレングリコール	10.0
(18) PEG/PPG/ポリブチレングリコール-8/5/3グリセリン	
*32	1.0
*31 ABIL EM-90 (Evonik社製)	
*32 WILBRIDE S-753D (日油社製)	

(製造方法)

A : 成分 (1) ~ (7) を 80℃ に加温して均一に混合溶解した。

B : 成分 (8) ~ (14) を A に添加し、ロールミルにて均一に混合分散した。

C : 成分 (15) ~ (18) を均一に混合した。

D : B に C を加え、ディスパーミキサーで 2000 rpm、室温で 5 分間乳化した。

E : D を容器に充填し、油中水型乳化シェーキングファンデーションを得た。

[0237] 以上のようにして得られた実施例 49 の油中水型乳化シェーキングファンデーションは、「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高湿条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例 49 の油中水型乳化シェーキングファンデーションの粘度は、30℃において、10,

000 mPa・s以下であった。

[0238] 実施例50：油中水型乳化BBクリーム

下記に示す組成及び製造方法で、油中水型乳化BBクリームを調製した。

(組成)	(%)
(1) イソドデカン	15.0
(2) ジメチルポリシロキサン (25℃動粘度 2cS)	10.0
(3) ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*40	0.8
(4) PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*41	0.4
(5) セスキイソステアリン酸ソルビタン	0.6
(6) ジエチルヘキササン酸ネオペンチルグリコール	10.0
(7) 2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル) 安息香酸ヘキシルエステル	2.0
(8) 球状セルロース粉末 (平均粒子径30μm) (成分(D)) *42	3.0
(9) 製造例4の架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液 (樹脂純分60%) (成分(C))	10.0
(10) ジメチルポリシロキサン3%処理ハイドロキシアパタイト (平均粒子径20nm) (成分(A))	9.0
(11) トリエトキシカプリリルシラン2%処理黒色酸化鉄	0.3
(12) トリエトキシカプリリルシラン2%処理黄色酸化鉄	1.8
(13) トリエトキシカプリリルシラン2%処理ベンガラ	0.6
(14) トリエトキシカプリリルシラン2%処理タルク	1.0
(15) ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	1.5
(16) ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト	0.6
(17) セリン※12 (成分(B))	0.5
(18) 精製水	残量
(19) エタノール	5.0

(20) ジプロピレングリコール 10.0

*40 : KF-6038 (信越化学工業株式会社製)

*41 : KF-6028 (信越化学工業株式会社製)

*42 : CELLOBEADS D-30 (大東化成工業社製)

(製造方法)

A : 成分(3) ~ (7) を80℃に加温して均一に混合溶解した。

B : 成分(10) ~ (16) をAに添加し、ロールミルにて均一に混合分散した。

C : 成分(17) ~ (20) を均一に混合した。

D : Bに成分(1)、(2)、(8)、(9)を加えて分散し、Cを加え、ディスパーミキサーで2000rpm、室温で5分間乳化した。E : Dを容器に充填し、油中水型乳化BBクリームを得た。

[0239] 以上のようにして得られた実施例50の油中水型乳化BBクリームは、「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高温条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例50の油中水型乳化BBクリームの粘度は、30℃において、20000mPa・sであった。

[0240] 実施例51 : 油中水型乳化日焼け止め料 (液状)

(組成) (%)

1. ジメチルポリシロキサン3%処理微粒子酸化チタン

(平均粒子径35nm) (成分(A)) 2.0

2. ジメチルポリシロキサン5%処理微粒子酸化亜鉛(平均粒子径25nm)

(成分(A)) ※3 10.0

3. (アクリレーツ/アクリル酸エチルヘキシル/メタクリル酸ジメチコン) コポリマー※7 2.0

4. ジメチルポリシロキサン(25℃動粘度1.1cS) ※9 15.0

5. ジメチルポリシロキサン(25℃動粘度6cS) ※10 10.0

6. イソドデカン 3.0

7. トリエチルヘキサノイン	2. 0
8. セリン※12 (成分 (B))	1. 0
9. 製造例2の架橋型有機ケイ素樹脂の デカメチルシクロペンタシロキサン溶液 (樹脂純分60%) (成分 (C))	5. 0
10. ジカプリン酸プロピレングリコール	4. 0
11. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	7. 0
12. ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	2. 5
13. ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	1. 5
14. (アクリル酸アルキル/酢酸ビニル)コポリマー 非水溶媒ディスパーション*50	3. 3
15. ポリ乳酸 (平均粒子18.5 μm) *51 (成分 (D))	1. 0
16. ジメチルポリシロキサン3%処理球状シリカ (平均粒子30 μm) (成分 (D)) *52	0. 5
17. フェノキシエタノール	0. 1
18. ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*40	3. 0
19. PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*41	1. 0
20. 1,3-ブチレングリコール	3. 0
21. エタノール	5. 0
22. ポリクオタニウム-104	0. 5
23. シロキクラゲエキス	0. 1
24. グリセリン	1. 0
25. 精製水	残量

*50 : ニッセツ U-3712A (日本カーバイド工業社製)

*51 : LUSMAPOL (登録商標) AL120R (LX Hausys社製)

*52：球状シリカ（※19）48.5gに、表面処理剤であるジメチルポリシロキサン（信越化学工業社製KF-9610CS）1.5gとイソプロパノール100gを添加混合し、これを減圧乾燥し、ジメチルポリシロキサン3%処理球状シリカを得た。

（製造方法）

A：成分（1）～（9）をロールミルにて均一に混合分散した。

B：Aと成分（10）～（19）をホモキサーにて混合分散した。

C：成分20～25を均一に混合溶解した。

D：BにCを加え乳化し、日焼け止め料を得た。

[0241] 以上のようにして得られた実施例51の日焼け止め料は「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高温条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例51の日焼け止め料の粘度は、30℃において、10,000mPa・s以下であった。

[0242] 実施例52：油中水型乳化日焼け止め料（液状）

（組成）	（%）
1. パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	5.0
2. テアニン※11（成分（B））	2.0
3. ジメチルポリシロキサン（25℃動粘度 2cS）	5.0
4. イソドデカン	10.0
5. 製造例4の架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液（樹脂純分60%）	
（成分（C））	3.0
6. PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*41	2.0
7. PEG-9ジメチコン	2.5
8. ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	1.0
9. ジメチルポリシロキサン処理微粒子酸化亜鉛（平均粒子径25nm）	
（成分（A））	5.0

10. ジメチルポリシロキサン処理微粒子酸化チタン(平均粒子径35nm)	
(成分(A))	5.0
11. ステアラルコニウムヘクトライト	0.5
12. ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	0.5
13. ジメチルポリシロキサン5%処理シリカ(平均粒子径12±3μm)	
(成分(D))*61	2.0
14. オクテニルコハク酸トウモロコシデンブンA1(平均粒子径15μm)	
(成分(D))*59	1.0
15. マイカ	5.0
16. 精製水	残量
17. エタノール	5.0
18. グリセリン	1.0
19. ポリアクリルアミド混合物 *60	0.5
20. 香料	適量

*59: DRY-FLO PURE (ヌーリオン・ジャパン株式会社製)

*60: セピゲル501 (SEPPIC社製)

*61: 球状シリカ(日揮触媒化成社製シリカマイクロビードP-1505) 95gに、表面処理剤であるジメチルポリシロキサン(信越化学工業社製KF-96 100CS) 5gとイソプロパノール50gを添加混合し、これを減圧乾燥し、ジメチルポリシロキサン5%処理球状シリカを得た。

(製造方法)

A: 成分(1)~(12)をロールミルにて均一に混合分散した。

B: Aと成分(13)~(15)をホモキサーにて均一分散混合した。

C: 成分(16)~(20)を均一に混合した。

D: BとCを乳化し、容器に充填して日焼け止め化粧料を得た。

[0243] 以上のようにして得られた実施例52の日焼け止め料は「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高湿条件での二次付着防止

効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例52の日焼け止め料の粘度は、30℃において、10,000 mPa・s以下であった。

[0244] 実施例53：エアゾール型ファンデーション

(組成)	(%)
1. 微粒子酸化チタン(平均粒子径35 nm) (成分(A))	3.0
2. 微粒子酸化亜鉛(平均粒子径25 nm) (成分(A))	6.0
3. 疎水化処理酸化チタン(平均粒子径0.25 μm)	10.0
4. 酸化鉄	3.0
5. (アクリレーツ/アクリル酸エチルヘキシル/メタクリル酸ジメチコン)	
コポリマー※7	2.0
6. ジメチルポリシロキサン(25℃動粘度 10 cS)	10.0
7. ジメチルポリシロキサン(25℃動粘度 2 cS)	3.0
8. ポリグリセリル-3ポリジメチルシロキシエチルジメチコン	1.0
9. 製造例1の架橋型有機ケイ素樹脂のデカメチルシクロペンタシロキサン溶液	
(樹脂純分60%) (成分(C))	5.0
10. パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	7.0
11. ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル	2.5
12. ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	1.5
13. テアニン※11 (成分(B))	0.5
14. トレオニン※13 (成分(B))	1.0
15. メタクリル酸メチルクロスポリマー(平均粒子径30 μm) ※21	
(成分(D))	1.0
16. トリフルオロプロピルジメチルトリメチルシロキシケイ酸	5.0
17. (ジメチコン/ビニルジメチコン) クロスポリマー※27 (成分(D))	

))

	2. 0
18. トリプロピレングリコール	3. 0
19. 精製水	残量
(製造方法)	

A. 成分 (1) ~ (6) をローラーミルにて均一に混合分散した。

B : A と成分 (7) ~ (17) をホモキサーにて混合し、均一に分散させた。

C : 成分 (18)、(19) を混合し、B に添加し、ホモキサーを用いて常温で乳化し、原液を得た。

D : C で得られた原液 9 g をアルミ製耐圧容器に充填した後バルブを固着し、バルブを通じて LPGO. 15 を 10 g およびジメチルエーテルを、2 g を耐圧容器に充填し、エアゾール型ファンデーションを得た。

[0245] 以上のようにして得られた実施例 53 のエアゾール型ファンデーションは「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高温条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例 53 のエアゾール型ファンデーションの原液の粘度は、30℃において、10,000 mPa・s 以下であった。

[0246] 実施例 54 : 油中水型乳化 BB クリーム

下記に示す組成及び製造方法で、油中水型乳化 BB クリームを調製した。

(組成)	(%)
(1) イソドデカン	15. 0
(2) ジメチルポリシロキサン (25℃動粘度 2 cS)	10. 0
(3) ラウリル PEG-9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*40	0. 8
(4) PEG-9 ポリジメチルシロキシエチルジメチコン*41	0. 4
(5) セスキイソステアリン酸ソルピタン	0. 6

(6) ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール	10.0
(7) 2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル) 安息香酸ヘキシルエステル	2.0
(8) 球状セルロース粉末(平均粒子径30 μ m)(成分(D))*42	3.0
(9) 製造例4の架橋型有機ケイ素樹脂のイソドデカン溶液 (樹脂純分60%)(成分(C))	10.0
(10) ジメチルポリシロキサン10%トリエトキシカプリルシラン 3%処理酸化亜鉛(平均粒子径25nm)*62(成分(A))	9.0
(11) ジメチルポリシロキサン2%処理黒色酸化鉄	0.3
(12) ジメチルポリシロキサン2%処理黄色酸化鉄	1.8
(13) ジメチルポリシロキサン2%処理ベンガラ	0.6
(14) ジメチルポリシロキサン2%処理タルク	1.0
(15) ジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライト	1.5
(16) ベンジルジメチルステアリルアンモニウムヘクトライト	0.6
(17) セリン※12(成分(B))	0.5
(18) 精製水	残量
(19) エタノール	5.0
(20) ジプロピレングリコール	10.0

*62: SALT-MZ-500(13%)(三好化成社製)

(製造方法)

A: 成分(3)~(7)を80℃に加熱して均一に混合溶解した。

B: 成分(10)~(16)をAに添加し、ロールミルにて均一に混合分散した。

C: 成分(17)~(20)を均一に混合した。

D: Bに成分(1)、(2)、(8)、(9)を加えて分散し、Cを加え、ディスパーミキサーで2000rpm、室温で5分間乳化した。

E: Dを容器に充填し、油中水型乳化BBクリームを得た。

[0247] 以上のようにして得られた実施例54の油中水型乳化BBクリームは、「液中での粉体の再分散性」「高温条件での二次付着防止効果」「高湿条件での二次付着防止効果」「毛穴カバー効果の持続」「乾燥感の無さ」のすべてにおいて優れているものであった。なお、実施例54の油中水型乳化BBクリームの粘度は、30℃において、23000 mPa・sであった。

[0248] 本出願は、2022年12月5日出願された日本特許出願番号2022-194315号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

[請求項1]

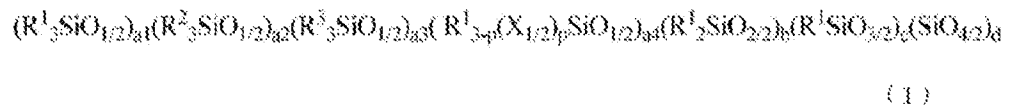
次の成分 (A) ~ (D) :

(A) 微粒子金属酸化物、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種

(B) アミノ酸およびアミノ酸塩からなる群から選択される少なくとも1種

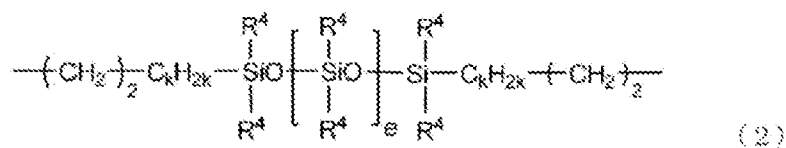
(C) 下記平均組成式 (1) で表される架橋型有機ケイ素樹脂

[化1]



[式中、R¹は、互いに独立に、炭素数1~30の、脂肪族不飽和結合を有しない、置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²は、互いに独立に、ポリオキシアルキレン含有基、ポリグリセリン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R²₃SiO_{1/2}単位にある少なくとも1のR²はポリオキシアルキレン含有基又はポリグリセリン含有基であり、R³は、互いに独立に、オルガノポリシロキサン含有基、又はR¹の選択枝から選ばれる基であり、各R³₃SiO_{1/2}単位にある少なくとも1のR³はオルガノポリシロキサン含有基であり、Xは、下記一般式(2)で表される2価の基であり、この際、(R¹_{3-p}(X_{1/2})_pSiO_{1/2})は複数の異なる構造単位であってもよく、任意的にR²、R³、及びXの一部は水酸基であってもよく、

[化2]



(式中、R⁴は、互いに独立に、置換又は非置換の、炭素数1~3

0の脂肪族不飽和結合を有しない1価炭化水素基であり、 e は $0 \leq e \leq 500$ 、 k は $0 \leq k \leq 5$ の整数である)

a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 b 、 c 、及び d は、 $0 < a_1 \leq 400$ 、 $0 \leq a_2 \leq 200$ 、 $0 \leq a_3 \leq 400$ 、 $0 < a_4 \leq 10$ 、 $0 \leq b \leq 320$ 、 $0 \leq c \leq 320$ 、 $0 < d \leq 1,000$ 、 $0.5 \leq (a_1 + a_2 + a_3 + a_4) / d \leq 1.5$ を満たす数であり、 p は1である]

(D) 平均粒子径5～50 μ mの球状粉体

を含有し、

前記成分(A)の化粧品中の含有量が3質量%以上である、油中水型乳化化粧品。

[請求項2] 前記成分(A)が、酸化亜鉛、ハイドロキシアパタイトならびに金属酸化物およびハイドロキシアパタイトを含む複合粉体からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項3] 前記成分(B)が、水酸基を有するアミノ酸(塩)およびアミド結合を有するアミノ酸(塩)からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1または2に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項4] 前記成分(C)の重量平均分子量が1,000～1,000,000である、請求項1または2に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項5] 前記成分(D)がシリコーン系樹脂粉体、ウレタン、ナイロン、酢酸セルロース、セルロース、デンプン、ポリ乳酸、アクリル系樹脂粉体及びシリカからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1または2に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項6] 前記成分(B)の化粧品中の含有量が、0.1～1質量%である、請求項1または2に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項7] 前記成分(C)の化粧品中の含有量が、0.1～20質量%である、請求項1または2に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項8] 前記成分(D)の化粧品中の含有量が、0.1～20質量%である

、請求項 1 または 2 に記載の油中水型乳化化粧品。

[請求項9] 粘度が、30℃において、10,000 mPa・s 以下である、請求項 1 または 2 に記載の油中水型乳化化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>A61K 8/24(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/27(2006.01)i; A61K 8/29(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61K 8/85(2006.01)i; A61K 8/87(2006.01)i; A61K 8/88(2006.01)i; A61K 8/89I(2006.01)i; A61Q 1/00(2006.01)i; A61Q 1/04(2006.01)i; A61Q 1/06(2006.01)i; A61Q 1/10(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61Q 19/10(2006.01)i</p> <p>FI: A61K8/24; A61K8/29; A61K8/27; A61K8/44; A61K8/89I; A61K8/87; A61K8/88; A61K8/73; A61K8/85; A61K8/81; A61K8/25; A61Q1/00; A61Q1/06; A61Q1/04; A61Q19/00; A61Q17/04; A61Q19/10; A61Q1/10; A61K8/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
A61K8/24; A61K8/06; A61K8/25; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/44; A61K8/73; A61K8/81; A61K8/85; A61K8/87; A61K8/88; A61K8/89I; A61Q1/00; A61Q1/04; A61Q1/06; A61Q1/10; A61Q17/04; A61Q19/00; A61Q19/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-75870 A (KOSE CORP) 21 May 2020 (2020-05-21) claims, paragraphs [0005]-[0010], [0022], [0039], [0044], [0050]	1-9
Y	JP 2020-7486 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, paragraph [0010]	1-9
Y	JP 2015-117236 A (KOSE CORP) 25 June 2015 (2015-06-25) claim 1, paragraphs [0008]-[0009]	1-9
A	WO 2015/072540 A1 (KOSE CORP) 21 May 2015 (2015-05-21) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 February 2024		20 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/042558

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-75870	A	21 May 2020	(Family: none)	
JP	2020-7486	A	16 January 2020	US 2021/0277187 A1 claims, paragraph [0022] WO 2020/013192 A1 EP 3822303 A1	
JP	2015-117236	A	25 June 2015	(Family: none)	
WO	2015/072540	A1	21 May 2015	US 2016/0271032 A1 entire text	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>A61K 8/24(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/27(2006.01)i; A61K 8/29(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61K 8/85(2006.01)i; A61K 8/87(2006.01)i; A61K 8/88(2006.01)i; A61K 8/891(2006.01)i; A61Q 1/00(2006.01)i; A61Q 1/04(2006.01)i; A61Q 1/06(2006.01)i; A61Q 1/10(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; A61Q 19/10(2006.01)i FI: A61K8/24; A61K8/29; A61K8/27; A61K8/44; A61K8/891; A61K8/87; A61K8/88; A61K8/73; A61K8/85; A61K8/81; A61K8/25; A61Q1/00; A61Q1/06; A61Q1/04; A61Q19/00; A61Q17/04; A61Q19/10; A61Q1/10; A61K8/06</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>A61K8/24; A61K8/06; A61K8/25; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/44; A61K8/73; A61K8/81; A61K8/85; A61K8/87; A61K8/88; A61K8/891; A61Q1/00; A61Q1/04; A61Q1/06; A61Q1/10; A61Q17/04; A61Q19/00; A61Q19/10</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-75870 A (株式会社コーセイ) 21.05.2020 (2020-05-21) 特許請求の範囲, [0005]-[0010], [0022], [0039], [0044], [0050]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-7486 A (信越化学工業株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 特許請求の範囲, [0010]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-117236 A (株式会社コーセイ) 25.06.2015 (2015-06-25) 請求項1, [0008]-[0009]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/072540 A1 (株式会社コーセイ) 21.05.2015 (2015-05-21) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリ “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリ*	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 2020-75870 A (株式会社コーセイ) 21.05.2020 (2020-05-21) 特許請求の範囲, [0005]-[0010], [0022], [0039], [0044], [0050]	1-9	Y	JP 2020-7486 A (信越化学工業株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 特許請求の範囲, [0010]	1-9	Y	JP 2015-117236 A (株式会社コーセイ) 25.06.2015 (2015-06-25) 請求項1, [0008]-[0009]	1-9	A	WO 2015/072540 A1 (株式会社コーセイ) 21.05.2015 (2015-05-21) 全文	1-9
引用文献の カテゴリ*	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 2020-75870 A (株式会社コーセイ) 21.05.2020 (2020-05-21) 特許請求の範囲, [0005]-[0010], [0022], [0039], [0044], [0050]	1-9															
Y	JP 2020-7486 A (信越化学工業株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 特許請求の範囲, [0010]	1-9															
Y	JP 2015-117236 A (株式会社コーセイ) 25.06.2015 (2015-06-25) 請求項1, [0008]-[0009]	1-9															
A	WO 2015/072540 A1 (株式会社コーセイ) 21.05.2015 (2015-05-21) 全文	1-9															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.02.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.02.2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>駒木 亮一 4D 5807</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>																

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/JP2023/042558

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-75870	A	21.05.2020	(ファミリーなし)	
JP	2020-7486	A	16.01.2020	US 2021/0277187 A1	
				特許請求の範囲, [0022]	
				WO 2020/013192 A1	
				EP 3822303 A1	
JP	2015-117236	A	25.06.2015	(ファミリーなし)	
WO	2015/072540	A1	21.05.2015	US 2016/0271032 A1	
				全文	