



— 5 2 — 2 — 2 1 1 O X I A 総合知的  
財産事務所内 Kanagawa (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, IR, IS, 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, 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, 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))

---

excellent touch characteristics.

(57) 要約 : 本発明の多孔質セルロース粒子は、グルコース分子を構成単位とした I 型の結晶形である結晶性セルロースが集合して形成されている。すなわち、自然原料により高い真球度の多孔質セルロース粒子が実現した。多孔質セルロース粒子は、平均粒子径が 0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$  未満、比表面積が 50 ~ 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、真球度が 0.85 以上である。このような多孔質セルロース粒子が配合された化粧料は、優れた感触特性を有している。

## 明 細 書

発明の名称：

多孔質セルロース粒子とその製造方法、および化粧品

### 技術分野

[0001] 本発明は、良好な生分解性を持つセルロースが集まって形成された多孔質セルロース粒子に関し、特に、高い真球度の多孔質セルロース粒子とこれを含む化粧品に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、石油由来の合成高分子（プラスチック）は、さまざまな産業で利用されている。合成高分子の多くは、長期安定性を求めて開発されているため、自然環境中で分解されない。これにより、様々な環境問題が起こっている。例えば、水環境に流出したプラスチック製品が長い期間蓄積され、海洋や湖沼の生態系に大きな害を与えている。また、近年、マイクロプラスチックと呼ばれる長さが5 mm以下からナノレベルまでの微細なプラスチックが大きな問題となっている。マイクロプラスチックに該当するものとして、化粧品用品などに含まれる微粒子、加工前のプラスチック樹脂の小さな塊、大きな製品が海中で浮遊するうちに微細化した物、などが挙げられている。

[0003] 近年では、数百 $\mu$ m級のプラスチック粒子（例えば、ポリエチレン粒子）を化粧品に配合して、化粧品の感触特性を向上させている。プラスチック粒子は、真比重が軽いため下水処理場で除去し難く、河川、海洋、池沼等に流れ出易い。更に、プラスチック粒子は、殺虫剤などの化学物質を吸着し易いため、生物濃縮により人体に影響を与える虞がある。このことは国連環境計画等でも指摘されており、各国、各種業界団体が規制を検討している。

[0004] また、自然派化粧品やオーガニック化粧品に関心が高まっており、化粧品の自然・オーガニック指数表示に関するガイドライン（ISO 16128）が制定されている。このガイドラインによれば、製品中の原料を、例えば、自然原料、自然由来原料、非自然原料に分類し、各原料の含有量に基づいて

指数が算出される。今後、このガイドラインに沿って商品に指数が表示されることとなるため、自然由来原料、更に、自然原料が要求されるであろう。

[0005] このような背景から、自然環境中で微生物などにより水と二酸化炭素に分解され、自然界の炭素サイクルに組み込まれる生分解性プラスチックが注目されている。特に、植物由来の自然原料であるセルロース粒子は、環境に流出しても水に浮くことがなく、また、良好な生分解性を持つため、環境問題を引き起こす懸念が少ない。例えば、セルロースが溶解した銅アンモニア溶液を酸で中和して9～400nmの真球状の再生セルロース粒子を得ることが知られている（例えば、特許文献1を参照）。また、セルロース溶液を噴霧して気相中で液滴を形成し、この液滴を凝固液に接触させて、球状の再生セルロース粒子を得ることが知られている（例えば、特許文献2を参照）。これらは、意図的な化学修飾を行うプロセスにより得られたI型の結晶形セルロースを用いてセルロース粒子を作製している。このような再生セルロース粒子は、前述のガイドラインの定義によれば、自然由来原料に分類される。一方、意図的な化学修飾を行わないプロセスにより得られるセルロースを用いて、スクラブ剤に適した強度と崩壊性を持つ粉末状セルロース粒子も知られている（例えば、特許文献3を参照）。また、有機溶媒に分散させたセルロースをスプレードライ法により造粒、乾燥し、結晶形がI型の多孔質セルロース粒子を作製することが知られている（例えば、特許文献4を参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2008-84854号公報  
特許文献2：特開2013-133355号公報  
特許文献3：特開2017-88873号公報  
特許文献4：特開平2-84401号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] セルロース粒子をプラスチックビーズの代替として化粧品に用いるために、以下の2点がセルロース粒子に求められている。

(1) 自然原料とみなされるために、意図的な化学修飾を行わないプロセスによって得られるI型の結晶形セルロースで形成されること。

(2) 高い真球度や良好な流動性を備え、化粧料の感触特性を向上させること。

[0008] 特許文献1、2に記載の再生セルロース粒子は前述のガイドラインでは自然原料としてみなされなかった。また、特許文献3に記載のセルロース粒子は真球度が0.1~0.7であり、化粧品に良好な感触特性を与えることができなかった。特許文献4のように、スプレードライ法を用いてセルロース粒子を得ることはできるが、スプレードライ法では乾燥速度が速いために、十分な真球度の粒子が得られなかった。そのため、化粧品に配合した際に均一な転がり性が得られなかった。

[0009] そこで、本発明の目的は、意図的な化学修飾を行わないプロセスによって得られるI型の結晶形セルロースを用いて、高い真球度と良好な流動性を兼ね備える多孔質セルロース粒子を実現することにある。このような多孔質セルロース粒子が配合された化粧品は、環境問題を引き起こす懸念が少なく、さらに、従来のプラスチックビーズと同様な感触特性を得ることができる。

## 課題を解決するための手段

[0010] 本発明による多孔質セルロース粒子は結晶性セルロースが集合した粒子であって、多孔質セルロース粒子の平均粒子径 $d_1$ が0.5~50 $\mu\text{m}$ 未満、比表面積が25~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、真球度が0.85以上である。ここで、結晶性セルロースは、グルコース分子を構成単位としたI型の結晶形を持っている。

[0011] また、細孔容積PVを、0.2~5.0 $\text{ml}/\text{g}$ の範囲とした。さらに、平均細孔径PDを、2~200 $\text{nm}$ の範囲とした。また、平均粒子径 $d_3$ が1 $\text{nm}$ ~1 $\mu\text{m}$ の結晶性セルロースを用いることとした。また、多孔質セルロ

ース粒子として、外殻の内部に空洞を有する中空粒子を用いることとした。

[0012] さらに、多孔質セルロース粒子の水分散液を、超音波分散機を用いて60分間分散させたとき、分散後の平均粒子径 $d_2$ と、分散前の平均粒子径 $d_1$ の比( $d_2/d_1$ )が、0.95~1.05の範囲にある。

[0013] 本発明による多孔質セルロース粒子の製造方法は、I型の結晶形である結晶性セルロースの分散液と界面活性剤と非水系溶媒を混合して、乳化液滴を含む乳化液を調製する乳化工程と、乳化液滴を脱水処理する脱水工程と、脱水工程で得られた非水系溶媒分散体を固液分離して多孔質セルロース粒子を固形物として得る工程と、を備えている。

[0014] また、乳化工程で得られた乳化液を0~-50℃の範囲で冷却することにより、乳化液滴中の水を凍結させた凍結乳化液を用いてもよい。

[0015] 上述したいずれかの多孔質セルロース粒子を化粧品成分とともに配合して、化粧品を作製することができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1による多孔質セルロース粒子の外観を示すSEM写真である。

[図2]比較例4による多孔質セルロース粒子の外観を示すSEM写真である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 本発明による多孔質セルロース粒子は、「グルコース分子を構成単位としたI型の結晶形」を持つ結晶性セルロース（以後、「I型の結晶性セルロース」と称す）が集って形成されている。この多孔質セルロース粒子は、平均粒子径 $d_1$ が0.5 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 未満、真球度が0.85以上、比表面積が25~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ である。多孔質セルロース粒子の平均粒子径 $d_1$ は化粧料の感触特性に影響を与える。0.5 $\mu\text{m}$ 未満では、転がり感、転がり感の持続性、均一な延び広がり性などの感触特性が著しく低下する。一方、50 $\mu\text{m}$ を超える平均粒子径では、粒子粉体に触ったとき、ざらつきが感じられ、ソフト感としっとり感が低下する。平均粒子径 $d_1$ は1~20 $\mu\text{m}$ が好ましく、1~10 $\mu\text{m}$ が最適である。ここでは、レーザー回折法により平均粒子径 $d_1$ を求めた。

- [0018] 比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、水系環境に流出した際に生分解の速度が充分ではない。一方、比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、粒子が脆くなり、肌に塗布した際に崩壊することがある。比表面積は $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。
- [0019] また、真球度が $0.85$ 未満の粒子が配合された化粧品では、良好な転がり性が得られない。真球度は $0.90$ 以上が特に好ましい。ここで、真球度は走査型電子顕微鏡の写真から画像解析法により求めた。
- [0020] 多孔質セルロース粒子の粒子変動係数(CV)は、 $50\%$ 以下が好ましい。粒子変動係数が $50\%$ を超えると、均一な転がり性を阻害するおそれがある。粒子変動係数は、 $40\%$ 以下、特に $30\%$ 以下が好ましい。なお、粒子変動係数は、小さいほど好適であるものの、狭小分布の粒子を得ることは工業的に困難である。概ね $3\%$ 以上であれば製造上、特に問題にはならない。
- [0021] ここで、多孔質粒子中のI型の結晶性セルロースの含有量は、 $50\%$ 以上が望ましい。II～IV型など、他の結晶形のセルロースを含んでいても良い。I型の結晶性セルロースの含有量は、 $75\%$ 以上、特に $90\%$ 以上が好ましい。含有量が多いほど前述のガイドラインによる自然指数が高くなる。なお、セルロースの結晶形は、赤外分光法にて同定することができ、I型の結晶形は、 $3365 \sim 3370 \text{ cm}^{-1}$ に強い吸収が認められる。その他、固体 $^{13}\text{C}$  NMR法によるケミカルシフトの違いや、X線回折法による回折角から同定することもできる。また、結晶形は、 $I\alpha$ 、 $I\beta$ の何れの構造でも良く、混合していても良い。
- [0022] さらに、多孔質セルロース粒子の細孔容積(PV)が $0.2 \sim 5.0 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径(PD)が $2 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましい。細孔容積が $0.2 \text{ ml/g}$ 未満の粒子は、弾性が低く、ソフトな感触特性が得られにくい。一方、 $5.0 \text{ ml/g}$ を超える粒子は、強度が脆いため、肌に塗布した際に崩壊するおそれがある。細孔容積は $0.2 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ が、より好ましい。また、平均細孔径が、 $2 \text{ nm}$ 未満の場合、感触特性に大きな影響はないものの、生分解性が低下する。一方、 $200 \text{ nm}$ を超えると、粒子

の強度が脆くなる。

[0023] 化粧料の製造工程で多孔質セルロース粒子が崩壊すると、当初想定していた機能が得られないおそれがある。そのため、製造工程中に粒子の平均粒子径が変化しないことが望ましい。そこで、多孔質セルロース粒子を蒸留水に分散させ、超音波分散機を用いて60分間超音波を印加する試験を行った。試験後の平均粒子径 $d_2$ と試験前の平均粒子径 $d_1$ の比( $d_2/d_1$ )は、0.95~1.05が好ましい。この比が0.95未満の粒子は強度が低く、製造工程における機械的負荷により崩壊し、感触改良効果が得られないおそれがある。一方、この比が1.05を超える粒子は、水中で膨潤する粒子である。そのため、製造工程後に化粧料が増粘しやすく、品質安定性を担保できない。さらに、感触特性も変化するおそれがある。この比は、0.97~1.03が特に好ましい。

[0024] また、多孔質セルロース粒子は、外殻の内部に空洞が形成された中空構造でもよい。このような中空粒子は同径の中実粒子より軽いため、同じ重量に含まれる粒子数は中実粒子より多くなる。ここで、外殻は多孔質であり、窒素ガスが通過できる程度の多孔性を持つことが好ましい。さらに、外殻の厚さ $T$ と多孔質セルロース粒子の外径 $OD$ の比( $T/OD$ )は、0.02~0.45の範囲が好ましい。この比が0.45を超えると、中実粒子と実質的に同等になってしまう。一方、この比が、0.02未満であると、粒子が崩壊しやすい。この比は、0.04~0.30の範囲が特に好ましい。

[0025] 多孔質セルロース粒子を形成するI型の結晶性セルロースは、平均粒子径 $d_3$ が1nm~1 $\mu$ mであることが好ましい。微細な平均粒子径の粒子で形成された多孔質セルロース粒子は、良好な生分解性を発揮する。結晶性セルロースの平均粒子径 $d_3$ は、0.1~0.5 $\mu$ mが特に好ましい。その他、電子顕微鏡写真で計測される太さが1~500nm、長さが1 $\mu$ m以上のセルロースナノファイバーや、太さが10~50nm、長さが100~500nmのセルロースナノクリスタルも結晶性セルロースとして好適である。

[0026] I型の結晶性セルロースは、植物繊維を蒸解して得られるセルロース繊維

や市販のセルロース粉末（旭化成社製セオラス（登録商標）PH-101等）をウォータージェット法などの機械処理やTEMPO酸化法などの化学処理により解繊して得ることができる。あるいは、市販の水分散体（例えば、旭化成社製セオラスRC、第一工業製薬社製レオクリスタ（登録商標）、スギノマシン社製BiNFis（登録商標）、草野作工社製Fibnano等）をI型の結晶性セルロースとして用いてもよい。

[0027] <多孔質セルロース粒子の製造方法>

次に、多孔質セルロース粒子の製造方法について説明する。はじめに、I型の結晶性セルロースの分散液と界面活性剤と非水系溶媒を混合して、乳化させる（乳化工程）。これにより乳化液滴を含む乳化液が得られる。次に、乳化液を脱水処理する（脱水工程）。これにより、乳化液滴中の水が緩慢に除去される。次に、固液分離して多孔質セルロース粒子を固形物として取り出す（固液分離工程）。この固形物を乾燥して解砕することにより、多孔質セルロース粒子の粉体を得られる（乾燥工程）。

[0028] 以下、各工程を詳細に説明する。

[0029] [乳化工程]

まず、I型の結晶性セルロースの分散液を用意する。この分散液の固形分濃度を0.01～5%の範囲に調整して、適切な粘度の分散液とする。固形分濃度が5%を超える場合は、通常、粘度が高くなり、乳化液滴の均一性が損なわれることがある。0.01%未満では経済性が悪く、特に利点もない。なお、分散液の溶媒は水が好ましい。

[0030] この分散液と非水系溶媒と界面活性剤を混合する。非水系溶液は、乳化のために必要である。非水系溶液は、水と相溶しないものであればよく、一般的な炭化水素溶媒を用いることができる。界面活性剤は、油中水滴型の乳化液滴を形成するために添加される。界面活性剤のHLB値は1～10が適している。非水系溶媒の極性に応じて、最適なHLB値を選択すればよい。HLB値は特に1～5の範囲が好ましい。また、異なるHLB値の界面活性剤を組み合わせてもよい。

[0031] 次に、この混合溶液を乳化装置により乳化させる。この時、平均径が、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ の乳化液滴を含む乳化液が得られるように、乳化条件を設定する。乳化液滴中には水に分散したI型の結晶性セルロースが存在している。乳化装置には、一般的な高速せん断装置を用いることができる。この他、より微細な乳化液滴が得られる高圧乳化装置、より均一な乳化液滴が得られる膜乳化装置、マイクロチャンネル乳化装置などの公知の装置を目的に応じて適用できる。

なお、乳化液滴の平均径は次のように測定した。乳化液をスライドガラスに滴下し、その上からカバーガラスを被せる。デジタルマイクروسコープ（キーエンス社製、VHX-600）により、カバーガラス越しに30~2000倍の倍率で撮影し、乳化液滴の写真投影図を得る。この写真投影図から、50個の液滴を任意に選び、付属のソフトウェアにて円相当径を算出する。それら50個の円相当径の平均値を平均径（平均液滴径）とした。

[0032] [脱水工程]

次に、乳化工程で得られた乳化液を脱水処理する。常圧または減圧下で加熱することにより、水を蒸発させる。これにより、乳化液滴から水が除去され、粒子径 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ の多孔質セルロース粒子（I型結晶性セルロースの集合体）を含む非水系溶媒分散体を得られる。

[0033] 例えば、常圧下の加熱脱水法では、冷却管を備えたセパラルフラスコを加熱し、非水系溶媒を回収しながら、脱水を行う。また、減圧下の加熱脱水法では、ロータリーエバポレーターや蒸発缶など用いて減圧加熱し、非水系溶媒を回収しながら、脱水を行う。後述の固液分離工程で非水系溶媒分散体から多孔質セルロース粒子を固形物として取り出せる程度まで脱水を行うことが好ましい。脱水が不十分だと、固液分離工程で球状粒子としての形態を維持できず、高い真球度が得られない。

[0034] [固液分離工程]

固液分離工程では、従来公知の濾過、遠心分離などの方法で、脱水工程で得られた非水系溶媒分散体から固形分を分離する。これにより、多孔質セル

ロース粒子のケーキ状物質が得られる。

[0035] さらに、得られたケーキ状物質を洗浄してもよい。これにより、界面活性剤を低減できる。多孔質セルロース粒子を乳化物等の液体製剤に配合する場合、界面活性剤が長期安定性を阻害するおそれがある。そのため、多孔質セルロース粒子に含まれる界面活性剤の残留量は500ppm以下が好ましい。界面活性剤を低減させるためには、有機溶媒を用いて洗浄すると良い。

[0036] [乾燥工程]

乾燥工程では、常圧または減圧下での加熱により、固液分離工程で得られたケーキ状物質に含まれる非水系溶媒を蒸発させる。これにより、平均粒子径0.5~25 $\mu$ mの多孔質セルロース粒子の乾燥粉体を得られる。

[0037] また、乳化工程で得られた乳化液を-50~0 $^{\circ}$ Cの範囲で冷却してから脱水工程を行ってもよい。すなわち、乳化液滴中の水を凍結させて凍結乳化物とする。凍結乳化物を常温に戻してから脱水工程を行う。凍結温度が-50 $^{\circ}$ C~-10 $^{\circ}$ Cの場合には、中実構造の多孔質セルロース粒子が得られる。-10~0 $^{\circ}$ Cの場合には、中空構造の多孔質セルロース粒子が得られる。-10~0 $^{\circ}$ C程度の温度では、氷の結晶が徐々に成長する。結晶の成長に伴って、液滴中の結晶性セルロース（一次粒子）が液滴の外周に排斥される。そのため、外殻の内部に空洞が形成される。

[0038] <化粧品>

上述の多孔質セルロース粒子と各種化粧品成分を配合して化粧料を調製することができる。このような化粧品によれば、単一成分の無機粒子（シリカ粒子）と同様の転がり感、転がり感の持続性、及び均一な伸び広がり性、プラスチックビーズと同様のソフト感としっとり感を同時に得ることができる。すなわち、化粧料の感触改良材に求められる代表的な感触特性を満たすことができる。

[0039] 具体的な化粧料を表1に分類別に例示する。このような化粧料は、従来公知の一般的な方法で製造できる。化粧料は、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、クリーム状、ジェル状、ムース状、液状、クリーム状など

の各種形態で使用される。

[0040] 各種化粧品成分として代表的な分類や成分を表2に例示する。さらに、医薬部外品原料規格2006（発行：株式会社薬事日報社、平成18年6月16日）や、International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook（発行：The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association、Eleventh Edition2006）等に収載されている化粧品成分を配合してもよい。

[0041] [表1]

洗浄用化粧品	石鹸、クレンジングフォーム、メイク落とし用クリーム
スキンケア化粧品	保湿・肌荒れ防止、アクネ、角質ケア、マッサージ、しわ・たるみ対応、くすみ・くま対応、紫外線ケア、美白、抗酸化ケア用
ベースメイクアップ化粧品	パウダーファンデーション、リキッドファンデーション、クリームファンデーション、ムースファンデーション、プレスドパウダー、化粧下地
ポイントメイクアップ化粧品	アイシャドウ、アイブロー、アイライナー、マスカラ、口紅
ヘアケア化粧品	育毛用、フケ防止、かゆみ防止、洗浄用、コンディショニング・整髪、パーマメント・ウェーブ用、ヘアカラー・ヘアブリーチ用
ボディケア化粧品	洗浄用、日焼け防止、手荒れ防止、スリミング用、血行改善用、かゆみ抑制、体臭防止、制汗、体毛ケア、リベラント用、ボディパウダー
フレグランス化粧品	香水、オードパルファム、オードトワレ、オードコロン、シャワーコロン、練り香水、ボディローション、バスオイル
オーラルケア製品	歯磨き粉、マウスウォッシュ剤

[0042]

[表2]

分類	成分例
油脂類	オリーブ油、なたね油、牛脂、ホホバ油
ロウ類	カルナバロウ、キャンデリラロウ、ミツロウ
炭化水素類	パラフィン、スクワラン、合成及び植物性スクワラン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、マイクロクリスタリンワックス、ペンタン、ヘキサン
脂状酸類	ステアリン酸、リノレン酸、オレイン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸
アルコール類	イソステアリアルアルコール、オクタドデカノール、ラウリルアルコール、エタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール、リノールアルコール、セタノール、ステアリアルアルコール、ベヘニルアルコール
多価アルコール類	エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、1,3-ブチレングリコール
エステル類	アルキルグリセリルエーテル類、リノール酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸エチル、オレイン酸エチル、ラウリル酸セチル、オレイン酸デシル
糖類	ソルビトール、ブドウ糖、ショ糖、D-ハロース、混合異性化糖、プルラン
シリコン油	メチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルシリコン油、各種変性シリコン油、環状ジメチルシリコン油
シリコーングル	シリコーン系および/または他の有機化合物にて架橋させたシリコーングル
界面活性剤	アニオン系、カチオン系、アニオン系
ワックス	パーフルオロポリエーテル
各種高分子	アラビアガム、カラギーナン、寒天、キサンタンガム、ゼラチン、アルギン酸、プルラン、アルブミン、グアーガム、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、セルロースとその誘導体、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム
紫外線防衛剤	パラトキシエーテルオクテノール等のケイ酸系、サリチル酸系、安息香酸エステル系、ウロカン酸系、ベンゾフェノン系
無機化合物	酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ベンガラ、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、シリカ、マイカ、タルク、セリサイト、鹽化ホウ素、硫酸バリウム、パール光沢を有する雲母チタン（これらの複合物も含む） 〔必要に応じて表面処理（シリコン処理、フッ素処理、金属イオン処理など）を行ってもよい〕
樹脂粒子	ポリアクリル酸メチル、ナイロン、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ポリエチレン、ポリエーテル、ポリウレタン
美白成分	アルブチン、コウジ酸、ビタミンC、アスコルビン酸誘導体（アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム、ジ-パルミチン酸アスコルビル、アスコルビン酸グルコシド等）、植物抽出液（ブラスケンタキス、イオウ、油溶性甘草エキス、クワエキス等）、リノール酸、リノレン酸、乳酸、トランスキサム酸
肌荒れ改善成分	各種ビタミン類、カロチノイド、フラボノイド、タンニン、カフェイン誘導体、リグナン、サポニン、レチノイン酸及びレチノイン酸構造類似体、N-アセチルグルコサミン、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、グリチルリチン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、コラーゲン、エラスチン、キチン・キトサン、コンドロイチン硫酸ナトリウム等の生体高分子類、アミノ酸、ペプチド、セラミド、スフィンゴ脂質、セラミド、コレステロール及びその誘導体
その他の成分類	殺菌・防腐剤、酸化防止剤、変性又は未変性の粘土鉱物、各種有機顔料、溶剤、香料、水

実施例

[0043] 以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

[0044] [実施例1]

はじめに、I型の結晶性セルロースの分散液を準備する。本実施例では、I型セルロース（旭化成社製セオラスPH-101）50gを純水4950gに懸濁した。この懸濁液をマイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製M-7250-30）に100回通過させ、固形分濃度1%の分散液を調製した。

[0045] この分散液と非水溶性溶媒と界面活性剤を混合する。本実施例では、分散液50gを純水150gで希釈し、固形分濃度を0.25%とした。この希釈分散液を、ヘプタン（関東化学社製）3346gと界面活性剤AO-10V（花王社製）25gの混合溶液中に加え、乳化分散機（プライミクス社製T.K.ロボミックス）を使用して10000rpmで10分間攪拌した。これにより乳化され、乳化液滴を含む乳化液が得られた。この乳化液を、6

0°Cで16時間加熱し、乳化液滴を脱水した。さらに、ブフナー漏斗（関谷理化硝子器械社製3.2L）を用いて定量濾紙（アドバンテック東洋社製No. 2）で濾過した。その後、ヘプタンで繰り返し洗浄し界面活性剤を除去した。これにより得られたケーキ状物質を、60°Cで12時間乾燥した。この乾燥粉体を250mesh篩（JIS試験用規格篩）でふるいにかけて、多孔質セルロース粒子の粉体を得た。多孔質セルロース粒子のSEM写真を図1に示す。

[0046] 多孔質セルロース粒子の調製条件を表3に示す。また、多孔質セルロース粒子の粉体の物性を以下の方法で測定した。その結果を表4に示す。

[0047] (1) 各粒子の平均粒子径 ( $d_1$ 、 $d_3$ )、粒子変動係数 (CV)

レーザー回折法を用いて、各粒子の粒度分布を測定した。この粒度分布からメジアン値を求め、平均粒子径とした。このようにして、多孔質セルロース粒子の平均粒子径  $d_1$ 、I型の結晶性セルロースの平均粒子径  $d_3$  を求めた。さらに、多孔質セルロース粒子の粒度分布（母集団）から標準偏差  $\sigma$  と母平均  $\mu$  を求め、多孔質セルロース粒子の粒子変動係数 ( $CV = \sigma / \mu$ ) を得た。表4では百分率で表している。ここでは、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950v2（株式会社堀場製作所製）を用いて粒度分布を測定した。但し、セルロースナノファイバーやセルロースナノクリスタル等に代表される繊維状のI型結晶性セルロースの平均粒子径  $d_3$  については、「平均粒子径 =  $6000 \div (\text{真密度} \times \text{比表面積})$ 」の式を用いて等価球換算の平均粒子径を算出した。

[0048] (2) 超音波分散有無による平均粒子径比

レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（LA-950v2）で、分散条件を「超音波60分間」に設定し、分散させた。この超音波分散試験後、多孔質セルロース粒子の粒度分布を測定した。この粒度分布におけるメジアン値を超音波分散後の平均粒子径  $d_2$  とした。これから超音波分散試験前後の平均粒子径の比 ( $d_2 / d_1$ ) を求めた。

[0049] (3) 多孔質セルロース粒子の真球度

透過型電子顕微鏡（日立製作所製、H-8000）により、2000倍から25万倍の倍率で撮影し、写真投影図を得る。この写真投影図から、任意の50個の粒子を選び、それぞれの最大径DLと、これに直交する短径DSを測定し、比(DS/DL)を求めた。それらの平均値を真球度とした。

[0050] (4) 多孔質セルロース粒子の比表面積

多孔質セルロース粒子の粉体を磁性ルツボ（B-2型）に約30ml採取し、105℃の温度で2時間乾燥後、デシケーターに入れて室温まで冷却した。次に、サンプルを1g取り、全自動表面積測定装置（湯浅アイオニクス社製、マルチソープ12型）を用いて、比表面積(m<sup>2</sup>/g)をBET法にて測定した。多孔質セルロース粒子に配合したI型結晶性セルロースの密度(1.5g/cm<sup>3</sup>)でこれを換算し、単位体積当たりの比表面積を求めた。

[0051] (5) 多孔質セルロース粒子の細孔容積、細孔径

多孔質セルロース粒子の粉体10gをルツボに取り、105℃で1時間乾燥後、デシケーターに入れて室温まで冷却した。次いで、洗浄したセルに0.15g試料を取り、Belcorp mini II（日本ベル社製）を使用して真空脱気しながら試料に窒素ガスを吸着させ、その後、脱着させる。得られた吸着等温線から、BJH法により平均細孔径を算出する。また、「細孔容積(ml/g) = (0.001567 × (V - V<sub>c</sub>) / W)」という式から細孔容積を算出した。ここで、Vは圧力735mmHgにおける標準状態の吸着量(ml)、V<sub>c</sub>は圧力735mmHgにおけるセルブランクの容量(ml)、Wは試料の質量(g)を表す。また、窒素ガスと液体窒素の密度の比を0.001567とした。

[0052] [実施例2]

実施例1で得られた固形分濃度1%の分散液200gを、ヘプタン3346gと界面活性剤(AO-10V)25gの混合溶液中に加え、乳化分散機を使用して10000rpmで10分間攪拌し、乳化させた。このようにして得られた乳化液を、-5℃の恒温槽中で72時間静置し、乳化液滴中の水を凍結させた。その後、常温まで昇温し、解凍した。これをブフナー漏斗を

用いて定量濾紙で濾過した。さらに、ヘプタンで繰り返し洗浄し、界面活性剤を除去した。これにより得られたケーキ状物質から、実施例1と同様にして多孔質セルロース粒子の粉体を得た。実施例1と同様にこの粉体の物性を測定した。

[0053] 本実施例で得られた多孔質セルロース粒子の内部構造を調べた。粉体0.1gをエポキシ樹脂約1g（BUEHLER製EPO-KWICK）に均一に混合して常温で硬化させた後、FIB加工装置（日立製作所製、FB-2100）を用いて、試料を作製した。透過型電子顕微鏡（日立製作所製、HF-2200）を用いて、加速電圧200kVの条件下で、この試料のSEM像を撮影した。その結果、外殻の内部に空洞が形成された中空構造の粒子であった。このSEM像から、外殻の厚さTと外径ODを計測し、外殻の厚さ比（ $T/OD$ ）を求めた。

[0054] [実施例3]

実施例2と同様に乳化液を調製した。この乳化液を $-25^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫中で72時間静置した。これ以降は実施例2と同様にして、多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

[0055] [実施例4]

実施例1のセオラスPH-101の代わりにBinfish WMa-10002（スギノマシン社製）をI型セルロースとして用いて、固形分濃度1%の分散液を調製した。この分散液200gを、ヘプタン3346gと界面活性剤（AO-10V）25gの混合液中加入した。これ以降は実施例1と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

[0056] [実施例5]

実施例1と同様に、固形分濃度1%の分散液を調製した。この分散液200gを、ヘプタン3346gと界面活性剤（AO-10V）25gの混合液中加入した。これ以降は実施例1と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。ただし、乳化時の乳化分散機の回転速度を2000rpmに、乳化液の加熱時間（脱水時間）を24時間に変更した。

## [0057] [実施例 6]

乳化時の乳化分散機の回転速度を 5000 rpm に、乳化液の加熱時間を 16 時間に変更した。これ以外は実施例 5 と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

## [0058] [実施例 7]

I 型セルロースとして第一工業製薬社製 I-2SP を用いて、固形分濃度 1% の分散液を調製した。これ以外は実施例 4 と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

## [0059] [実施例 8]

乳化時の乳化分散機の回転速度を 800 rpm に変更した。これ以外は実施例 5 と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

## [0060] [比較例 1]

乳化液の脱水条件を 40℃ で 4 時間に変更した以外は実施例 4 と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。

## [0061] [比較例 2]

本比較例では、乳化法を用いずに噴霧乾燥法により結晶性セルロースの集合粒子を作製した。旭化成社製セオラス PH-101 20g、尿素 75g、水酸化リチウム 23g、蒸留水 500g を混合した。この混合液を -25℃ の恒温槽内で 2 時間冷却した。これを常温に昇温し、解凍することによりセルロースが溶解した溶液が得られる。この溶液を噴霧液として、スプレードライヤー (NIRO 社製、NIRO-ATOMIZER) により噴霧乾燥した。すなわち、入口温度 150℃、出口温度が 50~55℃ に設定した乾燥気流中に、2 流体ノズルの一方から噴霧液を 2L/hr の流量で、他方のノズルから 0.15MPa の圧力で気体を供給して噴霧乾燥した。これにより得られた乾燥粉体は II 型の結晶形を持つセルロースである。これを純水に懸濁し、ブフナー漏斗 (関谷理化硝子器械社製 3.2L) を用いて定量濾紙 (アドバンテック東洋社製 No. 2) で濾過した。その後、純水で繰り返し洗浄し、ケーキ状物質を得る。このケーキ状物質を 120℃ で 16 時間乾燥さ

せた後、250 mesh 篩（JIS 試験用規格篩）でふるいにかけて、多孔質セルロース粒子の粉体が得られた。この粉体の物性を実施例 1 と同様に測定した。

[0062] [比較例 3]

本比較例では、実施例 5 において、固形分濃度 1% の分散液の代わりに 4% の分散液を用いた。すなわち、I 型セルロース（旭化成社製セオラス PH-101）200 g を純水 4800 g に懸濁して、固形分濃度 4% の分散液を調製した。これ以外は実施例 5 と同様にして多孔質セルロース粒子を調製し、物性を測定した。ただし、乳化工程において、乳化分散機の回転速度を 800 rpm とした。

[0063] [比較例 4]

本比較例では、乳化法を用いずに噴霧乾燥法により結晶性セルロースの集合粒子を作製した。7% HCl 水溶液中に切断した溶解パルプ（DP）を加え、105℃で20分間加熱して加水分解を行った。ここで溶け残った酸不溶性の残渣を中和、洗浄、濾過・脱水して含水ケーキ（水分含有量 50%）を得た。この含水ケーキ 3.0 kg をニーダー（10L）で約1時間混練、摩砕した。得られたケーキに含まれる水分をイソプロピルアルコール（以下、IPA）で置換し、固形分濃度（固形成分：セルロース）5.5%、水分 0.4%、IPA 94.1% のスラリーを調製した。スラリーを電子顕微鏡で観察すると、確認できる粒子はほとんどが 1 μm 以下であった。このスラリーをスプレードライヤー（窒素循環型（防爆仕様））を用い噴霧乾燥した。得られた乾燥粉体を、330 mesh 篩（JIS 試験用規格篩）でふるいにかけて、多孔質セルロース粒子が得られた。この多孔質セルロース粒子の SEM 写真を図 2 に示す。この SEM 写真によれば、球形に近い粒子と、繊維状若しくは棒状の不定形状な粒子が混在しており、各粒子の真球度のばらつきが大きいことが窺える。多孔質セルロース粒子の物性を実施例 1 と同様に測定した。

[0064]

[表3]

	結晶性セルロース分散液			乳化条件		脱水(or 凍結)条件	
	種類	平均粒子径 (d3) [nm]	濃度 [%]	乳化分散 速度 [rpm]	乳化時間 [min.]	条件	時間 [Hr.]
実施例1	①	300	0.25	10000	10	加熱; 60°C	16
実施例2	①	300	1.0	10000	10	凍結; -5°C	72
実施例3	①	300	1.0	10000	10	凍結; -25°C	72
実施例4	②	100	1.0	10000	10	加熱; 60°C	16
実施例5	①	300	1.0	2000	10	加熱; 60°C	24
実施例6	①	300	1.0	5000	10	加熱; 60°C	16
実施例7	③	9	1.0	10000	10	加熱; 60°C	16
実施例8	①	300	1.0	800	10	加熱; 60°C	24
比較例1	②	100	1.0	10000	10	加熱; 40°C	4
比較例2	①	300	1.0	-	-	-	-
比較例3	①	300	4.0	800	10	加熱; 60°C	24
比較例4	-	400	5.5	-	-	-	-

①:旭化成社製 セオラスPH-101 (I型結晶性セルロース)

②:スギノマシン社製 BiNFier-s WMa-10002 (I型結晶性セルロース)

③:第一工業製薬(株)製 I-2SP (I型結晶性セルロース)

[0065] [表4]

	多孔質セルロース粒子								
	平均粒子径 (d <sub>1</sub> ) μm	比表面積 m <sup>2</sup> /g	真球度	CV (%)	細孔容積 ml/g	平均 細孔径 nm	d <sub>2</sub> /d <sub>1</sub>	内部構造	T/OD
実施例1	1.2	40	0.95	12	0.2	40	1.01	多孔質 中実	-
実施例2	4.3	39	0.90	20	0.9	40	1.01	多孔質 中空	0.11
実施例3	4.8	55	0.88	20	0.9	66	1.01	多孔質 中実	-
実施例4	5.0	120	0.87	26	0.3	40	1.01	多孔質 中実	-
実施例5	13.2	40	0.88	33	0.2	40	1.01	多孔質 中実	-
実施例6	9.3	40	0.89	28	0.2	40	1.01	多孔質 中実	-
実施例7	4.4	450	0.92	24	0.3	22	1.00	多孔質 中実	-
実施例8	39.3	40	0.86	38	0.2	40	1.01	多孔質 中実	-
比較例1	5.1	119	0.52	52	1	41	0.96	多孔質 中実	-
比較例2	3.8	2	0.91	32	0.04	-	1.04	無孔質 中実	-
比較例3	83.0	41	0.85	51	0.2	40	1.02	多孔質 中実	-
比較例4	5.0	140	0.55	182	0.6	55	0.82	多孔質 中実	-

[0066] [多孔質セルロース粒子の粉体の感触特性]

次に、各実施例と比較例で得られた粉体の感触特性を評価した。各粉体について、20名の専門パネラーによる官能テストを行い、さらさら感、しっとり感、転がり感、均一な伸び広がり性、肌への付着性、転がり感の持続性、およびソフト感の7つの評価項目に関して聞き取り調査を行った。評価点

基準（a）に基づく各人の評価点を合計し、評価基準（b）に基づき感触特性を評価した。結果を表5に示す。その結果、各実施例の粉体は、化粧料の感触改良材として極めて優れているが、比較例の粉体は、感触改良材として適していないことが分かった。

評価点基準（a）

- 5点：非常に優れている。
- 4点：優れている。
- 3点：普通。
- 2点：劣る。
- 1点：非常に劣る。

評価基準（b）

- ◎：合計点が80点以上
- ：合計点が60点以上80点未満
- △：合計点が40点以上60点未満
- ▲：合計点が20点以上40点未満
- ×：合計点が20点未満

[0067] [表5]

評価試料	さらさら感	しっとり感	転がり感	均一な延び広がり	肌への付着性	転がり感の持続	ソフト感
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	◎	×	◎	▲	×	◎	▲
比較例1	○	△	×	×	▲	×	▲
比較例2	×	◎	○	▲	◎	○	○
比較例3	◎	×	◎	×	×	◎	×
比較例4	×	△	▲	×	○	×	×

[0068] [パウダーファンデーションの使用感]

多孔質セルローズ粒子の粉体を用いて表6に示す配合比率（重量％）となるようにパウダーファンデーションを作製した。すなわち、各実施例の粉体

を成分（１）として、成分（２）～（９）とともにミキサーに入れて攪拌し、均一に混合した。次に、化粧料成分（１０）～（１２）をこのミキサーに入れて攪拌し、さらに均一に混合した。得られたケーキ状物質を解砕処理した後、その中から約１２ｇを取り出し、４６mm×５４mm×４mmの角金皿に入れてプレス成型した。この様にして得られたパウダーファンデーションについて、２０名の専門パネラーによる官能テストを行った。肌への塗布中の均一な延び、しっとり感、滑らかさ、および、肌に塗布後の化粧膜の均一性、しっとり感、やわらかさの６つの評価項目に関して聞き取り調査を行った。前述の評価点基準（a）に基づく各人の評価点を合計し、前述の評価基準（b）に基づきファンデーションの使用感を評価した。結果を表７に示す。実施例による化粧料A～Hは、塗布中でも塗布後でも、使用感が優れている。しかし、比較例の化粧料a～dは、使用感がよくない。

[0069] [表6]

	パウダーファンデーションを構成する化粧料成分	配合比率 (重量%)
(1)	各実施例および比較例による粉体	10.0
(2)	セリサイト(シリコン処理)	40.0
(3)	タルク(シリコン処理)	29.0
(4)	マイカ(シリコン処理)	5.0
(5)	酸化チタン(シリコン処理)	7.0
(6)	黄酸化鉄(シリコン処理)	1.2
(7)	ベンガラ(シリコン処理)	0.4
(8)	黒酸化鉄(シリコン処理)	0.2
(9)	メチルパラベン	0.2
(10)	ジメチコン	4.0
(11)	流動パラフィン	2.0
(12)	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	1.0

[0070] [表7]

評価試料	塗布中			塗布後		
	均一な延び	しっとり感	滑らかさ	膜の均一性	しっとり感	やわらかさ
実施例1(化粧料A)	○	◎	○	○	◎	○
実施例2(化粧料B)	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3(化粧料C)	○	○	○	○	○	○
実施例4(化粧料D)	◎	○	◎	○	○	○
実施例5(化粧料E)	○	△	△	○	△	○
実施例6(化粧料F)	○	○	○	○	○	○
実施例7(化粧料G)	◎	○	◎	○	◎	◎
実施例8(化粧料H)	△	△	△	△	△	△
比較例1(化粧料a)	×	△	×	×	△	×
比較例2(化粧料b)	×	○	○	×	○	○
比較例3(化粧料c)	×	▲	×	×	▲	▲
比較例4(化粧料d)	×	▲	×	×	▲	×

## 請求の範囲

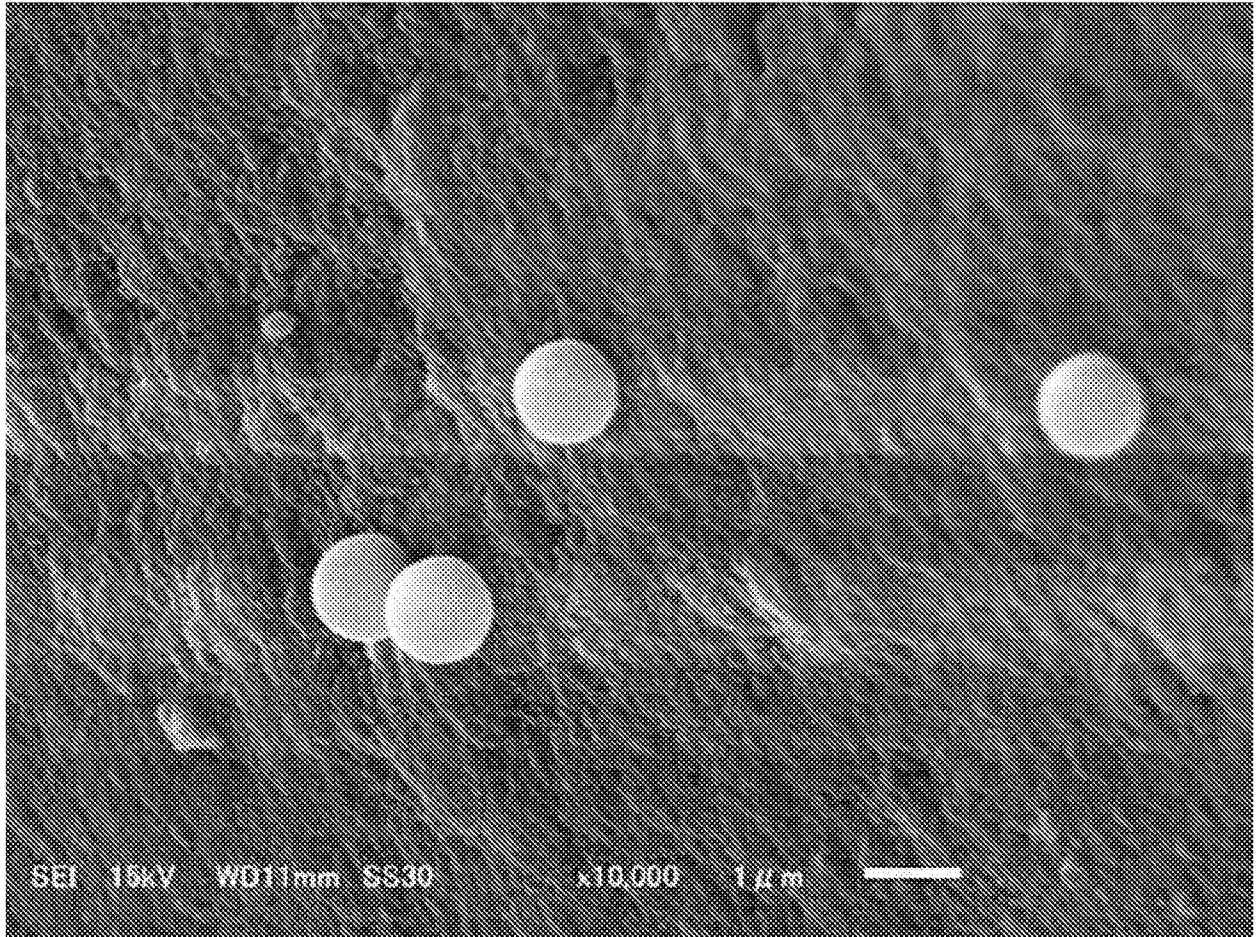
- [請求項1] 結晶性セルロースが集合して形成された多孔質セルロース粒子であって、  
前記結晶性セルロースは、グルコース分子を構成単位としたⅠ型の結晶形であり、  
前記多孔質セルロース粒子は、平均粒子径  $d_1$  が  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$  未満、比表面積が  $25 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、真球度が  $0.85$  以上であることを特徴とする多孔質セルロース粒子。
- [請求項2] 粒子変動係数 (CV) が  $50\%$  以下である請求項1に記載の多孔質セルロース。
- [請求項3] 細孔容積 (PV) が、 $0.2 \sim 5.0 \text{ml/g}$  であることを特徴とする請求項1または2に記載の多孔質セルロース粒子。
- [請求項4] 平均細孔径 (PD) が、 $2 \sim 200 \text{nm}$  であることを特徴とする請求項3に記載の多孔質セルロース粒子。
- [請求項5] 前記多孔質セルロース粒子の水分散液を、超音波分散機を用いて60分間分散させたとき、分散後の平均粒子径  $d_2$  と、分散前の平均粒子径  $d_1$  の比 ( $d_2/d_1$ ) が、 $0.95 \sim 1.05$  の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の多孔質セルロース粒子。
- [請求項6] 前記結晶性セルロースの平均粒子径  $d_3$  が  $1 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の多孔質セルロース粒子。
- [請求項7] 前記多孔質セルロース粒子は、外殻の内部に空洞を有する中空粒子であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の多孔質セルロース粒子。
- [請求項8] Ⅰ型の結晶形を持つ結晶性セルロースの分散液と界面活性剤と非水系溶媒を混合して、乳化液滴を含む乳化液を調製する乳化工程と、  
前記乳化液滴から水を除去する脱水工程と、

前記脱水工程で得られた非水系溶媒分散体を固液分離して多孔質セルロース粒子を固形物として得る工程と、を備えることを特徴とする多孔質セルロース粒子の製造方法。

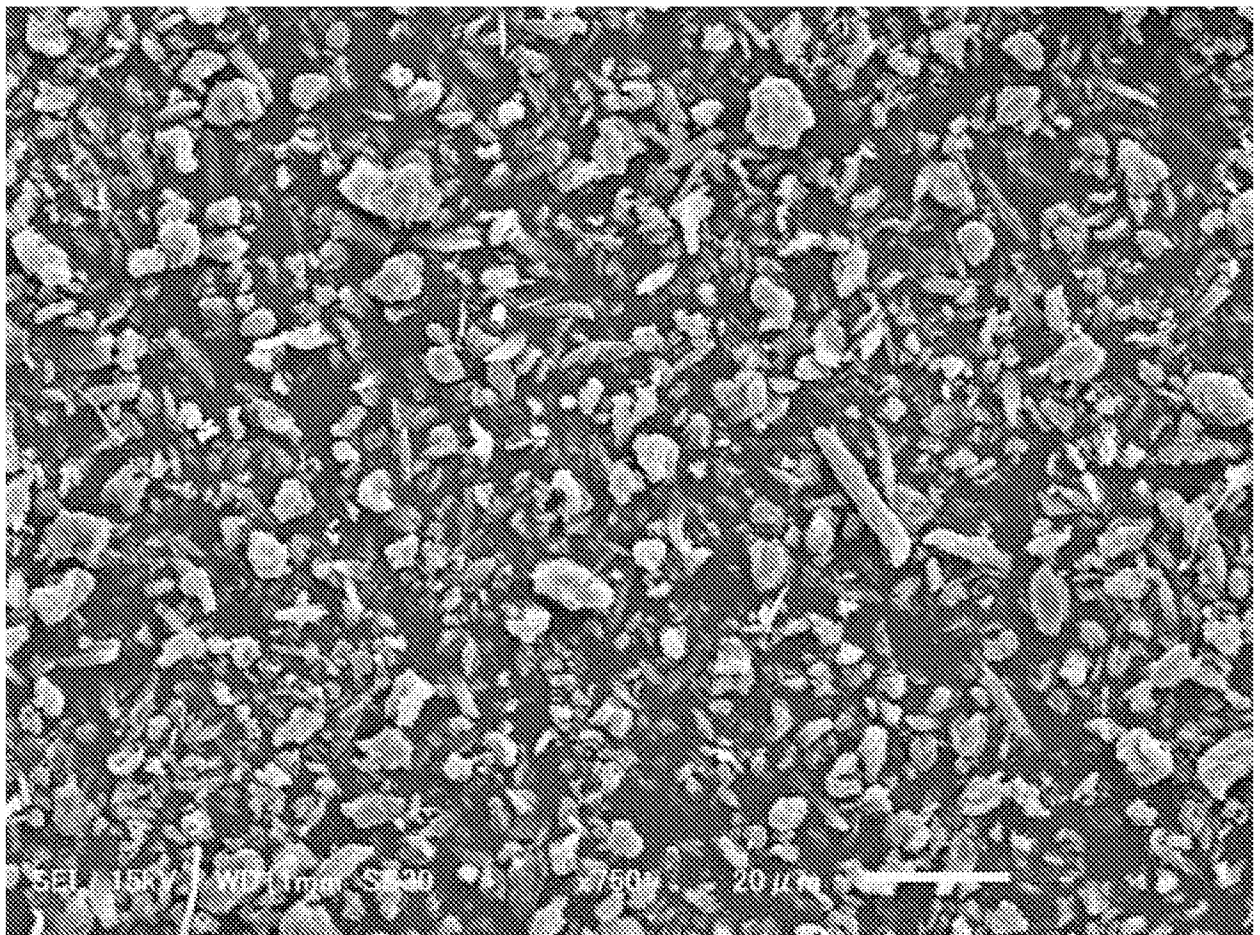
[請求項9] 前記乳化工程で得られた乳化液を0～-50℃の範囲で冷却し、前記乳化液滴中の水を凍結させた凍結乳化液を作製し、前記凍結乳化液を常温に戻してから前記脱水工程を行うことを特徴とする請求項8に記載の多孔質セルロース粒子の製造方法。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載の多孔質セルロース粒子が配合された化粧品。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08J3/16(2006.01) i, A61K8/73(2006.01) i, A61Q1/12(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) Int.Cl. C08J3/00-C08J3/28, A61K8/73, A61Q1/12		
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	1971-2019
	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019
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	WO 2014/038686 A1 (KANEKA CORP.) 13 March 2014, claims, paragraphs [0006], [0043]-[0044], [0047], [0050], [0060], [0062], [0070], examples & US 2015/0297820 A1, claims, paragraphs [0009], [0062]-[0063], [0066], [0069], [0080], [0082], [0091], examples & EP 2894171 A1	1-6
Y	WO 2015/046473 A1 (KANEKA CORP.) 02 April 2015, paragraphs [0068]-[0069] & US 2016/0244483 A1, paragraphs [0120]-[0121] & EP 3050902 A1	1-6
<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:	"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	
"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		
Date of the actual completion of the international search 13 September 2019 (13.09.2019)	Date of mailing of the international search report 24 September 2019 (24.09.2019)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-153449 A (KANEKA CORP.) 25 August 2016, claims, paragraphs [0011]-[0014], [0027]-[0028], [0045], examples (Family: none)	1-6
P, X	JP 2018-172578 A (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) 08 November 2018, examples & US 2018/0280256 A1, examples & CN 108685765 A & KR 10-2018-0111669 A	1-6, 8, 10
A	JP 11-181147 A (RENGO CO., LTD.) 06 July 1999, entire text & US 6225461 B1, entire text & EP 924255 A2	1-10
A	JP 10-195103 A (CHISSO CORPORATION) 28 July 1998, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2006/115198 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 02 November 2006, entire text & US 2009/0022791 A1, entire text & EP 1873196 A1 & CN 101203553 A	1-10
A	JP 2015-187255 A (FUJIFILM CORP.) 29 October 2015, entire text & US 2016/0355662 A1, entire text & CN 106062055 A	1-10
A	JP 6-254373 A (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) 13 September 1994, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2012/033223 A1 (KANEKA CORP.) 15 March 2012, entire text & US 2013/0172538 A1, entire text & EP 2626381 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08J3/16(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61Q1/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/00-C08J3/28, A61K8/73, A61Q1/12

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y	WO 2014/038686 A1 (株式会社カネカ) 2014.03.13, 請求の範囲, 段落[0006], [0043]-[0044], [0047], [0050], [0060], [0062], [0070], 実施例 & US 2015/0297820 A1, 請求の範囲, 段落[0009], [0062]-[0063], [0066], [0069], [0080], [0082], [0091], 実施例 & EP 2894171 A1	1-6
Y	WO 2015/046473 A1 (株式会社カネカ) 2015.04.02, 段落[0068]-[0069] & US 2016/0244483 A1, 段落[0120]-[0121] & EP 3050902 A1	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	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	

国際調査を完了した日  
13.09.2019

国際調査報告の発送日  
24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 F	5815
飛弾 浩一		
電話番号 03-3581-1101 内線	3430	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-153449 A (株式会社カネカ) 2016.08.25, 特許請求の範囲, 段落[0011]-[0014], [0027]-[0028], [0045], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2018-172578 A (日揮触媒化成株式会社) 2018.11.08, 実施例 & US 2018/0280256 A1, 実施例 & CN 108685765 A & KR 10-2018-0111669 A	1-6, 8, 10
A	JP 11-181147 A (レンゴー株式会社) 1999.07.06, 全文 & US 6225461 B1, 全文 & EP 924255 A2	1-10
A	JP 10-195103 A (チッソ株式会社) 1998.07.28, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2006/115198 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.11.02, 全文 & US 2009/0022791 A1, 全文 & EP 1873196 A1 & CN 101203553 A	1-10
A	JP 2015-187255 A (富士フイルム株式会社) 2015.10.29, 全文 & US 2016/0355662 A1, 全文 & CN 106062055 A	1-10
A	JP 6-254373 A (松本油脂製薬株式会社) 1994.09.13, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/033223 A1 (株式会社カネカ) 2012.03.15, 全文 & US 2013/0172538 A1, 全文 & EP 2626381 A1	1-10