

(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
2022年11月24日(24.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/244767 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 3/06 (2006.01) A61Q 1/12 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01) A61K 8/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020519
- (22) 国際出願日: 2022年5月17日(17.05.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-083521 2021年5月17日(17.05.2021) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀口 治子 (HORIGUCHI Haruko); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 三上 伸路 (MIKAMI Shinji); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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))

(54) Title: COSMETIC MATERIAL INCLUDING BRIGHT PIGMENT

(54) 発明の名称: 光輝性顔料を含む化粧料

(57) Abstract: An objective of the present disclosure is to provide a novel cosmetic material including an improved pigment. The present disclosure provides a cosmetic material including a bright pigment, wherein the bright pigment includes a flake-shaped substrate and a coating film including zirconium oxide on the flake-shaped substrate, and the thickness of the coating film is 40-120 nm.

(57) 要約: 本開示は、改善された顔料を含む新たな化粧料の提供を目的とする。本開示は、光輝性顔料を含む化粧料であって、光輝性顔料は、フレーク状基体と、フレーク状基体上の酸化ジルコニウムを含む被膜と、を備え、被膜の膜厚が40nm以上120nm以下である、化粧料を提供する。



WO 2022/244767 A1

明 細 書

発明の名称：光輝性顔料を含む化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、顔料を含む化粧料、特に、顔料を含むメイクアップ化粧品に関する。

背景技術

[0002] 化粧品には、その種類に応じて適切な顔料が配合されている。例えば、ファンデーションに代表されるベースメイクアップ化粧品には、体質顔料、着色顔料、白色顔料、真珠光沢顔料等が配合される。体質顔料は、進展性、付着性、さらには光沢を付与するために使用され、増量剤としても使用されている。着色顔料は、基本的な色調を付与するために使用される。白色顔料は、隠蔽力、白さを付与するために使用される。

[0003] 真珠光沢顔料は、真珠光沢（パール効果）を付与するために使用される。代表的な真珠光沢顔料は、表面に光干渉膜を有するフレーク状基体である。フレーク状基体としては、ガラス、マイカ等が用いられている。光干渉膜としては、通常、酸化チタン膜が用いられている。

[0004] 真珠光沢顔料は、より強くより鮮やかな発色を実現するために開発が進められている。例えば特許文献1には、光干渉膜と共に金属微粒子を用いて強い発色を得ることが提案されている。特許文献1では、酸化チタン膜の上に金微粒子を付着させることにより、赤色の発色が強化されている。強化された発色は、化粧料に局所的に目立つ輝点を付与する上で利用価値が高い。

[0005] 真珠光沢顔料の配合量は、化粧品の用途によって異なるが、ベースメイクアップ化粧品については、多くても化粧料全体の8質量%程度である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-299051号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 例えば、ベースメイクアップ化粧品全体の光沢は、体質顔料により調整される。しかし、体質顔料による調整のみでは光沢の向上には限界がある。一方、従来 of 真珠光沢顔料は、その高い輝度に基づいて光沢を局所的に向上させ得るものではあるが、化粧品全体の特性を調整する目的に適合するようには設計されていない。

[0008] そこで、本発明は、改善された顔料を含む新たな化粧料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討を進めた結果、フレーク状基体と酸化ジルコニウムを含む被膜とを有する顔料を用いることにより、上述の目的が達成できることを見出した。なお、本明細書では、改善された顔料が真珠光沢の発現を主目的としていないことを考慮し、以降、これを光輝性顔料と呼ぶ。光輝性顔料は、真珠光沢の有無によらず、輝度の向上をもたらさうる顔料である。

[0010] 本発明は、その一側面から、
光輝性顔料を含む化粧料であって、
前記光輝性顔料は、フレーク状基体と、前記フレーク状基体上の酸化ジルコニウムを含む被膜と、を備え、
前記被膜の膜厚が40nm以上120nm以下である、化粧料、を提供する。

[0011] 本発明は、その別の側面から、
光輝性顔料を含む化粧料であって、
前記光輝性顔料は、フレーク状基体と、前記フレーク状基体上の酸化ジルコニウムを含む被膜と、を備え、
前記光輝性顔料とは異なる体質顔料をさらに含み、
前記光輝性顔料と体質顔料との合計量に対し、前記光輝性顔料を、質量基準で15～60%の範囲で含有する、化粧料、を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、改善された光輝性顔料により、肌に塗布した際に、明るく自然な外観を提供できる化粧品が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]光輝性顔料の一例の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果である。

[図2]光輝性顔料の一例の表面をSEMで観察した結果である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0015] 本明細書において、「主成分」は、含有率が最も高い成分を意味する。MMDは、平均摩擦係数（MIU；mean friction coefficient）の平均偏差（mean deviation of mean friction coefficient）の略称である。MMDは、肌感触の滑らかさに対応する指標である。MMDが低いほど、感触の滑らかさは向上する。MMDの測定方法の詳細は実施例の欄において説明する。

[0016] （光輝性顔料）

本実施形態の光輝性顔料は、フレーク状基体と、フレーク状基体上の酸化ジルコニウムを含む被膜と、を備えている。被膜の膜厚は40nm以上120nm以下である。

[0017] 酸化チタンは、その高い屈折率により鮮やかな発色を実現しうる被膜形成材料として知られている。しかし、酸化チタンを含む被膜（酸化チタン含有膜）を有する顔料は、化粧品に相当量を配合した際に、強すぎる輝度とその特徴的な干渉色により、不自然な外観をもたらすことがある。また、酸化チタン含有膜による顕著な発色によってその補色が視認されやすくなり、化粧品がややくすんで観察されることがある。酸化ジルコニウムを含む被膜（酸化ジルコニウム含有膜）は、発色や輝度の強さでは酸化チタン含有膜に劣るが、上述の不自然さを緩和しつつ明るい外観を提供上では適している。酸化ジルコニウム含有膜は、ファンデーション等のベースメイクアップ化粧品に

おける「自然な」発色、具体的には人肌に近い発色、を付与することにも適している。

[0018] 本実施形態による光輝性顔料は、その反射色をL*a*b*表色系に基づいて表示したときに、30以上70未満、さらに35以上68以下、特に40以上65以下のL*を有し得る。酸化チタン膜による反射色のL*は、通常、70を上回る。本実施形態において、酸化ジルコニウム含有膜は、特にベースメイクアップ化粧品に望ましい発色、具体的にはシルバーから黄色、さらに橙色にかけての発色、を実現することができる。なお、反射色の測定方法は実施例の欄において説明する。

[0019] 酸化ジルコニウム含有膜を有する光輝性顔料は、肌に与える感触においても、酸化チタン含有膜を有する光輝性顔料よりも、化粧品に優れた特性を付与しうることが見いだされた。肌感触は、ベースメイクアップ化粧品において重視される特性である。この好ましい特性は、相当量、例えば10質量%以上の含有率でベースメイクアップ化粧品に光輝性顔料を配合する際に、特に有利な効果をもたらす。

[0020] 本実施形態による光輝性顔料は、例えば1.5以下、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下、さらに好ましくは0.8以下、特に好ましくは0.6以下、場合によっては0.5以下のMMDを有し得る。MMDの下限は、特に制限されないが、例えば0.01以上である。本実施形態による光輝性顔料は、例えば2.1以下、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、場合によっては1.0以下のMIUを有し得る。MIUの下限は、特に制限されないが、例えば0.01以上である。

[0021] 本実施形態において、光輝性顔料の配合量は、化粧品全体に対し、例えば10質量%以上、場合によっては12質量%以上、必要があれば14質量%以上とすることができる。ただし、本実施形態の光輝性顔料は、配合量が上述の範囲外、例えば3質量%以上、さらに5質量%以上、特に7質量%以上の範囲で化粧品に配合してもよい。配合量の上限は、特に制限されないが、例えば30質量%以下、さらに35質量%以下である。

[0022] 以下、光輝性顔料を構成するフレーク状基体と被膜とを説明する。

・ フレーク状基体

フレーク状基体は、鱗片状基体等とも呼ばれる微小な板状の薄片である。フレーク状基体は、例えば、フレーク状ガラス、フレーク状アルミナ、フレーク状グラファイト、フレーク状酸化鉄、フレーク状チタニア、オキシ塩化ビスマス、マイカ、タルク、及びセリサイトからなる群より選ばれる少なくとも1種である。フレーク状基体は、好ましくはフレーク状ガラス、フレーク状アルミナ又はマイカである。マイカは天然マイカであっても合成マイカであってもよい。以下、特に好ましいフレーク状基体であるフレーク状ガラスについて説明する。

[0023] フレーク状ガラスを構成するガラス組成物は、酸化ケイ素と共に、酸化ケイ素以外の金属酸化物をさらに含むもの、具体的には、酸化ケイ素と共に、酸化アルミニウム、酸化カルシウム及び酸化ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも1つを含むものであってもよい。ガラス組成物において、酸化ケイ素は主成分であってもよい。ガラス組成物における酸化ケイ素の含有率は、特に制限されないが、例えば40質量%以上、45質量%以上であり、75質量%以下であってもよい。ガラス組成物は、100 μ mの厚さに換算したときに、400~800nmの波長域にわたって60%、さらには70%を超える透過率を有するものであってもよい。ガラス組成物は、具体的には、ソーダライムガラス、Aガラス、Cガラス、Eガラス、ホウケイ酸ガラス及びアルミノケイ酸ガラスからなる群より選択される少なくとも1種に該当するものであってもよい。これらの多成分ガラス組成物により構成されたフレーク状ガラスは、量産性に優れた溶融法により製造することに適している。

[0024] フレーク状ガラスの好ましい平均粒径は、1~160 μ m、2~120 μ m、さらに3~100 μ m、場合によっては5~90 μ mである。なお、フレーク状ガラスの平均粒径は、レーザ回折法により測定した光散乱相当径の粒度分布において、粒径が小さい側からの体積累積が50%に相当する粒径

(D50)により定めることとする。フレーク状ガラスの好ましい厚さは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、場合によっては $0.25 \sim 2 \mu\text{m}$ である。平均粒径及び厚さが大きすぎると、十分に良好な触感を有する光輝性顔料が得られにくくなる。ただし厚さに関しては、厚さ $1 \sim 2 \mu\text{m}$ のフレーク状ガラスから極めて良好な触感が得られることがある。なお、これらの数値範囲は、フレーク状ガラス以外のフレーク状基体の好ましい平均粒径及び厚さでもある。

[0025] フレーク状ガラスは、例えばブロー法により製造することができる。ブロー法とは、原料カレットを溶融し、溶融したガラスを円形スリットから連続的に取り出し、その際に円形スリットの内側に設けられたブローノズルから空気等の気体を吹き込んで溶融したガラスを膨らませてバルーン状とし、膨張して薄くなったガラスを粉砕してフレーク状（鱗片状）とする方法である。フレーク状ガラスとしては、例えば日本板硝子社よりガラスフレーク（登録商標）シリーズとして販売されている市販品を使用することが可能である。

[0026] フレーク状ガラスの表面は、マイカ等の結晶性粒体と比較して平滑性に優れている。このため、フレーク状ガラスは、十分に低いMMDの実現に特に適している。

[0027] 好ましい一形態において、光輝性顔料は、フレーク状ガラスと、その表面に直接形成された単層の酸化ジルコニウム含有膜とを備えている。ただし、フレーク状基体の表面には下地膜が形成されていてもよい。この場合、酸化ジルコニウムを含む被膜は、下地膜の表面上に形成される。下地膜は、単層であっても多層であってもよい。下地膜は、酸化物を含む膜であってもよい。

[0028] ・酸化ジルコニウム含有膜

酸化ジルコニウム含有膜は、少なくとも酸化ジルコニウムを含む。酸化ジルコニウム含有膜は、酸化ジルコニウムを主成分としていてもよい。酸化ジルコニウム含有膜の好ましい膜厚は、 $40 \sim 120 \text{nm}$ 、さらに $60 \sim 11$

0 nm、特に80～100 nmである。膜厚が薄すぎると輝度が低下する。酸化ジルコニウム含有膜による発色は、膜厚の制御により適宜調整されうるが、膜厚が大きくなるにつれ、通常、シルバーから黄、橙、赤、紫へと移行していく。ファンデーション等のベースメイクアップ化粧品には、シルバーから、黄を經由して橙までの発色が適している。この観点から、膜厚は120 nm以下が好適である。好ましい一形態において、酸化ジルコニウム含有膜の表面は露出している。

[0029] フレーク状基体上への酸化ジルコニウム含有膜の形成には、液相成膜法が適している。この液相成膜法は、通常、ジルコニウム含有塩を含む液体にフレーク状基体を分散させ、この液体を攪拌することにより実施される。液体は、ジルコニウム含有塩が溶解した水溶液であってもよい。ジルコニウム含有塩は、例えば、硫酸ジルコニウム、酸塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムである。液体には、必要に応じ、酸等のpH調整剤を投入してもよい。pHは、例えば、1.9～4.0、さらには2.0～3.5の範囲に調整することができる。

[0030] 酸化ジルコニウム含有膜の成膜に先立ち、膜を析出させるべき表面に前処理を実施してもよい。この前処理は、好ましくは、錫含有塩を含む液体による接触である。この前処理により、酸化ジルコニウム含有膜から十分に低いMMDが得られやすくなる。この前処理によるMMD低下の機構は現段階では明らかではないが、生成する酸化ジルコニウムの表面や密度が影響を受け、その結果、MMDが低下している可能性がある。錫含有塩を含む液体は、錫含有塩が溶解した水溶液であってもよい。錫含有塩は、例えば塩化錫、より具体的には塩化錫(II)、塩化錫(IV)、塩化錫(II)二水和物、塩化錫(IV)五水和物である。

[0031] (化粧品)

本実施形態の化粧品は、本実施形態の光輝性顔料を含む。化粧品は、特に限定されず、化粧水、乳液、クリーム等の基礎化粧品、ヘアスタイリング剤等のヘアケア化粧品、ボディクリーム、ボディパウダー、制汗剤、サンスク

リーナー等ボディケア製品、入浴剤等であってもよいが、好ましくは、ファンデーション、マスカラ、アイシャドウ、アイライン、口紅、グロス、チーク、マニキュア等のメイクアップ化粧品である。メイクアップ化粧品は、口紅、チーク等のポイントメイクアップ化粧品であってもよく、コンシーラー、ファンデーション、仕上げ用パウダー等のベースメイクアップ化粧品であってもよい。

[0032] 化粧料の形態は、特に限定されず、例えば、粉末、スティック、ペンシル、クリーム、エマルジョン、ディスパーション、オイル、タブレット、カプセル、ライナー、ペイント、ゲルその他である。例えばファンデーションは、ケーキタイプ、パウダータイプ、クリームタイプ、リキッドタイプのいずれであってもよい。化粧料は、光輝性顔料以外の成分として、従来から使用されてきた成分を含み得る。光輝性顔料以外の成分は、化粧料の種類に応じて適宜選択される。化粧料は、光輝性顔料以外の顔料を含んでいてもよい。

[0033] 例えばファンデーションには、体質顔料、着色顔料、白色顔料、真珠光沢顔料等が配合される。局部的に光沢を与えればよい真珠光沢顔料のファンデーションへの配合量は、多くてもファンデーション全量の8質量%未満程度である。これに対し、体質顔料は、ファンデーション全体の特性を調整するために、通常、上記よりも多い量が配合される。

[0034] 化粧料は、本実施形態の光輝性顔料を、少量、言い換えると光輝性顔料が真珠光沢顔料として機能する程度に含んでいてもよく、相当量、言い換えると光輝性顔料が実質的に体質顔料又はそれに類似する顔料として機能する程度に含んでいてもよい。後者の場合は、化粧料全量に対する光輝性顔料の含有量を、例えば10質量%以上、特に12~18質量%としてもよい。

[0035] 化粧料は、本実施形態の光輝性顔料と共に、これとは異なる体質顔料をさらに含んでいてもよい。この場合、光輝性顔料と体質顔料との合計量に対し、光輝性顔料は、質量基準で、15~60%、好ましくは20~35の範囲で含まれていてもよい。体質顔料は、例えば、タルク、セリサイト、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化

マグネシウム、ゼオライト、及びベントナイトから選ばれる少なくとも1つである。これらの体質顔料のみでは不足する光沢を、不要な着色を避けながら、本実施形態の光輝性顔料は補う。本実施形態の光輝性顔料の上記範囲での配合は、明るく自然な外観を提供できる化粧料の実現に適している。

[0036] 以下、実施例により本発明の具体例を説明するが、以下の実施例も本発明を制限する趣旨で提示するものではない。以下の実施例及び比較例から得た光輝性顔料の特性は、以下のように評価した。

[0037] (触感；M I U及びMMD)

すべり性に対応するM I U及び滑らかさに対応するMMDは、カトーテック社製の摩擦感テスター「K E S - S E」を用いて測定した。摩擦子には10mm角のシリコン素子を用い、測定条件は、静荷重50g、測定速度1mm/秒とした。測定対象試料は、光輝性顔料を黒色人工皮革（イデアテックジャパン社製「プロテインレザー（登録商標）サプラーレ」）の上に単位面積あたり質量が1.3mg/cm²となるように均一に散布して作製した。なお、測定時の相対湿度は54%であった。

[0038] (反射光；輝度及び色)

反射光の輝度L*は、コニカミノルタ社製の測色計「C R - 4 0 0」を用いて測定した。測定対象試料は、光輝性顔料を透明アクリル樹脂（日本ペイント社製ニッペアクリル「オートクリヤスーパー」）に10質量%となるように添加し混合した組成物を白地/黒地の隠蔽率測定用紙上に塗布して作製した。組成物は塗膜の厚さが9mil（約228.6μm）となるように塗布したが、乾燥後の塗膜の厚さは70~80μmとなった。用いた光源はD65光源、測定面は黒地塗布面である。測定した反射光は垂直反射光とした。反射光はC I E 2° 視野等色関数を用いて観測した。

[0039] (膜厚、基体厚さ)

被膜の膜厚及び基体の厚さは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて光輝性顔料の断面を観察することにより測定した。

[0040] (平均粒子径D50)

フレーク状基体の平均粒子径は、測定対象とするフレーク状基体を水に分散させ、マイクロトラック社製「MT3300」で体積累積50%相当径（D50）を測定した。

[0041]（実施例1）

・フレーク状基体の前処理

実施例1では、フレーク状基体として、平均粒径（D50）が $80\mu\text{m}$ 、厚さが $1.3\mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを用いた。本実施例及び以降の実施例で使用したフレーク状ガラスは、いずれも日本板硝子社製ガラスフレーク（登録商標）であり、多成分ガラスにより構成されている。この多成分ガラスは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 及び CaO を含み、さらにアルカリ成分（ Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選ばれる少なくとも1種）を含んでいる。まず、フレーク状基体150gを水1.5Lと混合して攪拌した。次いで、これに塩酸を添加し、pHを1.45～1.55に調整した。引き続き、これに濃度1.3質量%の塩化錫（IV）水溶液9.06mLを加えた。その後、さらに攪拌を継続し、ろ過により粉末と液体とを分離した。分離した粉末を水に分散させ、再度ろ過して、前処理済みフレーク状基体を得た。

[0042] ・酸化ジルコニウム含有膜の形成

前処理済みフレーク状基体150gと水1.5Lとを混合し、 $75\pm 3^\circ\text{C}$ に昇温した。次いで、これに塩酸及び水酸化ナトリウムを添加し、pHを2.0～3.5に調整した。引き続き、濃度20質量%の硫酸ジルコニウム水溶液と濃度10質量%の水酸化ナトリウム水溶液とを同時に上記pHを維持しながら3.5時間滴下し、酸化ジルコニア膜を被覆した。その後、ろ過により粉末と液体とを分離した。分離した粉末は、塩酸でpH2.0～3.5に調整した水溶液に分散させて攪拌し、その後ろ過する操作2回と、水に分散させて攪拌し、その後ろ過する操作2回とを順次実施した。最後に、粉末を 180°C 、12時間の雰囲気乾燥させ、 600°C で2時間焼成した。こうして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0043] (実施例 2)

フレーク状基体として、平均粒径 (D50) が $18\ \mu\text{m}$ 、厚さが $1.3\ \mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0044] (実施例 3)

フレーク状基体として、平均粒径 (D50) が $8\ \mu\text{m}$ 、厚さが $0.3\ \mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0045] (実施例 4)

フレーク状基体として、平均粒径 (D50) が $120\ \mu\text{m}$ 、厚さが $1.3\ \mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0046] (実施例 5)

フレーク状基体として、平均粒径 (D50) が $160\ \mu\text{m}$ 、厚さが $1.3\ \mu\text{m}$ のフレーク状ガラスを用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0047] (実施例 6)

酸化ジルコニウム含有膜の形成工程において、滴下時間を 4 時間 30 分としたことを除いては、実施例 1 と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0048] (実施例 7)

フレーク状基体の前処理を実施することなく、酸化ジルコニウム含有膜を以下により形成した。用いたフレーク状基体は実施例 1 と同様である。

・酸化ジルコニウム含有膜の形成

水 $150\ \text{mL}$ に塩酸を添加して pH を $2.0\sim 3.5$ に調整した。これに尿素 $0.5\ \text{g}$ と硫酸ジルコニウム $21\ \text{g}$ とを順次添加した。引き続き、これにフレーク状基体 $6\ \text{g}$ を添加し、さらに 10 分間攪拌した。その後、ろ過により粉末と液体とを分離した。その後、得られた粉末を水で洗浄し、 $90\ ^\circ\text{C}$

、1. 5時間乾燥させ、さらに800℃で1時間焼成した。こうして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0049] (比較例1)

酸化ジルコニウム含有膜の形成工程において、滴下時間を4時間45分としたことを除いては、実施例1と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0050] (比較例2)

酸化ジルコニウム含有膜の形成工程において、滴下時間を6時間としたことを除いては、実施例1と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。

[0051] (比較例3)

日本板硝子社製「メタシャイン(登録商標)MT1080RS」を用いた。

[0052] 光輝性顔料を用い、表1の処方に基づいてファンデーションを調製した。ファンデーションを肌に塗布し、その外観を以下の指標に基づいて評価した。

4点：肌が自然に明るく見える。キラツキもない。

3点：肌は明るく見えるが、少しキラツキがある。

2点：肌がやや不自然な色味である。

1点：肌に不自然なキラツキが見られる。

評価の結果を光輝性顔料の特性と共に表2に示す。

[0053]

[表1]

(ファンデーション処方)

	成分	供給元、製品名	質量%
体質顔料	タルク	浅田製粉、JA46-R	35.34
	セリサイト	三信鉱工、セリサイトFSE	15.00
	光輝性顔料	表2及び3を参照	15.00
白色顔料	酸化チタン	テイカ、MP-1133	8.00
着色顔料	黄色酸化鉄	D I C、C33-9001	3.10
	赤色酸化鉄	D I C、C33-8001	0.86
	黒色酸化鉄	D I C、C33-7001	0.28
球状粉体	シリカ、酸化チタン	NSG、アパルックス®TWS22S13	7.00
	酸化チタン (Al、アミノ酸処理)	テイカ、MT-100TV	5.00
油分	メチルフェニルポリシロキサン	信越ケムコ、KF-56	1.00
	メチルポリシロキサン	信越ケムコ、KF-96A-100cs	1.00
	イソステアリルアルコール	日清オイリオ、コスメル222	2.00
	トリエチルヘキサノイン	日本精化、T. I. O	2.00
界面活性剤	セスキイソステアリン酸ソルビタン	日清オイリオ、コスメル182V	1.00
紫外線吸収剤	オキシベンゾイル、トフェノール	日清オイリオ、ムコトTAB	3.00
酸化防止剤	天然ビタミンE	エザイフードケカル、イミックスD	0.02
防腐剤	エチルパラベン	上野製薬	0.40
合計			100.00

[0054] [表2]

(光輝性顔料と化粧料の外観)

	光輝性顔料								化粧料
	基材			膜		反射光 色	触感 MMD	外観 評価	
	材料	D50	厚さ	主成分	厚さ				
実施例	1	ガラス	80	1.3	ZrO ₂	80	シルバー	0.30	4
	2	ガラス	18	1.3	ZrO ₂	80	シルバー	0.26	4
	3	ガラス	8	0.3	ZrO ₂	80	シルバー	0.30	4
	4	ガラス	120	1.3	ZrO ₂	80	シルバー	0.34	4
	5	ガラス	160	1.3	ZrO ₂	80	シルバー	0.54	3
	6	ガラス	80	1.3	ZrO ₂	110	黄～橙	0.35	4
	7	ガラス	80	1.3	ZrO ₂	90	シルバー	0.77	—
比較例	1	ガラス	80	1.3	ZrO ₂	130	赤	0.31	2
	2	ガラス	80	1.3	ZrO ₂	160	紫	0.33	2
	3	ガラス	80	1.3	TiO ₂	60	シルバー	1.31	1

・実施例7では錫前処理を実施していない。

[0055] なお、各実施例の光輝性顔料のL*は、40以上65以下の範囲にあった。

これに対し、比較例3の光輝性顔料のL*は、70を超えていた。

[0056] (実施例8)

フレーク状基体として、平均粒径(D50)が10μmの日本光研工業株

式会社製合成マイカを用いたことを除いては、試料1と同様にして、表面に酸化ジルコニウム含有膜が形成されたフレーク状基体を得た。なお、合成マイカの厚さは数 μm 以下であった。

[0057] (比較例4)

フレーク状基体である合成マイカの表面に酸化チタン含有膜が形成されたメルク社製「Timiron Ice Crystal」を用いた。

[0058] 光輝性顔料の特性を表3に示す。

[0059] [表3]

(光輝性顔料と化粧品の外観)

	光輝性顔料								化粧品 外観 (点)
	基体 (単位 μm)			膜 (単位 nm)		反射光		触感	
	材料	D50	厚さ	主成分	厚さ	色	L*	MMD	
実施例8	マイカ	10	*	ZrO ₂	90	シルバー	47.3	1.48	4
比較例4	マイカ	100	*	TiO ₂	—	シルバー	70.7	1.55	1

・マイカの厚さはサブミクロンから数 μm の幅広い範囲に分布していた。

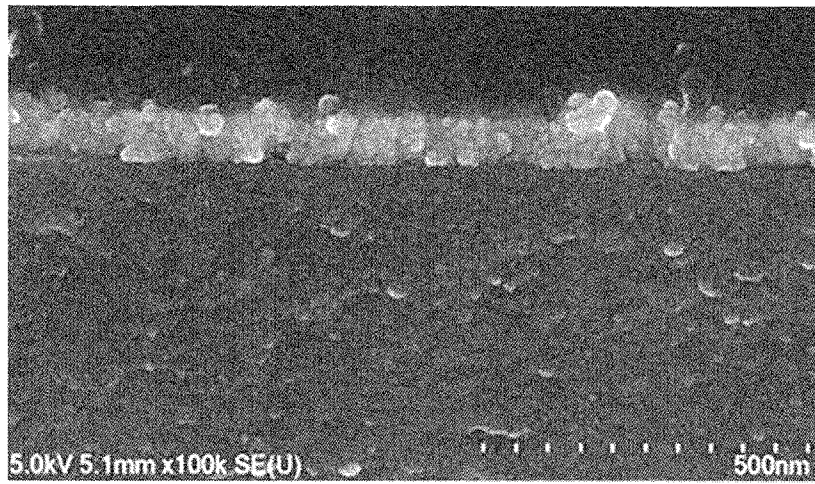
[0060] 表2及び表3より、各実施例で形成した酸化ジルコニウム含有膜は、酸化チタン含有膜よりも、外観のみならず、光輝性顔料が与える滑らかさの点でも優れていることが理解できる。滑らかさの改善は、フレーク状基体としてフレーク状ガラスを用いた場合、さらにフレーク状基体に錫前処理を実施した場合、に顕著となった。酸化ジルコニウム含有膜による反射光及び輝度は、化粧品の顔料、特に化粧品全体の特性を調整するための顔料に適している。

[0061] SEMを用いて酸化ジルコニウム含有膜を形成したフレーク状基体を観察した結果を図1及び図2に示す。図1に示した断面には、膜厚90nmの酸化ジルコニウム含有膜が示されている。図1及び図2に示したように、酸化ジルコニウム含有膜は、数十nm程度の大きさの粒子により緻密に構成されていた。

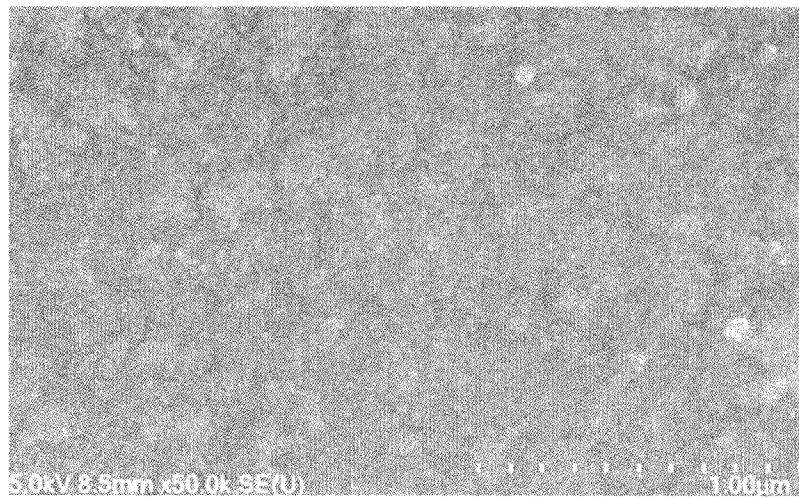
請求の範囲

- [請求項1] 光輝性顔料を含む化粧品であって、
前記光輝性顔料は、フレーク状基体と、前記フレーク状基体上の酸化ジルコニウムを含む被膜と、を備え、
前記被膜の膜厚が40nm以上120nm以下である、化粧品。
- [請求項2] 前記光輝性顔料の平均摩擦係数の平均偏差（MMD）が1.5以下である、請求項1に記載の化粧品。
- [請求項3] 前記MMDが0.6以下である、請求項2に記載の化粧品。
- [請求項4] 前記フレーク状基体の平均粒径（D50）が180 μ m以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の化粧品。
- [請求項5] 前記フレーク状基体がフレーク状ガラスである、請求項1～4のいずれか1項に記載の化粧品。
- [請求項6] 前記光輝性顔料を10～35質量%の範囲で含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の化粧品。
- [請求項7] 前記光輝性顔料とは異なる体質顔料をさらに含み、
前記光輝性顔料と前記体質顔料との合計量に対し、前記光輝性顔料を、質量基準で15～60%の範囲で含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の化粧品。
- [請求項8] ベースメイクアップ化粧品である、請求項1～7のいずれか1項に記載の化粧品。
- [請求項9] ファンデーションである、請求項8に記載の化粧品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09C 3/06</i> (2006.01)i; <i>A61Q 1/02</i> (2006.01)i; <i>A61Q 1/12</i> (2006.01)i; <i>A61K 8/28</i> (2006.01)i FI: A61K8/28; A61Q1/02; A61Q1/12; C09C3/06		
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) C09C3/06; A61Q1/02; A61Q1/12; A61K8/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/013654 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 February 2011 (2011-02-03) claims, paragraphs [0032], [0052]-[0053]	1-4, 6-9 5
X A	JP 6-116507 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 26 April 1994 (1994-04-26) claims, paragraphs [0002], [0022]-[0025], [0033]	1-5 6-9
X A	JP 2002-038051 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 06 February 2002 (2002-02-06) claims, paragraphs [0046]-[0047], [0049]-[0050], [0086]-[0087], [0097], example 18	1-9
A	WO 2003/011235 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 13 February 2003 (2003-02-13) 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.		
* 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 28 June 2022		Date of mailing of the international search report 26 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/020519

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2011/013654 A1	03 February 2011	(Family: none)	
JP 6-116507 A	26 April 1994	(Family: none)	
JP 2002-038051 A	06 February 2002	(Family: none)	
WO 2003/011235 A1	13 February 2003	US 2004/0213820 A1 entire text	
		EP 1413284 A1	
		CN 1476319 A	
		KR 10-2004-0021578 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09C 3/06(2006.01)i; A61Q 1/02(2006.01)i; A61Q 1/12(2006.01)i; A61K 8/28(2006.01)i FI: A61K8/28; A61Q1/02; A61Q1/12; C09C3/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09C3/06; A61Q1/02; A61Q1/12; A61K8/28 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2011/013654 A1 (富士フイルム株式会社) 03.02.2011 (2011-02-03) 請求の範囲, 段落0032, 0052-0053	1-4, 6-9 5
X A	JP 6-116507 A (日本板硝子株式会社) 26.04.1994 (1994-04-26) 特許請求の範囲, 段落0002, 0022-0025, 0033	1-5 6-9
X	JP 2002-038051 A (日本板硝子株式会社) 06.02.2002 (2002-02-06) 特許請求の範囲, 段落0046-0047, 0049-0050, 0086-0087, 0097, 実施例18	1-9
A	WO 2003/011235 A1 (日本板硝子株式会社) 13.02.2003 (2003-02-13) 全文	1-9
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.06.2022	国際調査報告の発送日 26.07.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田中 雅之 4D 8378 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/020519

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2011/013654 A1	03.02.2011	(ファミリーなし)	
JP 6-116507 A	26.04.1994	(ファミリーなし)	
JP 2002-038051 A	06.02.2002	(ファミリーなし)	
WO 2003/011235 A1	13.02.2003	US 2004/0213820 A1 全文	
		EP 1413284 A1	
		CN 1476319 A	
		KR 10-2004-0021578 A	