

(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
2014年11月20日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/185315 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/27 (2006.01) *A61K 8/31* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61Q 1/02* (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062280
- (22) 国際出願日: 2014年5月7日(07.05.2014)
- (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 2013-103486 2013年5月15日(15.05.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青木 美菜子(AOKI, Minako); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 阪口 博之(SAKAGUCHI, Hiroyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号

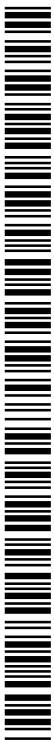
H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/185315 A1

(54) Title: OIL-IN-WATER COSMETIC

(54) 発明の名称: 水中油型化粧料

(57) Abstract: An oil-in-water cosmetic containing: a surface-treatment powder containing at least one type selected from a group consisting of titanium oxide and zinc oxide, and having 4-tert-butyl-4-methoxybenzoyl methane on the surface thereof; at least one type of carotinoid; and at least one type of copolymer containing an acryloyldimethyltaurine salt as a copolymerization component.

(57) 要約: 酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体と、少なくとも1種のカロテノイドと、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む少なくとも1種の共重合体と、を含む水中油型化粧料。

明 細 書

発明の名称：水中油型化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型化粧品に関する。

背景技術

[0002] 従来、化粧品に紫外線防止効果を付与するために種々の有機系紫外線吸収剤が用いられており、特に、無機粉体に、有機化合物である紫外線吸収剤を複合化した紫外線遮蔽粉体が知られている。

例えば、国際公開第2010/098249号パンフレットには、基材となる粉体表面に、紫外線吸収能を有する有機化合物をコーティングしてなる複合粉体が開示されている。国際公開第2010/098249号パンフレットには、この複合粉体は、紫外線吸収能を有する有機化合物と紫外線散乱能を有する無機系顔料とを複合させたものであり、化粧品への配合が安定的に可能な粉末であって、高い紫外線吸収効果を維持し、分散性の良好な有機系紫外線吸収剤であると記載されている。このような複合粉体として、国際公開第2010/098249号パンフレットには、微粒子酸化チタンの表面にブチルメトキシジベンゾイルメタンをコーティングした複合粉体が開示されている。

[0003] 一方、種々の機能を発揮し得る天然由来成分としてカロテノイドを含有する化粧品が数多く知られている。カロテノイドは、光等により分解しやすいという性質を有するために、カロテノイドを安定的に化粧品に含有させることが求められている。

例えば、特開2012-211114号公報には、ジメチルポリシロキサン処理酸化チタン等の疎水化処理無機粉体と、特定のシリコーン系界面活性剤と、シリコーン油と、トリグリセライドと、アスタキサンチンとを配合した油中水型乳化化粧品が開示されている。この油中水型乳化化粧品は、粉体を配合した際にも伸び広がりがよく、粉体成分との共存下でもアスタキサン

チンの経時での安定性に優れるものであると記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ブチルメトキシベンゾイルメタンを表面に有する粉体を乳化物に配合すると、塗布時のみずみずしさ、塗布後のべたつき等の使用感が損なわれることがある。また、ブチルメトキシベンゾイルメタンを表面に有する粉体の存在下におけるカロテノイドの経時安定性についても、改善の余地がある。このため、優れた使用感を有し、良好な紫外線遮蔽能と良好なカロテノイドの経時安定性の両立に対する要求が高まっている。

本発明は、良好な紫外線遮蔽効果と、カロテノイドの優れた経時安定性と、良好な使用感を備える水中油型化粧料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は以下のとおりである。

[1] 酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体と、少なくとも1種のカロテノイドと、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む少なくとも1種の共重合体と、を含む水中油型化粧料。

[2] 更に、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む[1]に記載の水中油型化粧料。

[3] 更に、少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む[1]に記載の水中油型化粧料。

[4] アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む少なくとも1種の共重合体が、アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ビニルピロリドン コポリマー、アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー及びアクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ベヘネスー25 クロスポリマーからなる群より選択される少なく

とも1種である〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の水中油型化粧品。

〔5〕 表面処理粉体が油相に含まれる〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の水中油型化粧品。

〔6〕 更に、少なくとも1種の親油性増粘剤を含み、少なくとも1種の親油性増粘剤が、表面処理粉体を含む油相に含まれる〔5〕に記載の水中油型化粧品。

〔7〕 少なくとも1種の親油性増粘剤が、ナイロン-12、ジメチコン/ビニルジメチコン クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン、ビニルジメチコン/メチコンシルセスキオキサン クロスポリマー及びアクリル酸アルキル/ジメチコン コポリマーからなる群より選択される少なくとも1種である〔6〕に記載の水中油型化粧品。

〔8〕 親油性増粘剤の総含有量が、0.01質量%～9質量%である〔6〕又は〔7〕に記載の水中油型化粧品。

〔9〕 表面処理粉体が水相に含まれる〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の水中油型化粧品。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、良好な紫外線遮蔽効果と、カロテノイドの優れた経時安定性と、良好な使用感を備える水中油型化粧品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の水中油型化粧品は、(a) 酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体と、(b) 少なくとも1種のカロテノイドと、(c) アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む少なくとも1種の共重合体と、を含む。

[0008] 本発明の水中油型化粧品では、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する所定の表面処理粉体と、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体とを組み合わせることで、良好な紫外線遮蔽効果と、カロテノイドの優れた経時安定性と、良好な使用

感とが得られる。

即ち、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する特定の表面処理粉体は、良好な紫外線遮蔽能を有する表面処理粉体であると共に、カロテノイドの経時安定性向上に寄与することが見いだされた。また、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体を水中油型化粧品に配合することによって、この特定の表面処理粉体の分散性が高まり、これに伴って、水中油型化粧料の使用感が高まり、加えて、カロテノイドの経時安定性が更に高まると推測される。ただし、本発明は特定の理論に拘束されない。

[0009] 一般に、粉体の表面は、ヒドロゲンジメチコン等のシリコーン処理又はシリカ処理が施されている。それに対して本発明の表面処理粉体は、炭化水素基を有する4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有している。また、本発明で用いるアクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体も、炭化水素基を有する成分である。このことから、本発明では、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体が、表面処理粉体の表面に存在する4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンと相互作用することによって、水中油型化粧品中で、偏りなく分散して存在していると推測される。その結果、本発明の水中油型化粧品では、表面処理粉体の凝集が抑えられ、良好な使用感を付与することができると考えられる。ただし、本発明は特定の理論に拘束されない。

[0010] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の効果が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において「油相成分」とは、水中油型化粧品を調製する際に、油剤と組み合わせることで油相組成物を調製することができる成分であって、水中油型化粧品の油滴中に分散又は溶解して存在し得る成分を意味する。

本明細書において「水相成分」とは、水中油型化粧品を調製する際に、水等の水性媒体と組み合わせることで水相組成物を調製することができる成分であって、水中油型化粧品の水相に分散又は溶解して存在し得る成分（油滴は含まれない）を意味する。

以下、本発明について説明する。

[0011] 本発明の水中油型化粧品は、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体と、少なくとも1種のカロテノイドと、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む少なくとも1種の共重合体と、を含み、必要に応じて他の成分を含む。

[0012] (a) 表面処理粉体

本発明における表面処理粉体は、酸化チタン (TiO_2) 及び酸化亜鉛 (ZnO) からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体（以下、単に「表面処理粉体」と称する場合がある。）である。表面処理粉体は、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを含むので、良好な紫外線遮蔽能を有する。

[0013] 表面処理粉体は、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンと紫外線遮蔽波長領域が異なることによる紫外線防護効果の観点から、表面処理粉体は、酸化チタンであることが好ましい。本明細書においては、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を総称して「無機粉体」を称する場合がある。

酸化チタンの結晶型は、アナターズ、ルチル、ブルカイト等の何れでもよい。酸化チタンの結晶型は、ルチル型であることが好ましい。酸化チタンの

結晶型がルチル型である場合には、紫外線をより有効に遮蔽できるため好ましい。

酸化亜鉛としては、ウルツ鉱型結晶構造を有するものであることが好ましい。

無機粉体は、化粧品に対して一般に使用されるものであれば、球状、板状、針状等の形状、煙霧状、微粒子、顔料級等の粒子径、多孔質、無孔質等の粒子構造などにより、特に限定されず用いることができる。

[0014] 無機粉体の平均一次粒子径は、紫外線遮蔽能の観点から、200nm以下であることが好ましい。無機粉体の平均一次粒子径は、化粧料の透明性及び使用感の観点から、1nm～90nmであることが好ましく、5nm～50nmであることがより好ましい。無機粉体の平均一次粒子径は、無機粉体を分散後、透過型電子顕微鏡で1000個以上撮影し、撮影された個々の粒子を画像解析式粒度分布測定装置で画像処理を行い、円相当径を測定した平均値とする。市販品を用いる場合には、無機粉体の平均一次粒子径は、市販品における平均一次粒子径をそのまま適用することができる。

[0015] 無機粉体としては、例えば、無機粉体の表面活性を抑えるために、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム等の無機物で表面処理されたもの、ステアリン酸等の有機物で表面処理されたものなども使用することができる。無機粉体としては、無機物で表面処理された無機粉体又は有機物で表面処理された無機粉体に、更に、シリコーン処理、脂肪酸処理、金属石鹼処理、フッ素処理等の疎水化処理又はポリアクリル酸処理等の親水化処理を行って得られるものも使用することができる。

[0016] 表面処理粉体は、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する。表面処理粉体は、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを最表面の全体に有していることが好ましい。ただし、表面処理粉体の最表面には、本発明の効果を損なわない範囲で、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを有していない部分があってもよい。表面処理粉体の表面（無機粉体が更に無機物又は有機物で表面処理されている場合には

、表面に配置されている無機物又は有機物) と、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンとの結合様式は、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンと無機粉体とが一体的に挙動するものであれば特に制限はない。結合様式は、共有結合等の化学結合であってもよく、吸着等の非化学結合であってもよい。

なお、表面処理粉体の表面に4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンが存在することは、表面処理粉体にエタノールを加えて攪拌し、上澄み液の355nm波長における吸光度を、分光光度計を用いて測定することにより確認することができる。

[0017] 表面処理粉体の平均粒子径は、1 μ m未満であることが好ましい。表面処理粉体の平均粒子径が1 μ m未満であれば、表面処理粉体自体による化粧料の着色が抑えられ、所謂白浮きも生じない傾向があると考えられる。表面処理粉体の平均粒子径は、紫外線遮蔽能及び使用感の観点から、1nm~500nmであることがより好ましく、3nm~100nmであることが更に好ましい。

表面処理粉体の平均粒子径は、前述の平均一次粒子径と同様の方法により測定することができる。

[0018] 表面処理粉体としては、例えば、国際公開第2010/098249号パンフレット等を開示されたものを挙げるができる。表面処理粉体としては、市販品として入手可能な、HXMT-100ZA(テイカ社製)、HXMT-10EXA(テイカ社製)、HXL T-02(テイカ社製)等を用いることができる。

[0019] 本発明の水中油型化粧料における、表面処理粉体の含有量は、特に限定されるものではなく、0.1質量%~30質量%が好ましい。表面処理粉体をこの範囲内の含有量で用いると、塗布時の伸び広がり等の使用感、水中油型化粧料の経時安定性及びカロテノイドの経時安定性がより良好な水中油型化粧料を得ることができる。

表面処理粉体の含有量は、使用感及びカロテノイドの経時安定性の観点か

ら、1質量%~20質量%であることがより好ましく、3質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0020] 表面処理粉体の含有量は、カロテノイドの経時安定性の観点から、質量基準でカロテノイドの含有量の1倍~400000倍であることが好ましく、10倍~40000倍であることがより好ましく、100倍~4000倍であることが更に好ましい。表面処理粉体の含有量が、質量基準でカロテノイドの含有量の400000倍以下であれば、カロテノイドの経時安定性をより向上させる傾向がある。

[0021] 表面処理粉体は、水中油型化粧料の油相又は水相に含まれる。化粧料の使用感の観点から、表面処理粉体は、油相に含まれていることが好ましい。

表面処理粉体が油相に含まれるとは、表面処理粉体が水中油型化粧料の油滴中に分散して存在することを意味する。表面処理粉体が水相に含まれるとは、表面処理粉体が水中油型化粧料の水相に分散していることを意味する。

[0022] 水中油型化粧料が表面処理粉体を油相に含む場合、例えば、シリコン油等の揮発性油分を分散媒として用いて、表面処理粉体を含むスラリーを調製し、スラリーの形態で他の成分と配合してもよい。

スラリーにおける表面処理粉体の含有量は、特に制限されないが、一般に、スラリーの全質量の10質量%~80質量%とすることが好ましく、20質量%~60質量%とすることがより好ましい。スラリーにおける表面処理粉体の含有量が、スラリーの全質量の10質量%以上であれば、水中油型化粧料に表面処理粉体をより安定に配合することができるため好ましい。スラリーにおける表面処理粉体の含有量が、スラリーの全質量の20質量%~60質量%であれば、水中油型化粧料に表面処理粉体を更に安定に配合することができるため好ましい。

[0023] (b) カロテノイド

本発明の水中油型化粧料は、少なくとも1種のカロテノイドを含有する。カロテノイドは、黄色から赤のテルペノイド類の色素であり、植物類、藻類、及びバクテリアに由来するカロテノイドを、その例として挙げることで

きる。カロテノイドは、天然由来のカロテノイドに限定されず、常法に従って得られるカロテノイドであれば、いずれのカロテノイドであってもよい。

[0024] 本発明におけるカロテノイドとしては、具体的には、リコピン、 α -カロテン、 β -カロテン、 γ -カロテン、 δ -カロテン、アクチニオエリスロール、ビキシシ、カンタキサンチン、カプソルビン、 β -8'-アポ-カロテナール（アポカロテナール）、 β -12'-アポ-カロテナール、キサントフィル類（例えば、アスタキサンチン、フコキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、カプサンチン、 β -クリプトキサンチン、ビオラキサンチン、ビオレトリン等）、及びこれらのヒドロキシル誘導体又はカルボキシル誘導体が挙げられる。カロテノイドは、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用してもよい。なかでも、アスタキサンチン及びリコピンが好ましく、特に、酸化防止効果、抗炎症効果、皮膚老化防止効果、及び美白効果が認められているアスタキサンチンが好ましい。

[0025] 水中油型化粧品におけるカロテノイドの総含有量としては、カロテノイドの有する機能の効率よい発現と、肌なじみよく、白浮きを防ぐ効果をより効率よく得られるという観点から、0.000001質量%～1質量%が好ましく、0.00001質量%～0.1質量%がより好ましく、0.0001質量%～0.05質量%が更に好ましい。

[0026] (c) アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む共重合体
本発明の水中油型化粧品は、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む少なくとも1種の共重合体を含む。アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む少なくとも1種の共重合体は、表面処理粉体の分散性を向上させて、水中油型化粧品の使用感を高めると共に、表面処理粉体によるカロテノイドの経時安定性向上効果をより高める。

[0027] 共重成分としてのアクリロイルジメチルタウリン塩としては、アクリロイルジメチルタウリンの無機塩又は有機塩が挙げられる。無機塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。有機塩としては

、モノアルキルアンモニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を挙げることができる。アミンのアルキル置換基としては、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～10のヒドロキシアルキル基等を挙げることができる。

[0028] アクリロイルジメチルタウリン塩と共に共重合体を構成しうる他の共重合成分としては、N-ビニルピロリドン (VP) ; アクリル酸及びメタクリル酸の無機塩、例えば、ナトリウム塩及びアンモニウム塩 ; ポリオキシエチレンベヘニルエーテルのメタクリル酸エステル、例えば、ベヘネス-5、ベヘネス-10、ベヘネス-15又はベヘネス-25とのエステル等が挙げられる。

[0029] アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体としては、化粧料の耐塩性の観点から、アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/ビニルピロリドン コポリマー、アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー及びアクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/メタクリル酸ベヘネス-25 クロスポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0030] 水中油型化粧料における、アクリロイルジメチルタウリン酸塩を共重合成分として含む共重合体の総含有量は、カロテノイドの経時安定性及び使用感の観点から、重合体量 (純分) として、化粧料の全質量に対して0.01質量%～8質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%であることがより好ましく、0.1質量%～3質量%であることが更に好ましい。アクリロイルジメチルタウリン酸塩を共重合成分として含む共重合体の総含有量が、この範囲内であれば、カロテノイドの経時安定性、及び肌への塗布時の伸びがよく、塗布後にはみずみずしく、肌なじみに優れる傾向となる。

[0031] (d) ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種の化合物

本発明の水中油型化粧料は、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種の化合物 (

以下、総称して「分散剤成分」と称することがある。)を含有することが好ましい。水中油型化粧料が分散剤成分を含有することによって、水中油型化粧料における表面処理粉体の分散性が更に向上する。分散剤成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の水中油型化粧料は、分散性の向上の観点から、分散剤成分として、ソルビタン脂肪酸エステルを含有することが好ましい。

[0032] (ソルビタン脂肪酸エステル)

ソルビタン脂肪酸エステルとしては、脂肪酸の炭素数が8以上のソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、12以上のソルビタン脂肪酸エステルがより好ましい。

ソルビタン脂肪酸エステルとしては、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノ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、セスキカプリル酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、セスキイソステアリン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、トリ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、テトラ-2-エチルヘキサン酸ジグリセロールソルビタン、ペンタ-2-エチルヘキサン酸ジグリセロールソルビタン、ヤシ脂肪酸ソルビタン等を挙げることができる。本発明においては、これらのソルビタン脂肪酸エステルを、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、カロテノイドの経時安定性及び使用感の観点から、モノ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、セスキオレイン酸ソルビタン、及びセスキイソステアリン酸ソルビタンからなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

[0033] ソルビタン脂肪酸エステルの総含有量は、表面処理粉体の分散性及び使用感の観点から、化粧料全質量の0.01質量%~20質量%とすることが好ましく、0.01質量%~15質量%とすることがより好ましく、0.05質量%~10質量%であることが更に好ましく、0.1質量%~5質量%で

あることが更により好ましい。ソルビタン脂肪酸エステルの総含有量が、化粧品全質量の0.01質量%以上であれば、表面処理粉体の分散性が高まり、水中油型化粧料の経時安定性を更に向上させる傾向があり、20質量%以下であれば、水中油型化粧料の乳化分散性を更に向上させる傾向がある。

[0034] ソルビタン脂肪酸エステルの総含有量は、表面処理粉体の総含有量に対して質量基準で0.0001倍～150倍であることが好ましく、0.0005倍～50倍であることがより好ましく、0.001倍～5倍であることが更に好ましく、0.001倍～1倍であることが更により好ましく、0.001倍～0.5倍であることが特に好ましい。ソルビタン脂肪酸エステルの総含有量が、表面処理粉体の総含有量に対して質量基準で0.0001倍以上であれば、表面処理粉体の分散性が更に高まり、カロテノイドの経時安定性を更に向上させる傾向があり、150倍以下であれば、表面処理粉体の分散性を更に向上させる傾向がある。

[0035] (グリセリン脂肪酸エステル)

グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンと総炭素数8～20の直鎖又は分岐を有する脂肪酸とのエステルを挙げることができる。グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンと総炭素数10～総炭素数18の直鎖又は分岐を有する脂肪酸とのエステルであることがより好ましい。水中油型化粧料の経時安定性及び使用感の観点から、グリセリンと共にグリセリン脂肪酸エステルを構成し得る脂肪酸としては、直鎖状の不飽和脂肪酸、分岐鎖状の飽和脂肪酸及び分岐鎖状の不飽和脂肪酸からなる群より選択される脂肪酸が更に好ましい。

[0036] グリセリンと共にグリセリン脂肪酸エステルを構成し得る脂肪酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、ヤシ油脂肪酸、アラキドン酸、ウンデシレン酸等を挙げることができる。中でも、グリセリンと共にグリセリン脂肪酸エステルを構成し得る脂肪酸としては、水中油型化粧料の経時安定性及び使用感の点で、ラウリン

酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸等であることが好ましい。

[0037] グリセリン脂肪酸エステルの含有量は、化粧品全質量の0.01質量%~20質量%とすることが好ましく、0.5質量%~10質量%であることがより好ましく、0.5質量%~5質量%であることが更に好ましい。グリセリン脂肪酸エステルの含有量が、化粧品全質量の0.01質量%以上であれば、水中油型化粧料の経時安定性が更に良好になる傾向があり、20質量%以下であれば、表面処理粉体の分散性を更に向上させる傾向がある。

[0038] (脂肪酸)

水中油型化粧料は、脂肪酸を含むことができる。脂肪酸を含むことにより、水中油型化粧料の経時安定性及び使用感を更に向上させることができる。

脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸であってもよい。脂肪酸の総炭素数としては、特に制限はなく、水中油型化粧料の経時安定性及び使用感の観点から、総炭素数8~総炭素数20であることが好ましく、総炭素数8~総炭素数18であることがより好ましい。なかでも、水中油型化粧料の経時安定性及び使用感の観点から、直鎖状の不飽和脂肪酸、分岐鎖状の飽和脂肪酸及び分岐鎖状の不飽和脂肪酸からなる群より選択される脂肪酸が好ましい。

[0039] 脂肪酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、ヤシ油脂肪酸、アラキドン酸、ウンデシレン酸等を挙げることができる。中でも、水中油型化粧料の経時安定性及び使用感の点で、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸等を挙げることができる。脂肪酸は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 脂肪酸の含有量は、化粧品全質量の0.01質量%~20質量%とすることが好ましく、0.5質量%~10質量%であることがより好ましく、0.

5質量%～5質量%であることが更に好ましい。脂肪酸の含有量が、化粧品全質量の0.01質量%以上であれば、水中油型化粧料の経時安定性を良好化する傾向があり、20質量%以下であれば、表面処理粉体の分散性を向上させる傾向がある。

[0041] (e) 親油性増粘剤

本発明の水中油型化粧料は、表面処理粉体を油相に含む場合、親油性増粘剤を含むことが好ましい。親油性増粘剤を含有することにより、水中油型化粧料の油相の経時安定性をより向上させることができる。親油性増粘剤が、カロテノイドと油相中で併存することによって、カロテノイドの経時安定性をより高めることができる。親油性増粘剤とは、油相に分散して紫外線散乱剤及び／又は水を抱え込み、安定的に分散を補助する作用を有し、更に油相側に粘度を付与することができる成分を指す。

[0042] 親油性増粘剤の形態は、粒子状、ペースト状、スラリー状、ガム状、液状、結晶状等のいずれであってもよく、化粧料の経時安定性の観点から、粒子状、ペースト状、又はスラリー状であることが好ましく、粒子状であることがより好ましい。ここで粒子状とは、最大径が100 μ m以下の、球状、板状、不定形等を含み、多孔質又は無孔質であってもよい。

[0043] 親油性増粘剤が粒子状である場合には、親油性増粘剤の体積平均粒子径は、0.005 μ m～30 μ mが好ましく、0.01 μ m～30 μ mがより好ましく、0.1 μ m～30 μ mが更に好ましい。親油性増粘剤の体積平均粒子径が0.005 μ m以上であれば、使用時の肌のきしみ感が感じられることもなく、使用感が更に向上する。親油性増粘剤の体積平均粒子径が30 μ m以下であれば、親油性増粘剤の単位重さ当たりの表面積が小さくなりすぎることなく、肌への付着性が損なわれない傾向がある。親油性増粘剤の体積平均粒子径は、市販の種々の粒度分布計等で計測可能である。親油性増粘剤の体積平均粒子径の計測は、粒径範囲及び測定の容易さから、動的光散乱法を適用することが好ましい。動的光散乱を用いた市販の測定装置としては、ナノトラックUPA（日機装（株））、動的光散乱式粒径分布測定装置L

B-550（（株）堀場製作所）、濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））等が挙げられる。

[0044] 親油性増粘剤の体積平均粒子径は、濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000（大塚電子（株））を用いて測定した値であり、具体的には、以下のように計測した値を採用することができる。

即ち、親油性増粘剤の体積平均粒子径の測定方法は、親油性増粘剤の濃度が1質量%になるようにジメチコンで希釈を行い、石英セルを用いて測定を行う。親油性増粘剤の粒子径は、試料屈折率として1.600、分散媒屈折率として1.000（ジメチコン）、及び分散媒の粘度としてジメチコンの粘度を設定したときの体積平均粒子径として求めることができる。

[0045] 親油性増粘剤としては、有機変性粘土鉱物、シリカ粉体、多孔質シリカ粉体、架橋型シリコン粉体、ポリアミド粉体、多孔質ポリアミド粉体、ポリメタクリル酸メチル粉体、とうもろこしでんぷん、デキストリン脂肪酸エステル等を挙げることができる。親油性増粘剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] 有機変性粘土鉱物としては、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー等を挙げることができる。

シリカ粉体としては、シリカ、シリル化シリカ、ジメチルシリル化シリカ、ジメチコンケイ酸シリカ粉体を挙げることができる。

多孔質シリカ粉体としては、多孔質のシリカ、シリル化シリカ、ジメチルシリル化シリカ、ジメチコンケイ酸シリカ等が挙げられ、粘度安定化の観点より、好ましくはシリカが挙げられる。多孔質シリカ粉体の市販品としては、サンスフェアH-31/H-32/H-33/H-51/H-52/H-53/H-121/H-122/H-201（旭硝子社製）、VM-2270 Aerogel Fine Particle（東レ・ダウコーニング社製）、HDK（登録商標）H2000、HDK（登録商標）H15、HDK（登録商標）H18、HDK（登録商標）H20、HDK（登録

商標) H30 (旭化成ワッカーシリコーン社製)、サイロピュア (富士シリシア社製)、トクシール (徳山曹達社製)、マイクロビーズシリカゲル (富士デヴィソン社製) 等が挙げられる。

[0047] 架橋型シリコーン粉体としては、シリコーンゲル粉体、シリコーンゴム粉体、シリコーンレジン粉体、シリコーンエラストマー等が挙げられ、これらは区別なく使用可能である。架橋型シリコーン粉体としては、化粧料の経時安定性の観点より、ポリメチルシルセスキオキサン、アクリル酸アルキル/ジメチコン コポリマー、ジメチコン/ビニルジメチコン クロスポリマー、ジメチコン/ビス-イソブチルPPG-20 クロスポリマー、ジメチコンクロスポリマー、ジメチコン (PEG-10) クロスポリマー、PEG-10/ラウリルジメチコン クロスポリマー、PEG-10ジメチコン/ビニルジメチコン クロスポリマー、ジメチコン (PEG-10/15) クロスポリマー、PEG-15/ラウリルジメチコン クロスポリマー、PEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー、ポリグリセリル-3/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー、ジメチコン/ポリグリセリン-3 クロスポリマー、ラウリルジメチコン/ポリグリセリン-3 クロスポリマー、ポリグリセリル-3/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン 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、ジメチコン/ビスイソブチルPPG-20 クロスポリマー、ジメチコン/ビニルトリメチルシロキシケイ酸 クロスポリマー、ジメチコン/フェニルビニルジメチコン クロスポリマー、ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン 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、ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン/ビスビニルジメチコン クロスポリマー等が好ましい。

[0048] シリコーンゲル粉体の市販品としては、KSG-15/16/1610、KSG-18A、KSG-41、KSP-100/101/102/105、KSP-300、441/411、KSG-41/42/43/44、K

SG-240/310/320/330/340/710/320Z/350Z (信越化学工業社製) が挙げられる。シリコンゴム粉体の市販品としては、トレフィルE-506C、E-508、9701Cosmetic Powder、9702Powder、9027/9040/9041/9045/9046/9041/9546 Silicone Elastomer Blend、EP-9215/EP-9216 TI/EP-9289 LL/EP-9293 AL、EL-8040 ID Silicone Organic Blend (東レ・ダウコーニング社製)、Wacker-Belsil (登録商標) RG 100 (旭化成ワッカーシリコン社製)、NIKKOL SILBLEND-91 (日光ケミカルズ社製) 等が挙げられる。

[0049] ポリアミド粉体としては、ナイロン、ナイロン-6、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12/6/66コポリマー、ナイロン-6/12、ナイロン-66等が挙げられる。ポリアミド粉体としては、化粧料の粘度安定化の観点より、ナイロン-6、ナイロン-12等が好ましい。

ポリアミド粉体の市販品としては、TR-1、TR-2、SP-500 (東レ社製)、POMP605、POMP610 (宇部興産社製)、ナイロンパウダー (日興リカ社製) 等が挙げられる。

多孔質ポリアミド粉体としては、多孔質のナイロン、ナイロン-6、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12/6/66コポリマー、ナイロン-6/12、ナイロン-66を挙げる事ができる。

[0050] ポリメタクリル酸メチル (以下、単に「PMMA」ともいう。) 粉体としては、PMMAの他に、メタクリル酸メチルクロスポリマー、メタクリル酸メチル/ジメタクリル酸グリコール クロスポリマー、メタクリル酸メチル/アクリロニトリル コポリマー、ポリメタクリル酸メチル/ジメチルポリシロキサングラフトアクリル樹脂 コポリマー、アクリル酸エチルヘキシル/メタクリル酸メチル コポリマー等の粉体も包含される。PMMAの市販品としては、テクポリマー (積水化成社製)、マツモトマイクロスフィアー

(松本油脂社製)等が挙げられる。

とうもろこしでんぷんとしては、DRY FLO PURE (アクゾノーベル社製)等を使用できる。

デキストリン脂肪酸エステルとしては、パルミチン酸デキストリン、パルミチン酸/2-エチルヘキサン酸デキストリン、ミリスチン酸デキストリン、ステアリン酸デキストリン、パルミチン酸/ステアリン酸デキストリン、オレイン酸デキストリン、イソパルミチン酸デキストリン、イソステアリン酸デキストリン等が挙げられる。

[0051] 親油性増粘剤としては、スチレン/ステアリルメタクリレート/ジビニルベンゼン等からなる多孔質ポリマー、水添(スチレン/イソプレン)コポリマー、ブチレン/エチレン/スチレンコポリマー、スチレン/アクリルアミドコポリマー、エチレン/プロピレン/スチレンコポリマー、粘土鉱物、ベントナイト、合成金雲母、ポリアミド樹脂、薄片状酸化チタンなども使用することができる。親油性増粘剤の市販品としては、ルクセレンD(日本光研社製)、タイペークCR-50(石原産業社製)、パイオニアゲル12 PAO(Hansen & Rosenthal KG)、Jojoba Glaze HV/LV(日光ケミカルズ社製)、ヨドゾールGH41F(アクゾノーベル社製)、クニピアーF/G(クニミネ工業社製)等が挙げられる。

[0052] 親油性増粘剤としては、カロテノイドの経時安定性、化粧料の経時安定性及び化粧料の使用感の向上という観点から、ナイロン-12、ジメチコン/ビニルジメチコンクロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン、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及びアクリル酸アルキル/ジメチコンコポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ポリメチルシルセルキオキサン、ナイロン-12、ジメチコン/ビニルジメチコンクロスポリマー及びビニルメチコン/メチコンシルセスキオキサンクロスポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0053] 親油性増粘剤は、表面処理粉体が油相に含まれる場合、表面処理粉体を含む油相に含まれていてもよく、表面処理粉体を含む油相と異なる油相に含まれていてもよい。親油性増粘剤が表面処理粉体を含む油相に含まれている場合には、表面処理粉体の分散性を向上させるという利点を有する。親油性増粘剤が表面処理粉体を含む油相と異なる油相に含まれている場合には、油相を安定化し、化粧品全体を安定化するという利点を有する。

[0054] ナイロンー12、ジメチコン／ビニルジメチコン クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン、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、及びアクリル酸アルキル／ジメチコン コポリマーからなる群より選択される少なくとも1種、特に、ポリメチルシルセルキオキサン、ナイロンー12、ジメチコン／ビニルジメチコン クロスポリマー及びビニルメチコン／メチコンシルセスキオキサン クロスポリマーからなる群より選択される少なくとも1種は、表面処理粉体を同じ油相に含まれる場合に、カロテノイドの経時安定性及び水中油型化粧料の経時安定性の双方を更に高める傾向があると考えられる。

[0055] 水中油型化粧料における親油性増粘剤の総含有量は、化粧料の経時安定性向上の点で、化粧料全質量の0.005質量%～30質量%とすることが好ましく、0.01質量%～20質量%とすることが好ましく、0.05質量%～15質量%であることがより好ましい。親油性増粘剤の総含有量が、化粧料全質量の0.005質量%以上であれば油相の分散性が向上する傾向があり、30質量%以下であれば、化粧料を塗布した時の使用感が良く、化粧料の伸び広がりが向上する傾向がある。

水中油型化粧料が、表面処理粉体を油相に含む場合、親油性増粘剤の総含有量は、化粧料全質量の0.01質量%～9質量%であることが好ましく、0.05質量%～9質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが更に好ましい。親油性増粘剤を、この範囲の含有量とすることにより、油相中の表面処理粉体のカロテノイドの経時安定化能が更に向上することができる。

[0056] 親油性増粘剤の含有量は、カロテノイドの含有量に対して質量基準で0.05倍～300000倍であることが好ましく、1倍～3000倍であることがより好ましく、5倍～300倍であることがより好ましい。親油性増粘剤の含有量が、カロテノイドの含有量に対して質量基準で0.05倍以上であれば、カロテノイドの安定性を向上させる傾向がある。

[0057] (f) 水

本発明の水中油型化粧品は、水を含有する。

本発明の水中油型化粧品が含有する水としては、化粧品に適用しうる水であれば特に制限されない。本発明の化粧品において水は、水相を構成する水相組成物に含有される成分の一つとして含まれる。

[0058] 本発明の水中油型化粧品における水の含有量としては、化粧料の全質量に対して、1質量%～90質量%が好ましく、10質量%～80質量%がより好ましく、30質量%～70質量%が更に好ましい。

水相組成物の全質量に対する水の含有量としては、30質量%～95質量%が好ましく、40質量%～90質量%がより好ましく、45質量%～85質量%が更に好ましい。

[0059] (g) その他の成分

本発明の水中油型化粧品は、上記の成分以外に、ソルビタン脂肪酸エステル以外の界面活性剤等の油相成分、水溶性増粘剤等の水相成分を、必要に応じて含有することができる。

[0060] (界面活性剤)

本発明の水中油型化粧品は、本発明の効果を損なわない範囲で、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸以外の界面活性剤を含有することができる。

ソルビタン脂肪酸エステル以外の界面活性剤（以下、特に断らない限り、単に「界面活性剤」と称する。）としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤のイオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とのいずれであってもよい。イオン性界面活性剤の例としては、アル

キルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、モノアルキルリン酸塩、レシチン等が挙げられる。非イオン性界面活性剤の例としては、有機酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等を挙げることができる。これらの中でも、表面処理粉体の分散性向上の観点から、ポリグリセリン脂肪酸エステル、例えば、重合度が2以上15以下のポリグリセリンと炭素数6~22の直鎖又は分岐を有する脂肪酸とのエステルがより好ましい。

[0061] 界面活性剤の含有量は、化粧品全質量の0.01質量%~30質量%とすることが好ましく、0.05質量%~20質量%であることがより好ましく、0.1質量%~10質量%であることが更に好ましい。界面活性剤の含有量が、化粧品全質量の0.01質量%以上であれば水中油型化粧料の経時安定性を良化する傾向があり、30質量%以下であれば、使用感が更に向上する傾向がある。

[0062] (4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン以外の紫外線吸収剤)
水中油型化粧料は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン以外の紫外線吸収剤を含有することができる。

このような他の紫外線吸収剤としては、油溶性又は水溶性の公知のものいずれも使用することができる。

[0063] 油溶性紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸メチル、パラアミノ安息香酸グリセリル、パラジメチルアミノ安息香酸アミ

ル、パラジメチルアミノ安息香酸オクチル、サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチル、サリチル酸ブチルフェニル、サリチル酸ホモメンチル、メトキシケイ皮酸オクチル、メトキシケイ皮酸エトキシエチル、メトキシケイ皮酸ヘチルヘキシル、ジメトキシケイ皮酸モノエチルヘキサン酸グリセリル、ヒドロキシメトキシベンゾフェノン、ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン、ブチルメトキシベンゾイルメタン、オクチルトリアゾン等を挙げることができる。

[0064] 水溶性紫外線吸収剤として、例えば 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸およびその塩、フェニレンビスベンゾイミダゾールテトラスルホン酸およびその塩等のベンゾイミダゾール系紫外線吸収剤；ウロカニン酸、ウロカニン酸エチルエステル、2, 2-(1, 4-フェニレン)ビス-(1H-ベンズイミダゾール-4, 6-ジスルホン酸)、テレフタリリデンジカンフルスルホン酸等が挙げられる。

[0065] 4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン以外の他の紫外線吸収剤の含有量は、紫外線防御性能を補う点で、化粧品全質量の 0.001 質量%~30 質量%とすることが好ましく、0.01 質量%~20 質量%であることがより好ましく、0.1 質量%~10 質量%であることが更に好ましい。4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン以外の他の紫外線吸収剤を本発明の効果を損なわない範囲で使用する場合、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンに対する他の紫外線吸収剤の割合は、0.01 質量%~10 質量%とすることができ、0.1 質量%~8 質量%とすることができる。

水中油型化粧品中の紫外線吸収剤の総量としては、使用感の点で、化粧品全質量の 0.001 質量%~70 質量%とすることが好ましく、0.01 質量%~50 質量%であることがより好ましく、0.1 質量%~30 質量%であることが更に好ましい。

[0066] (揮発性油分)

水中油型化粧料は、揮発性油分を溶剤として含むことができる。揮発性油分を溶剤として含むことによりベタツキの感触を低減させることができる。

揮発性油分は、常圧における沸点が60℃～260℃の範囲である成分を意味するものとする。本発明で用いられる揮発性油分としては、揮発性のシリコーンベース油、炭化水素ベース油等が挙げられる。

[0067] 揮発性シリコーンベース油として、例えば、ジメチルポリシロキサン (1.5 cs [$1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$])、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、シクロペンタシロキサン、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等の環状ポリシロキサン、カプリリルメチコン等が例示される。これらの商品例としては、KF96L-0.65、KF96L-1、KF96L-1.5、KF995 (信越化学工業社製)、SH200-1cs、SH200-1.5cs、SH200-2cs、2-1184 Fluid、SH245 Fluid、DC246 Fluid、DC345 Fluid、SS3408 (東レ・ダウコーニング社製)、TSF404、TSF405、TSF4045 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製)等が挙げられる。

[0068] 揮発性の炭化水素ベース油として、直鎖状及び分岐状からなる群より選択される揮発性の炭化水素ベース油を用いてもよい。このような揮発性の炭化水素ベース油としては、イソデカン、イソドデカン、イソヘキサデカン等の $C_8 \sim C_{16}$ イソアルカン (イソパラフィンとしても知られる)等が例示される。これらの商品例としては、例えば、アイソパー (登録商標) A、アイソパー (登録商標) C、アイソパー (登録商標) D、アイソパー (登録商標) E、アイソパー (登録商標) G、アイソパー (登録商標) H、アイソパー (登録商標) K、アイソパー (登録商標) L、アイソパー (登録商標) M (エクソン社)、シェルゾール (登録商標) 71 (シェル社)、ソルトロール (登

録商標) 100、ソルトロール130、ソルトロール220 (フィリップ社)、アイソゾール (登録商標) 400 (日本石油化学社製)、パールリーム (登録商標) 4 (日油社製)、IPソルベント (登録商標) 1620、IPソルベント (登録商標) 2028 (出光石油化学社製)、イソヘキサデカン、テトライソブタン90 (バイエル社製)、パーメチル (登録商標) 99A、パーメチル (登録商標) 101A、パーメチル (登録商標) 102A (プレスパース社製) 等が挙げられる。

[0069] 揮発性油分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。

揮発性油分の含有量は、使用感の点で、化粧品全質量の0.001質量%~60質量%とすることが好ましく、0.01質量%~40質量%であることがより好ましく、0.1質量%~20質量%であることが更に好ましい。

[0070] (多価アルコール)

水中油型化粧品は、多価アルコールを含むことができる。多価アルコールを含むことにより、使用感 (保湿性) を良化することができる。

多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、1,3-ブタンジオール、エチレングリコール、多糖類、還元水あめ、ショ糖、エリスリトール、キシリトール、グルコース、ガラクトース、ソルビトール、マルトトリオース、トレハロース等を挙げることができる。多価アルコールは1種単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0071] 多価アルコールの含有量は、保湿性を付与することができる点で、化粧品全質量の0.01質量%~20質量%とすることが好ましく、0.05質量%~10質量%であることがより好ましく、0.1質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0072] (他の成分)

水中油型化粧品は、用途に基づいて、通常化粧品に用いられる他の成分を含有することができる。このような他の成分としては、例えば、エタノール等の水溶性有機溶剤、キレート剤、美白剤、イソノナン酸トリイソデシル等

のエモリエント剤、保湿剤、酸化防止剤、カンテン、キサントガム等の親水性増粘剤、色剤、防腐剤、香料、各種の油性成分、各種の水溶性成分などを挙げることができる。

[0073] (製造方法)

水中油型化粧品は、上述した各成分を含む油相組成物と、水相組成物とを混合し、常法により乳化することを含む製造方法により、製造することができる。

表面処理粉体を油相成分として配合する際には、表面処理粉体を他の油相成分と組み合わせて油相組成物を調製し、得られた油相組成物と水相組成物とを組み合わせて水中油型化粧品を製造することができる。

表面処理粉体を水相成分として配合する場合は、表面処理粉体を他の水相成分と組み合わせて水相組成物を調製し、得られた水相組成物と油相組成物とを組み合わせて、水中油型化粧品を製造することができる。又は、表面処理粉体を含まない水相組成物を調製し、得られた水相組成物を油相組成物と組み合わせ、表面処理粉体を含まない予備的な水中油型組成物を調製し、得られた予備的な水中油型組成物の水相に表面処理粉体を添加することにより、水中油型化粧品を製造することができる。予備的な水中油型組成物の水相に表面処理粉体を添加する際には、表面処理粉体を単独で添加してもよく、他の水相成分と組み合わせて水相組成物を調製し、得られた水相組成物の一成分として表面処理粉体を添加してもよい。

[0074] 水中油型化粧品が、表面処理粉体及び親油性増粘剤を油相に含有する場合には、水中油型化粧品の製造方法は、表面処理粉体及び親油性増粘剤を双方含有する油相組成物を調製する工程、又は、表面処理粉体を含有する油相組成物と、親油性増粘剤を含有する他の油相組成物をそれぞれ調製する工程を、上記の工程に加えて更に含むことができる。

[0075] 油相組成物と水相組成物とを組み合わせて水中油型乳化物としての水中油型化粧品を得る際の乳化方法としては、特に制限はなく、常法に従って行うことができる。

乳化物を調製する際の油相組成物と水相組成物との比率（質量）は、特に限定されるものではなく、油相／水相比率（質量％）として0.1／99.9～50／50が好ましく、0.5／99.5～30／70がより好ましく、1／99～20／80が更に好ましい。

[0076]（形態）

水中油型化粧料の形態には特に制限はなく、化粧水（ローション）、乳液、クリーム、アイクリーム、美容液、マッサージ料、パック料、スプレー、軟膏、ボディクリーム等のスキンケア化粧料、化粧下地等のメイクアップ化粧料、リーブオンエッセンス等の頭皮用化粧料などを例示することができる。

本発明の水中油型化粧料は、良好な紫外線遮蔽能と良好な使用感を有することから、日焼け止め化粧料として用いられることが特に好ましい。

[0077]（カロテノイドの経時安定性）

本発明の水中油型化粧料は、カロテノイドの経時安定性が高い。カロテノイドの経時安定性は、試験試料10gに対して、耐光試験機（Q-LAB社、Q-Sun Xe-3）にて、50W/m²の強度のモデル太陽光を20cmの距離から120分間照射し、分光光度計にて吸光度（480nm）を測定することにより評価することができる。

具体的には、試験試料にモデル太陽光を照射する前の吸光度、照射5分後の吸光度、及び照射120分後の吸光度をそれぞれ測定して、照射前の吸光度に対する照射5分後の吸光度又は照射120分後の吸光度の割合をカロテノイドの残存率とする。照射5分後の残存率が50%以上、かつ、照射120分後の残存率が10%以上であれば、カロテノイドの経時安定性が高いと評価する。水中油型化粧料のカロテノイドの経時安定性としては、好ましくは、照射5分後の残存率が60%以上、かつ、照射120分後の残存率が30%以上であり、より好ましくは、照射5分後の残存率が70%以上、かつ、照射120分後の残存率が50%以上である。

[0078]（化粧料の経時安定性）

本発明の水中油型化粧品は、好ましくは、優れた経時安定性を示す。水中油型化粧品の経時安定性とは、水中油型化粧品を製造し、時間を経過させた場合、水中油型化粧品の物性の変化が抑制されることを意味する。例えば、本発明における物性の変化としては、表面処理粉体の凝集、又は乳化物における相分離及び／又はゲル化が挙げられる。

[0079] (使用感)

本発明の水中油型化粧品は、良好な使用感を示す。本発明において使用感とは、例えば、塗布時のみずみずしさと、塗布後のべたつきのなさとを意味する。塗布時のみずみずしさとは、塗布したときに乳化物が分離し、水が滲み出してくる変化が起こることを意味する。塗布後のべたつきのなさとは、塗布対象に化粧料を塗り広げた後の塗布部の感触が、化粧料の代わりに水を塗布した場合の塗布部の感触と同程度に粘着する傾向がないことを意味する。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。しかしながら、本発明はそれらに何ら限定されるものではない。

[0081] [実施例 1 ~ 実施例 4]

下記表 1 及び表 2 の最終濃度 (質量%) となるように、a 成分、b 成分、c 成分、d 成分、e 成分、f 成分及びその他の各成分を用いて油相組成物及び水相組成物を調製し、得られた油相組成物及び水相組成物を用いて常法により乳化を行い、水中油型化粧品を得た。表 1 及び表 2 の各成分の詳細については後述する。

[0082] 実施例 1 及び実施例 2 では、a 成分を、シクロペンタシロキサンにディスペー混合し、他の油相成分を組み合わせる油相組成物を調製した。その後、油相 : 水相 = 26 : 74 の比率 (質量比) で油相組成物と水相組成物とを組み合わせ、80°C でホモキサー 5000 rpm、5 分の条件にて乳化を行い、水中油型化粧品を得た。実施例 1 及び実施例 2 の水中油型化粧品では、a 成分は油相に配合されている。

実施例 3 及び実施例 4 では、a 成分を、精製水と 1, 3-ブチレングリコール (BG) とにディスパー混合し、他の水相成分を組み合わせることで水相組成物を調製した。その後、油相 : 水相 = 26 : 74 の比率 (質量比) で水相組成物と油相組成物とを組み合わせ、80°C でホモミキサー 5000 rpm、5 分の条件にて乳化を行い、水中油型化粧料を得た。実施例 3 及び実施例 4 の水中油型化粧料では、a 成分は水相に配合されている。

[0083] [比較例 1 及び比較例 2]

a 成分の代わりに、シリコーン被覆酸化チタン及び 4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン (比較例 1) 又はシリコーン被覆酸化チタンのみ (比較例 2) を使用し、シリコーン被覆酸化チタン及び 4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン、又はシリコーン被覆酸化チタンを油相にそれぞれ配合した以外は、実施例 1 と同様にして水中油型化粧料を得た。

[0084] [比較例 3 及び比較例 4]

a 成分の代わりに、シリカ被覆酸化チタン及び 4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン (比較例 3) 又はシリカ被覆酸化チタンのみ (比較例 4) を使用し、シリカ被覆酸化チタンを水相に、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを油相にそれぞれ配合した以外は、実施例 3 と同様にして水中油型化粧料を得た。

[0085] [実施例 5 ~ 実施例 17、比較例 5 ~ 比較例 6]

各成分の種類及び含有量を表 3 及び表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水中油型乳化物を得た。なお、表 3 及び表 4 中の各成分の詳細については後述する。実施例 5 ~ 実施例 17 及び比較例 5 ~ 比較例 6 では、表面処理粉体は油相に含まれている。

[0086] [実施例 18 ~ 実施例 31]

実施例 1 の水中油型化粧料において、ポリメチルシスセスキオキサン (e 成分) に変えて、表 6 に記載の比較成分を表 5 に記載の量 (0.5 質量%) で加えた以外は、実施例 1 と同様にして、水中油型乳化物を得た。実施例 18 ~ 実施例 31 では、表面処理粉体は油相に含まれている。なお、表 5 及び

表6中の各成分の詳細については後述する。

[0087] [実施例32～実施例39、比較例7～比較例8]

各成分の種類及び含有量を表7及び表8に示すように変更した以外は、実施例3と同様にして、水中油型乳化物を得た。実施例32～実施例39及び比較例7～比較例8では、表面処理粉体は油相に含まれている。なお、表7及び表8中の各成分の詳細については後述する。

[0088] [評価]

上記で得られた実施例1～実施例39及び後述する実施例40～実施例44と、比較例1～比較例8の各試験試料に対して以下の評価を行った。結果を表1、表3～表4、表6～表8に示す。表1のUV性能に関する評価において「-」は、評価を行っていないことを意味する。なお、総合評価としては、C評価及びD評価のないものを「合格」、即ち、使用上、問題ないレベル以上であるとした。

[0089] (1) カロテノイドの経時安定性

実施例1～実施例44、比較例1～比較例8の各試験試料10gを、 ϕ (直径) 35mmガラスベースディッシュに入れ、耐光試験機 (Q-LAB社、Q-Sun Xe-3) にて、25℃の環境下で50W/m²の強度のモデル太陽光を20cmの距離から120分間照射した。照射前、照射5分後、照射120分後に分光光度計の積分球にて吸光度 (480nm) を測定し、照射前の吸光度に対する照射5分後の吸光度又は照射120分後の吸光度の割合を、照射5分後又は照射120分後のカロテノイドの残存率とした。カロテノイドの経時安定性は、得られたカロテノイドの残存率に基づき、以下の指標に基づき評価した。

AA : 照射5分後の残存率70%以上、かつ照射120分後の残存率が50%以上

A : 照射5分後の残存率60%以上70%未満、かつ照射120分後の残存率が30%以上50%未満

B : 照射5分後の残存率50%以上60%未満、かつ照射120分後の

残存率が10%以上30%未満

C：照射5分後の残存率50%以上60%未満、又は照射120分後の残存率が10%以上30%未満

D：照射5分後の残存率50%未満、及び／又は、照射120分後の残存率が10%未満

[0090] (2) 分散性（乳化物の初期安定性）

実施例1～実施例17、実施例32～実施例44、比較例1～比較例8の調製後の各試験試料5mgを、スライドガラスに挟み、光学顕微鏡にて観察し（350倍）、凝集物の有無及び乳化状態を、以下の指標に基づき目視評価した。

以下の指標において、視野の中に10 μ m以上の黒い塊が複数確認できた場合に「凝集物が認められる」と判断し、黒い塊のサイズが10 μ m～50 μ mの場合に「わずかな凝集物が認められる」と判断し、黒い塊のサイズが50 μ mを超える場合に「大きな凝集物が認められる」と判断する。

また、視野の中に、（長径）1 μ m未満の油滴（乳化粒子）が偏りなく分散していて、それ以外のものが全く確認されない場合に「全体に非常に均一な乳化状態」と判断し、（長径）1 μ m未満の油滴（乳化粒子）が偏りなく分散している場合に「均一な乳化状態」と判断し、サイズにバラつきがある油滴（乳化粒子）がある場合、もしくは油滴（乳化粒子）の分散に大きな偏りがある場合に「不均一な乳化状態」と判断する。

AA：凝集物がなく、全体に非常に均一な乳化状態である。

A：凝集物がなく、均一な乳化状態である。

B：わずかな凝集物が認められるが、均一な乳化状態である。

C：わずかな凝集物が認められ、不均一な乳化状態である。

D：大きな凝集物が認められる。

[0091] (3) 乳化物の経時安定性（ゲル化）

実施例1～実施例44、比較例1～比較例8の各試験試料をバイアル瓶に50g取り、50 $^{\circ}$ Cの恒温槽にて1ヶ月の加速試験を行った。試験に供した

試料について、乳化物の安定性評価として、ゲル化と相分離の有無を、試験を開始してから1週間後（以下、単に「1週間後」と称する。）と1ヶ月後（以下、単に「1ヶ月後」と称する。）にそれぞれ確認し、以下の指標に基づき評価した。

ゲル化の有無は、試料をスパチュラですくい、試料が固まっているかについて目視で観察し、評価した。

相分離は、試料の上面を瓶の外側から目視観察し、試料の上面から液体が染み出していないか、もしくはバイアル瓶を傾けたときに、試料が分離せずに一体として流れるかを目視で観察し、評価した。

A：ゲル化及び相分離は、1週間後及び1ヶ月後に観察されなかった

B：ゲル化は1週間後及び1ヶ月後に観察されなかった。相分離は1週間後に観察されなかったが、1ヶ月後に観察された。

C：ゲル化及び相分離は、1週間後に共に観察されなかったが、1ヶ月後に共に観察された。

D：ゲル化及び相分離は1週間後に共に観察された。

[0092] (4) 紫外線遮蔽評価

ISO 24443の*in vitro*測定方法に基づき、実施例1～実施例4、比較例1～比較例4の各試料32.5mgを、PMMAプレート(HELIOPLATE HD6)に均一の厚みになるように指で塗布し、SPFアナライザー(Labsphere社製、UV-2000S)を用いて透過率測定し、UVB及びUVAの防御効果について、以下の基準で評価した。

(4-1) [UVB防御効果評価基準]

A：SPF値が20以上

B：SPF値が15以上20未満

C：SPF値が10以上15未満

D：SPF値が10未満

(4-2) [UVA防御効果評価基準]

A：400nmでの透過率が40%未満

B : 400 nmでの透過率が40%以上70%未満

C : 400 nmでの透過率が70%以上90%未満

D : 400 nmでの透過率が90%以上

[0093] (5) みずみずしさ・べたつきのなさ (使用感)

実施例1～実施例44、比較例1～比較例8の各試料0.5gを、化粧品評価専門パネル20人に使用してもらい、顔に対する塗布時のみずみずしさと、顔全体に塗り広げた直後のべたつきのなさとを、下記の基準で評価した。

AA : 非常に良好

A : 良好

B : やや良好

C : 普通

D : 不良

[0094] 表1～表8に示された各成分は以下のものを用いた。なお、表1～表8中、各成分に関する数値は質量%を意味する。

(表面処理粉体)

・4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタン : HXMT-10EXA、テイカ社製 (一次平均粒子径 : 10 μ m)

[0095] ・シリコーン被覆酸化チタン : MTY-02、テイカ社製 (一次平均粒子径 : 10 μ m)

・シリカ被覆酸化チタン : MT-05、テイカ社製 (一次平均粒子径 : 10 μ m)

・アスタキサンチン : ASTOTS-S、武田紙器社

[0096] ・オレイン酸ソルピタン : NIKKOL SO-10V、日光ケミカルズ社製

・イソステアリン酸ソルピタン : NIKKOL SI-10RV、日光ケミカルズ社製

・セスキオレイン酸ソルピタン : NIKKOL SO-15V、日光ケミカ

ルズ社製

・ステアリン酸グリセリル：N I K K O L M G S - A V、日光ケミカルズ社製

・ジイソステアリン酸ポリグリセリル-10：N I K K O L D e c a g l y n 2 - I S V、日光ケミカルズ社製

[0097] ・ポリメチルシルセスキオキサン：K M P - 5 9 0、信越化学工業社製

・ジメチコン／ビニルジメチコン クロスポリマー：B Y 2 9 - 1 2 9、東レ・ダウコーニング社製

・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：K S P - 1 0 0、信越化学工業社製

・アクリル酸ブチル／ジメタクリル酸グリコール クロスポリマー、メタクリル酸メチル／ジメタクリル酸グリコール クロスポリマー：S - 1 0 0、松本油脂製薬社製（体積平均粒子径：5～20 μm）

・ポリグリセリル-3／ラウリルポリジメチルシロキサンエチルジメチコン クロスポリマー：K S G - 8 5 0 Z、信越化学工業社製

・ジメチコン／（P E G - 1 0 / 1 5） クロスポリマー：K S G - 2 1 0、信越化学工業社製

・P E G - 1 5 / ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー：K S G - 3 5 0 Z、信越化学工業社製

[0098]

[表1]

No.	成分	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例2	比較例3	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	実施例4
	表面処理粉体											
a	酸化チタン	5		2.5		5		5		2.5		2.5
	4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン	1		0.5		1		1		0.5		0.5
	表面処理粉体											
a	酸化亜鉛			2.5						2.5		2.5
	4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン			0.5						0.5		0.5
3	シリコーン被覆酸化チタン		5		5							
4	シリカ被覆酸化チタン						5		5		5	
5	4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン		1						1			
b	アスタキサンチン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
c	アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマ---	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	表2 共通成分 2.1~2.7	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
8	イソノナン酸イソトリデシル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
9	シクロペンタンシロキサン	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
10	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価項目及び判定結果												
(1)-1	カロテノイドの経時安定性 照射5分後	76%	28%	28%	28%	76%	60%	71%	60%	64%	64%	72%
(1)-2	カロテノイドの経時安定性 照射120分後	48%	7%	3%	3%	45%	18%	48%	18%	5%	5%	44%
(1)	カロテノイド経時安定性 総合結果	A	D	D	D	A	B	A	B	C	C	A
(2)	分散性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
(4-1)	UV性能 UVB	A	B	---	---	B	C	A	C	---	---	B
(4-2)	UV性能 UVA	A	D	---	---	A	D	A	D	---	---	A
(5)	みずみずしさ・べたつきのなさ	A	B	B	B	A	C	A	C	C	C	A

[表2]

		(質量%)
No.	共通成分	含有量
21	ジイソステアリン酸ポリグリセリル-10	1.0
22	BG	1
23	メチルパラベン	0.2
24	EDTA-2Na	0.1
25	キサンタンガム	0.12
26	カンテン	0.08
27	エタノール	10

[0100] [表3]

No.	成分	実施例1	実施例5	実施例6	実施例7	比較例5	比較例6
a	表面処理粉体						
	酸化チタン	5	5	5	5	5	5
	4-ヒドロキシベンゾイルメタン	1	1	1	1	1	1
b	2 アスタキサンチン	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01
	3 リコピン			0.01			
c	4 アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー	0.4	0.4	0.4			
	5 アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/VP コポリマー				0.4		
	6 アクリレート/アクリル酸アルキル(C10~30) クロスポリマー					0.4	
d	7 オレイン酸ソルビタン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	8 イソステアリン酸ソルビタン						
	9 セスキオレイン酸ソルビタン						
	10 ステアリン酸グリセリル						
	11 カプリン酸						
	12 オレイン酸						
e	13 イソステアリン酸						
	14 ポリメチルジシロキサン						
	表2:共通成分 21~27	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	15 イソノナン酸イソトリデシル						
	16 シクロペンタシロキサン	15.5	15.0	15.0	15.0	15.0	15.4
17 精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
評価項目及び判定結果							
(1)	カロテノイド経時安定性 総合結果	A	A	A	A	A	A
(2)	分散性	B	A	A	A	B	A
(3)	化粧品経時安定性	A	A	A	A	C	D
(5)	みずみずしさ・べたつきのなさ	A	A	A	A	C	B

[0101]

[表4]

No.	成分	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
	表面処理粉体										
a	酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
b	アスタキサンチン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	リコピン										
c	アクリル酸Na ₂ / アクリルジメチルタウリンNa ₂ コポリマー	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	アクリルジメチルタウリンアンモニウム / VP コポリマー										
	アクリレート / アクリル酸アルキル (C10-30) クロスポリマー										
d	オレイン酸ノルピタン	0.5						0.5		0.5	0.5
	イソステアリン酸ノルピタン		0.5								
	セスキオレイン酸ノルピタン			0.5							
	ステアリン酸グリセリル				0.5						
	カプリン酸					0.5					
	オレイン酸						0.5				
	イソステアリン酸							0.5			
e	ポリメチルシロキサン								0.01	8.0	10.0
	表2 共通成分 21~27	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	イソノナン酸イソトリチル										
	シクロペンタンジシロキサン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	14.9	10.0	5.0
	精製水	残留	残留	残留	残留	残留	残留	残留	残留	残留	残留
評価項目及び判定結果											
(1)	カロチノイド経時安定性 総合結果	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA	AA
(2)	分散性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B
(3)	化粧品経時安定性	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA	A
(5)	みずみずしさ・べたつきのみ	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA	A

[0102]

[表5]

	No.	成分	実施例1	実施例18~31
a	1	表面処理粉体		
		酸化チタン	5	5
		4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン	1	1
b	2	アスタキサンチン	0.01	0.01
	3	リコピン		
c	4	アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー	0.4	0.4
	5	アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/VP コポリマー		
	6	アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30) クロスポリマー		
d	7	オレイン酸ソルビタン	0.5	0.5
	8	イソステアリン酸ソルビタン		
	9	セスキオレイン酸ソルビタン		
	10	ステアリン酸グリセリル		
e		表6 比較成分		0.5
		表2 共通成分 21~27	12.5	12.5
	11	イソノナン酸イソトリデシル	3.0	3.0
	12	シクロペンタンシロキサシ	15.5	15.0
	13	精製水	残量	残量

[0103] [表6]

	比較成分	評価項目		
		(1)	(3)	(5)
		カロテノイド 経時安定性 総合結果	化粧品 経時安定性	みずみずしさ・ べたつきのみさ
実施例18	ナイロシ-12	AA	AA	AA
実施例19	ジメチコン/ビニルジメチコン クロスポリマー	AA	AA	AA
実施例20	ビニルジメチコン/メチコンシルセスキオキサシ クロスポリマー	AA	AA	AA
実施例21	アクリル酸アルキル/ジメチコン コポリマー	AA	AA	AA
実施例22	アクリル酸ブチル/ジメタクリル酸グリコール クロスポリマー	AA	A	A
実施例23	メタクリル酸メチル/ジメタクリル酸グリコール クロスポリマー	AA	A	A
実施例24	ポリメタクリル酸メチル	AA	A	A
実施例25	ポリグリセリル-3/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー	AA	A	A
実施例26	ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン クロスポリマー	AA	A	B
実施例27	ジメチコン/ポリグリセリル-3 クロスポリマー	AA	A	B
実施例28	ラウリルジメチコン/ポリグリセリル-3 クロスポリマー	AA	A	B
実施例29	ジメチコン/(PEG-10/15) クロスポリマー	AA	A	B
実施例30	PEG-15/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー	AA	A	B
実施例31	ポリグリセリル-3/ラウリルポリジメチルシロキシエチルジメチコン クロスポリマー	AA	A	B

[0104]

[表7]

No.	成分	実施例3	実施例32	実施例33	実施例34	比較例7	比較例8	
a	表面処理粉体							
	酸化チタン	5	5	5	5	5	5	
	4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン	1	1	1	1	1	1	
b	2	アスタキサンチン	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01
b	3	リコピン			0.01			
c	4	アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー	0.4	0.4	0.4			
	5	アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム/VP コポリマー				0.4		
	6	アクリレート/アクリル酸アルキル(C10-30) クロスポリマー					0.4	
d	7	オレイン酸ソルピタン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	8	イノステアリン酸ソルピタン						
	9	セスキオレイン酸ソルピタン						
	10	ステアリン酸グリセリル						
	11	カプリン酸						
	12	オレイン酸						
	13	イノステアリン酸						
e	14	ポリメチルシルセスキオキサン						
		表2 共通成分 21~27	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	15	イソノナン酸イソトリデシル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	16	シクロペンタシロキサン	15.5	15.0	15.0	15.0	15.0	15.4
	17	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価項目及び判定結果								
(1)	カロテノイド経時安定性 総合結果	A	A	A	A	A	A	
(2)	分散性	B	A	A	A	A	A	
(3)	化粧品経時安定性	A	A	A	A	B	C	
(5)	みずみずしさ・べたつきのなさ	A	A	A	A	C	B	

[0105]

[表8]

No.	成分	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44
	養面処理粉体										
a	酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
b	アスタキサンチン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
b	リコピン										
c	アクリル酸Na/アクリロイルメチルタウリンNa コポリマー	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	アクリロイルメチルタウリンアンモニウム/VP コポリマー										
	アクリレート/アクリル酸アルキル(C10-30) クロスポリマー										
	オレイン酸ソルビタン	0.5							0.5	0.5	0.5
	イソステアリン酸ソルビタン		0.5								
	セスキオレイン酸ソルビタン			0.5							
d	ステアリン酸グリセリル				0.5						
	カプリン酸										
	オレイン酸						0.5				
	イソステアリン酸										
e	ポリメチルシルセスキオキサシ							0.5			
	表2 共通成分 21~27	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	イソノナン酸イソトリデシル	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	シクロペンタシロキサン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	14.9	10.0	5.0
	精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価項目及び判定結果											
(1)	カロテノイド経時安定性 総合結果	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA	AA
(2)	分散性	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B
(3)	化粧品経時安定性	A	A	A	A	A	A	A	AA	AA	A
(5)	みずみずしさ・べたつきのみ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0106] 表1～表8に示されるように、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタン又は4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化亜鉛と、カロテノイドとしてアスタキサンチン又はリコピンと

、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体としてアクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー又はアクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／VP コポリマーと、を組み合わせた実施例1～実施例44の水中油型乳化物はいずれも、良好な紫外線遮蔽能を有し、かつカロテノイドの経時安定性及び使用感が良好なものであり、総合評価で合格と評価できた。

[0107] また、更にソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル又は脂肪酸を組み合わせることにより、水中油型化粧料の分散性が向上することがわかった（実施例5～実施例44）。また、親油性増粘剤を更に組み合わせることにより、カロテノイドの経時安定性がより向上する傾向があることがわかった（実施例15～実施例31）。特に、表面処理粉体と親油性増粘剤とを同一の油相に含む場合には、化粧料としての経時安定性もより向上する傾向があることがわかった。

[0108] 実施例によるこれらの効果は、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを単独で用いた場合（比較例1及び比較例3）、シリコーン被覆酸化チタン又はシリカ被覆酸化チタンを用いた場合（比較例2及び比較例4）、並びに、アクリロイルジメチルタウリン塩を共重合成分として含む共重合体を含まない場合（比較例5～比較例8）では得られないことがわかった。

[0109] [実施例45] ミルク化粧料

以下の処方に従って、常法によりミルク化粧料を調製した。以下の数値は、処方の全質量に対する質量%を意味する。なお、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタンは、実施例1と同様にして配合することにより、油相に含まれる。

<組成>	(質量%)
・エタノール	15.0
・1,3-ブチレングリコール	7.0
・アスコルビン酸リン酸マグネシウム	適量
・キレート剤	適量

・グリセリン	3.0
・フェニルベンズイミダゾールスルホン酸	1.0
・アクリル酸Na / アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー	0.8
・4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆 酸化チタン	8.0
・アスタキサンチン	0.005
・セスキステアリン酸ソルビタン	0.6
・ジステアリン酸ポリグリセリル-10	0.7
・イステアリン酸	0.1
・PEG / PPG-19 / 19ジメチコン	1.5
・ジメチコン	4.0
・シクロペンタシロキサン	2.0
・テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル	3.0
・イソドデカン	0.8
・トリメチルシリルシロキシケイ酸	1.2
・メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	3.0
・2,4,6-トリス [4-(2-エチルヘキシルオキシ カルボニル)アニリノ] -1,3,5-トリアジン	0.1
・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	0.2
・マイカ	2.0
・カオリン	1.0
・エチルヘキシルグリセリン	0.1
・フェノキシエタノール	適量
・精製水	残量

[0110] [実施例46] リキッドファンデーション

以下の処方に従って、常法によりリキッドファンデーションを調製した。

以下の数値は、処方全質量に対する質量%を意味する。なお、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタンは、実施例1と同様にして配合することにより、油相に含まれる。

<組成>	(質量%)
・トリエタノールアミン	1.3
・1,3-ブチレングリコール	11.0
・メチルパラベン	適量
・キサントガム	0.01
・4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタン	10.0
・アスタキサンチン	0.02
・セスキオレイン酸ソルビタン	1.2
・ポリソルベート80	1.5
・ヤシ油脂肪酸スクロース	1.2
・ステアリン酸グリセリル	0.5
・レシチン	0.5
・アクリル酸Na / アクリロイルジメチルタウリンNa	
コポリマー	0.4
・イソステアリン酸	2.0
・セタノール	2.5
・スクワラン	15.0
・メチコン	7.0
・メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	5.0
・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	0.2
・デシルグルコシド	0.1
・顔料級酸化チタン	10.0
・グリチルレチン酸ステアリル	0.1

・ベンガラ	0.05
・黄酸化鉄	0.6
・黒酸化鉄	0.2
・精製水	残量

[0111] [実施例47] 日焼け止めローションスプレー（窒素充填）

以下の処方に従って、常法により日焼け止めローションスプレー（窒素充填）を調製した。以下の数値は、処方の全質量に対する質量%を意味する。なお、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタンは、実施例1と同様にして配合することにより、油相に含まれる。

<組成>	(質量%)
・グリセリン	3.0
・エタノール	5.0
・フェニルベンズイミダゾールスルホン酸	2.0
・水酸化カリウム	適量
・メチルパラベン	適量
・グリチルリチン酸2カリウム	0.01
・1-メントール	0.05
・カンフル	0.02
・4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタン	4.0
・リコピン	0.0001
・イソステアリン酸ソルピタン	0.2
・PEG-60水添ヒマシ油	0.5
・アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa	
コポリマー	0.01

[0112] [実施例48] ジェル化粧品

以下の処方に従って、常法によりジェル化粧品を調製した。以下の数値は、処方の全質量に対する質量%を意味する。なお、4-tert-ブチル-4-

メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタンは、実施例 1 と同様にして配合することにより、油相に含まれる。

<組成>	(質量%)
・ 1, 3-ブチレングリコール	8.0
・ グリセリン	2.0
・ エタノール	10.0
・ キサンタンガム	0.1
・ カンテン	0.1
・ 4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタン被覆酸化チタン	7.0
・ オクトクリレン	2.0
・ アスタキサンチン	0.001
・ オレイン酸ソルピタン	0.4
・ ジイソステアリン酸ポリグリセリル-10	0.4
・ 水添レシチン	0.1
・ アクリル酸Na / アクリロイルジメチルタウリンNa	
コポリマー	0.05
・ ポリシリコーン-15	0.1
・ エチルヘキシルトリアゾン	0.5
・ ナイロンパウダー	2.0
・ 香料	適量
・ フェノキシエタノール	適量

[0113] このように、本発明によれば、良好な紫外線遮蔽効果と、カロテノイドの優れた経時安定性と、良好な使用感を備える水中油型化粧料を提供することができる。

[0114] 日本出願 2013-103486 の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文

献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的に、かつ、個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる

。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種を含み、かつ、4-tert-ブチル-4-メトキシベンゾイルメタンを表面に有する表面処理粉体と、
少なくとも1種のカロテノイドと、
アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む少なくとも1種の共重合体と、
を含む水中油型化粧品。
- [請求項2] 更に、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル及び脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む請求項1に記載の水中油型化粧品。
- [請求項3] 更に、少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む請求項1に記載の水中油型化粧品。
- [請求項4] アクリロイルジメチルタウリン塩を共重成分として含む少なくとも1種の共重合体が、アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ビニルピロリドン コポリマー、アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa コポリマー及びアクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ベヘネスー25 クロスポリマーからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の水中油型化粧品。
- [請求項5] 表面処理粉体が油相に含まれる請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の水中油型化粧品。
- [請求項6] 更に、少なくとも1種の親油性増粘剤を含み、少なくとも1種の親油性増粘剤が、表面処理粉体を含む油相に含まれる請求項5に記載の水中油型化粧品。
- [請求項7] 少なくとも1種の親油性増粘剤が、ナイロンー12、ジメチコン／ビニルジメチコン クロスポリマー、ポリメチルシルセスキオキサン、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

及びアクリル酸アルキル／ジメチコン コポリマーからなる群より選択される少なくとも1種である請求項6に記載の水中油型化粧品。

[請求項8] 親油性増粘剤の総含有量が、0.01質量%～9質量%である請求項6又は請求項7に記載の水中油型化粧品。

[請求項9] 表面処理粉体が水相に含まれる請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の水中油型化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K8/27(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K8/27, A61K8/06, A61K8/29, A61K8/31, A61K8/35, A61K8/81, A61Q1/02, A61Q17/04, A61Q19/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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.
A	WO 2013/065643 A1 (Fujifilm Corp.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims; paragraphs [0002] to [0005], [0011] to [0018], [0044] to [0045], [0066] to [0069] & JP 2013-95698 A	1-9
A	WO 2013/065644 A1 (Fujifilm Corp.), 10 May 2013 (10.05.2013), claims; paragraphs [0002] to [0004], [0016] to [0039], [0070] to [0073] & JP 2013-95699 A	1-9
A	WO 2010/098249 A1 (Tayca Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0002] to [0019], [0034] to [0036], [0039] to [0041], [0126] to [0145] & JP 2012-121810 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 13 June, 2014 (13.06.14)		Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/002278 A1 (Fujifilm Corp.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraphs [0002] to [0004], [0117] (Family: none)	1-9
A	JP 2011-506703 A (Clariant Finance (BVI) Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0017] to [0023], [0139] to [0140], [0201] to [0202] & US 2010/0278763 A1 & EP 2227498 A1 & WO 2009/083130 A1 & DE 102007061969 A1	1-9

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. A61K8/27(2006.01)i, A61K8/06(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/35(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i</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>Int.Cl. A61K8/27, A61K8/06, A61K8/29, A61K8/31, A61K8/35, A61K8/81, A61Q1/02, A61Q17/04, A61Q19/00</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>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<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>														
<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 カテゴリー*</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>A</td> <td>WO 2013/065643 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0005], [0011]-[0018], [0044]-[0045], [0066]-[0069] & JP 2013-95698 A</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/065644 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0004], [0016]-[0039], [0070]-[0073] & JP 2013-95699 A</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	WO 2013/065643 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0005], [0011]-[0018], [0044]-[0045], [0066]-[0069] & JP 2013-95698 A	1-9	A	WO 2013/065644 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0004], [0016]-[0039], [0070]-[0073] & JP 2013-95699 A	1-9			
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												
A	WO 2013/065643 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0005], [0011]-[0018], [0044]-[0045], [0066]-[0069] & JP 2013-95698 A	1-9												
A	WO 2013/065644 A1（富士フイルム株式会社）2013.05.10, 請求の範囲, [0002]-[0004], [0016]-[0039], [0070]-[0073] & JP 2013-95699 A	1-9												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.06.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>橋本 憲一郎</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	<table border="1"> <tr> <td>4D</td> <td>3031</td> </tr> </table>	4D	3031										
4D	3031													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/098249 A1 (テイカ株式会社) 2010. 09. 02, 請求の範囲, [0002]-[0019], [0034]-[0036], [0039]-[0041], [0126]-[0145] & JP 2012-121810 A	1-9
A	WO 2013/002278 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 01. 03, [0002]-[0004], [0117] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-506703 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・ リミテッド) 2011. 03. 03, 特許請求の範囲, [0017]-[0023], [0139]-[0140], [0201]-[0202] & US 2010/0278763 A1 & EP 2227498 A1 & WO 2009/083130 A1 & DE 102007061969 A1	1-9