

(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
2015年5月21日(21.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/072499 A1

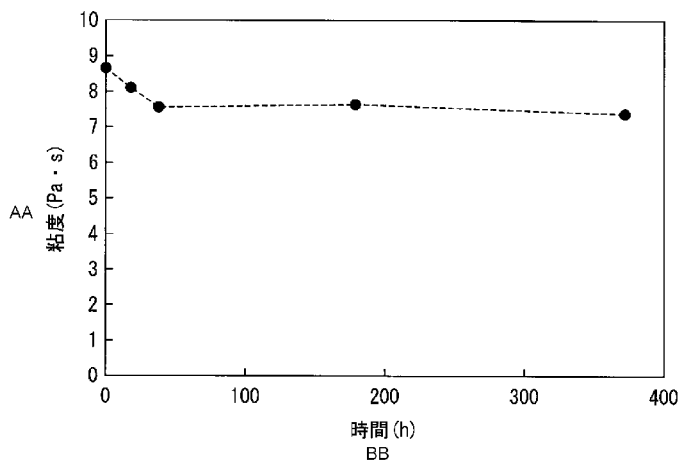
- (51) 国際特許分類:
C01G 9/02 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080039
- (22) 国際出願日: 2014年11月13日(13.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-235347 2013年11月13日(13.11.2013) JP
- (71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 板垣 哲朗(ITAGAKI Tetsuro); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 須磨 俊輔(SUMA Syunsuke); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 藤橋 岳(FUJHASHI Gaku); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: SILICON-OXIDE-COATED ZINC OXIDE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, SILICON-OXIDE-COATED ZINC-OXIDE-CONTAINING COMPOSITION, AND COSMETIC

(54) 発明の名称: 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧料

[図1]



AA... VISCOSITY (Pa·s)
BB... TIME (h)

(57) Abstract: In the silicon-oxide-coated zinc oxide of the present invention, a surface of zinc oxide particles is coated by a silicon oxide film, the silicon-oxide-coated zinc oxide containing at least one element selected from the group comprising Mg, Ca, and Ba.

(57) 要約: 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜により被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛であり、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

WO 2015/072499 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧品に関する。

本願は、2013年11月13日に、日本に出願された特願2013-235347号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 紫外線は、サンタンやサンバーンのみでなく、老化現象や皮膚癌の原因ともなり得るといわれている。そこで、紫外線遮蔽剤が化粧料の分野において広く用いられている。

例えば、紫外線遮蔽剤は、ベンゾフェノン系、メトキシケイ皮酸系、ジベンゾイルメタン系等の有機系紫外線吸収剤や、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系紫外線散乱剤が一般に用いられている。

しかし、有機系紫外線吸収剤は、熱や長時間の紫外線照射により劣化する虞があること、1種類の有機系紫外線吸収剤のみでは幅広い紫外線を吸収することができないことから、紫外線の吸収波長の異なる複数種の有機系紫外線吸収剤を組み合わせる必要があること等の問題点がある。

[0003] 一方、無機系紫外線散乱剤は、熱や長時間の紫外線照射による劣化が無く、耐候性、耐熱性等に優れており、幅広い波長領域の紫外線を散乱させることができるという利点がある。ところで、このような利点を有する無機系紫外線散乱剤においても、以下のような問題点があった。すなわち、紫外線のみならず可視光線をも散乱することから、このような無機系紫外線散乱剤を化粧料等に大量に配合すると、白色っぽくなり易いという問題点があった。そこで、このような問題点に対応するために、無機系紫外線散乱剤を有機系紫

外線吸収剤と適宜組合せて利用することが行われている。

[0004] 近年、水系の化粧品は、油系の化粧品と比べてべたつきがなく、サラッとした使用感が得られることから、サンスクリーン、乳液、クリーム等の各種化粧品として特に使用されている。このような化粧品においては、無機系紫外線散乱剤として、主に酸化チタンと酸化亜鉛が用いられている。

ところで、酸化亜鉛には光触媒活性がある。従って、化粧品に使用する際には、その配合量や共存する他の配合成分について厳選しなければならないという煩雑性がある。そこで、酸化亜鉛の光触媒活性を抑制する目的で、酸化亜鉛の表面を、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の低活性の物質で被覆した表面被覆酸化亜鉛が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0005] ところで、水系の化粧品に酸化亜鉛を用いる場合には、水系の化粧品特有の問題点が生じる。すなわち、酸化亜鉛が両性金属の酸化物であることから、酸およびアルカリに容易に溶解し、また水にも微量溶解し、その結果、亜鉛イオンを放出するという点である。したがって、水系の化粧品に酸化亜鉛を用いる場合には、溶出する亜鉛イオンが、有機系紫外線吸収剤、及び増粘剤等の水溶性高分子等と反応してしまい、化粧品としての性能の低下、変色及び粘度の増減等の問題が生じる虞があった。すなわち、処方自由度が制限されるという問題点があった。

特に、増粘剤として汎用されるカルボキシビニルポリマー等のカルボマーと酸化亜鉛とを併用すると、溶出した亜鉛イオンとカルボマーのカルボキシレート基（ COO^- ）とが反応することにより、カルボマーのゲル構造が破壊され、粘度が低下するという問題点がある。そこで、亜鉛イオンの溶出を抑制するために、表面を酸化ケイ素等の無機化合物で被覆した表面被覆酸化亜鉛が提案されている（例えば、特許文献3、4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第2851885号公報

特許文献2：特許第3848458号公報

特許文献3：特許第3520785号公報

特許文献4：特許第4836232号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1～4に記載されているような表面被覆酸化亜鉛を水系の化粧品に適用した場合、水系の化粧品の水素イオン指数（pH）がアルカリ側（7<）に変化し、品質安定性に劣るという問題点があった。

特に最近の化粧品では、より水に近い質感にするために水の含有量を増加させる傾向がある。水の含有量を増加させた場合、水素イオン指数の増大により品質が低下するという問題が顕在化してきている。

[0008] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、水素イオン指数（pH）の変動を抑制できる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、以下の発明を見出した。すなわち、酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜で被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛において、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有するとき、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を水系の化粧品等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）が変動することなく、品質安定性を維持することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、

[1] 本発明の第一の態様である、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜により被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛であって、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする。

[0011] [2] 本発明の第二の態様である、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法は、酸化亜鉛粒子の表面にアルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆した酸化亜

鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中にて混合し、前記酸化ケイ素を被覆した酸化亜鉛中のアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換する工程を有することを特徴とする。

[0012] [3] 本発明の第三の態様である、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法は、酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加えて、前記酸化亜鉛粒子と前記アルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する工程と、前記水系懸濁液に酸を添加する工程と、前記酸を添加した水系懸濁液にマグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を添加し、前記アルカリ金属ケイ酸塩に由来するアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換する工程と、を有することを特徴とする。

[0013] [4] 本発明の第四の態様である、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物は、本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含有してなることを特徴とする。

[0014] [5] 本発明の第五の態様である、化粧品は、本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含有してなることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛によれば、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有するので、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を水系の化粧品等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。したがって、水系材料の品質の安定性を維持することができる。

[0016] 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法によれば、酸化亜鉛粒子の表面にアルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆した酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中にて混合し、この酸化ケイ素を被覆した酸化亜鉛中のアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換する工程を有

する。その結果、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛にMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有させることができる。したがって、水系の化粧料等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができ、したがって、水系材料の品質の安定性を維持することができる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製することができる。

[0017] 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法によれば、酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加えて、前記酸化亜鉛粒子と前記アルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する工程と、前記水系懸濁液に酸を添加する工程と、前記酸を添加した水系懸濁液にマグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を添加し、前記アルカリ金属ケイ酸塩に由来するアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換する工程と、を有する。その結果、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛にMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有させることができる。したがって、水系の化粧料等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができ、したがって、水系材料の品質の安定性を維持することができる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製することができる。

[0018] 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物によれば、本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含有するので、油中水型（W/O）材料等の油系材料に適用する場合はもとより、水系材料に適用した場合においても、水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。したがって、品質の安定性を維持することができる。

[0019] 本発明の化粧料によれば、本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含有するので、油中水型（W/O）等の油系化粧料に適用する場合はもとより、水系化粧料に適用した場合においても、水素イオン指数（pH）の変動を抑

制することができる。したがって、品質の安定性を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施例3の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の粘度の経時変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧品に関する。更に詳しくは、スキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、ボディケア化粧品等の各種化粧品、特に、紫外線遮蔽機能が求められる化粧水、日焼け止めジェル、乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドー等に用いて好適な酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物、並びに、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含む化粧品に関する。

以下に本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とその製造方法及び酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物並びに化粧品を実施するための好ましい形態について説明する。

なお、以下の実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0022] [酸化ケイ素被覆酸化亜鉛]

本発明の一実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜により被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛であり、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

[0023] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径は必要に応じて選択できるが、2nm以上かつ500nm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm以上かつ400nm以下、さらに好ましくは10nm以上かつ400nm以下である。

なお、本実施形態における「平均粒子径」とは、以下の方法で求められる値である。すなわち、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を、透過型電子顕

顕微鏡（TEM）等を用いて観察した場合に、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を所定数、例えば、200個、あるいは100個を選び出す。そして、これら酸化ケイ素被覆酸化亜鉛各々の最長の直線部分（最大長径）を測定し、これらの測定値を加重平均して求めた数値である。

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛同士が凝集している場合には、この凝集体の凝集粒子径を測定するのではない。この凝集体を構成している酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の粒子（一次粒子）を所定数測定し、平均粒子径とする。

[0024] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径を上記の範囲に限定した理由としては、以下の理由が挙げられる。平均粒子径が2 nm未満では、酸化亜鉛の結晶構造が空間群No. 186、 $P6_3mc$ 、 $a=0.32498$ nm、 $c=0.52066$ nmであることから、十分な結晶性が得られず、酸化亜鉛の紫外線遮蔽性能が低下するので好ましくない。一方、平均粒子径が500 nmを超えると、粒子の可視光線の散乱強度が粒子径に依存することから、化粧品等に配合した場合に透明性を維持するのが難しくなる虞がある。

[0025] なお、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径は小さいほど、化粧品に配合した場合に使用時の透明性を高くするのに適している。一方、平均粒子径が大きいほど、紫外線の散乱強度も高くなり、長波長までの紫外線を遮蔽することができる。そこで、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径は、目的とする化粧品の透明性及び紫外線の遮蔽性に合わせて適宜選択すればよい。

[0026] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化亜鉛粒子の含有率は必要に応じて選択できるが、50質量%以上かつ99質量%以下が好ましく、より好ましくは70質量%以上かつ95質量%以下、さらに好ましくは70質量%以上かつ90質量%以下である。

ここで、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中の酸化亜鉛粒子の含有率が50質量%未満では、所望の紫外線遮蔽効果を得ることができない可能性がある。そのような酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含む化粧品において、所望の紫外線

遮蔽効果を得ようとする、大量の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を使用しなければならなくなるので好ましくない。一方、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中の酸化亜鉛粒子の含有率が99質量%を超えると、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化亜鉛粒子の割合が高くなりすぎてしまう可能性がある。その結果、酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜で十分に覆うことができなくなり、酸化亜鉛の光触媒活性や亜鉛イオンの溶出抑制が不十分となる可能性がある。その結果、化粧品においてナチュラルオイル、有機系紫外線吸収剤等の有機系有効成分と併用した場合の処方安定性を損なう虞があるため好ましくない。

[0027] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化ケイ素の含有率は、酸化亜鉛の平均粒子径に応じて適宜調整すればよい。例えば、平均粒子径が50nm以下の酸化亜鉛に関しては、酸化ケイ素の含有率は3質量%以上かつ45質量%以下であることが好ましい。平均粒子径が50nmを超えるような酸化亜鉛に関しては、酸化ケイ素の含有率は1質量%以上かつ35質量%以下であることが好ましい。

[0028] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有している。

本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における、酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率は、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率より大であることが好ましい。さらに、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率の、酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率に対する比（アルカリ金属の質量百分率 / (Mg、Ca及びBaの質量百分率)）は、0.001以上かつ0.6以下であることが好ましく、より好ましくは0.01以上かつ0.5以下、さらに好ましくは0.1以上かつ0.4以下である。

本発明において、アルカリ金属とは、一般的に知られているものを指し、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びフ

ランシウムからなる群から選択される少なくとも1種を意味する。

[0029] ここで、酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率を、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率より大とした理由は、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の初期における水素イオン指数（pH）の変動要因は、亜鉛イオンの溶出ではなく、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属イオンの溶出が主要因であるからである。

[0030] ところで、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中に含まれる場合、水への溶解度が低いケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム等として存在する。そのため、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中に含まれたとしても、ほとんど溶出することはない。従って、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中に含まれるアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素にて置換して、さらに、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における、酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率を、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率より大とすれば、以下の効果を得ることができる。すなわち、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中に含まれるアルカリ金属イオンの溶出をより抑制することができる。そして、その結果、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。

[0031] すなわち、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中に含まれるアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素にて置換することにより、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中に含まれるアルカリ金属は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜から除去される。一方、酸化ケイ素被膜中に含まれるアルカリ金属と置換されたMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素は、前記

置換後には、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中に存在する。これらの置換されたMg、Ca、Baは、水への溶解度が低いケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム等として存在する。上記工程の結果、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率は、酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率より大となり、水系材料と混合しても、アルカリ金属の溶出が抑制され、水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。

[0032] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率は、0.8質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.6質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以下である。酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率の下限値は任意に選択できる。アルカリ金属の質量百分率は0%でもよく、他の例を挙げれば、例えば、0.0001質量%以上や0.001質量%以上などであってもよい。

[0033] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛における酸化ケイ素被膜に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率は、0.01質量%以上かつ1質量%以下であることが好ましい。

[0034] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛（酸化ケイ素被膜）に含まれるアルカリ金属、Mg、Ca及びBaの質量百分率（質量%）は、原子吸光分析法により測定することができる。

[0035] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛では、酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率は3%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。ブリリアントブルーの分解率の測定は後述する。

ここで、酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率を3%以下であることが好ましいとした理由を以下に述べる。その理由は、このブリリアントブルーの分解率が3%以下であれば、酸化亜鉛粒子の

光触媒活性が抑制されていることとなるので、酸化亜鉛粒子を覆っている酸化ケイ素被膜の均質性も高いことを意味するからである。ここで、酸化亜鉛粒子を覆っている酸化ケイ素被膜の均質性が高いとは、被覆むらがないこと、被膜が局在化していないこと、ピンホール等がないことを示す。ブリリアントブルーの分解率は、酸化亜鉛粒子の光触媒活性の指標として用いられる。酸化亜鉛粒子の光触媒反応は、基本的に酸化亜鉛粒子の表面にて起こる。すなわち、酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率が低いということは、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の表面に、酸化亜鉛粒子が露出している箇所が少ないことを示す。

[0036] なお、ブリリアントブルーの分解率が3%を超えていた場合、酸化亜鉛粒子の光触媒活性が抑制されていないので、酸化亜鉛粒子の表面が酸化ケイ素被膜により部分的に覆われていることとなる。すなわち、酸化ケイ素被膜の均質性が低いことを意味する。

[0037] このブリリアントブルーの分解率の測定方法は、次の通りである。

まず、ブリリアントブルーを所定の含有率（例えば、5 ppm）に調整したブリリアントブルー水溶液を用意する。次いで、このブリリアントブルー水溶液から所定量をスクリー管に採取する。次いで、この採取したブリリアントブルー水溶液に、酸化亜鉛換算で、この液の質量の1質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を投入し、超音波分散して、懸濁液を調製する。次いで、この懸濁液に、所定の波長の紫外線を所定距離（例えば、10 cm）から所定時間（例えば、6時間）照射する。

紫外線照射ランプとしては、例えば、殺菌ランプGL20（波長253.7 nm、紫外線出力7.5 W：東芝社製）を用いることができる。

[0038] 次いで、この紫外線が照射された懸濁液から上澄み液を採取する。原子吸光度法により、上記のブリリアントブルー水溶液及び上澄み液それぞれの吸光度スペクトルを測定する。これらの測定値を用いて、下記の式（1）により、ブリリアントブルーの分解率Dを算出する。

$$D = (A_0 - A_1) / A_0 \cdots (1)$$

但し、上記の式（１）において、 A_0 はブリリアントブルー水溶液（5 ppm）の吸光光度スペクトルの吸収極大波長（630 nm）における吸光度であり、 A_1 は上記の上澄み液の吸光光度スペクトルの吸収極大波長における吸光度である。

[0039] なお、通常の酸化亜鉛（平均粒子径35 nm；住友大阪セメント製）について、上記の方法に基づきブリリアントブルーの分解率を測定した結果、90%であった。これにより、この酸化亜鉛（平均粒子径35 nm；住友大阪セメント製）では、光触媒活性があるとブリリアントブルーの分解率が高いことが確認された。

[0040] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛では、酸化ケイ素被膜中のケイ素の Q^3 環境における存在比を Q^3 とし、 Q^4 環境における存在比を Q^4 としたとき、 $Q^3 + Q^4 \geq 0.6$ 、かつ $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ であることが好ましい。好ましい理由及び Q^n について、以下に述べる。

[0041] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中の酸化ケイ素の縮合度、すなわち縮合の程度は、以下の方法で知ることができる。すなわち、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛について、固体 ^{29}Si を用いたMAS-核磁気共鳴（NMR）分光法により、NMRスペクトルを測定する。そして、このNMRスペクトルのピーク面積比から、 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 それぞれの環境に帰属されるシグナルの面積比を測定することで、縮合度を容易に知ることができる。

[0042] ここで、 Q^n （ $n=0\sim 4$ ）とは、酸化ケイ素の構成単位である SiO_2 四面体単位の酸素原子のうちの架橋酸素原子、すなわち2つの Si と結合している酸素原子の数に応じて決まる化学的構造のことである。

これら Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 それぞれの環境に帰属されるシグナルの面積比を、 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 と表記する。ただし、 $Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4 = 1$ である。

[0043] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被膜中のケイ素の Q^3 環境における存在比を Q^3 とし、 Q^4 環境における存在比を Q^4 としたとき、 $Q^3 + Q^4 \geq 0.6$ 、かつ $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ であることが好ましい。

ここで、 $Q^3 + Q^4 \geq 0$ 、6は満足するものの、 $Q^4 / (Q^3 + Q^4)$ が0.5未満($Q^4 / (Q^3 + Q^4) < 0.5$)の場合、酸化ケイ素被膜中の酸化ケイ素の縮合が十分に進行しておらず、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の亜鉛イオンの溶出抑制効果が十分に得られない虞があるので好ましくない。

[0044] [酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法]

(1) 第1の実施形態

本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法は、以下の方法である。すなわち、酸化亜鉛粒子の表面にアルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆してなる酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中にて混合し、この酸化ケイ素を被覆したアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換する工程（以下、「置換工程」と言う。）を有する製造方法である。次に、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法について詳細に説明する。

[0045] アルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆した酸化亜鉛としては、ケイ酸ソーダ等のアルカリ金属を含有するケイ酸塩と、酸化亜鉛粒子と、を反応させて、酸化亜鉛粒子の表面に酸化ケイ素を被覆させたものを用いてもよい。あるいは、市販品の酸化ケイ素で被覆された酸化亜鉛を用いてもよい。

酸化亜鉛粒子の表面に酸化ケイ素を被覆させる方法としては、例えば、特開平03-183620号公報、特開平11-256133号公報、特開平11-302015号公報、特開2007-016111号公報に記載されている方法を用いることができる。

[0046] なお、ケイ酸塩と酸化亜鉛を反応させるとき、または反応させた後には、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、または硫酸チタン等を添加し、酸化ケイ素被膜中に酸化アルミニウム、または酸化チタン等を含有させたり、酸化ケイ素被膜の表面に、酸化アルミニウムの被膜や酸化チタンの被膜を形成したりしてもよい。

[0047] 酸化亜鉛粒子の表面に酸化ケイ素と酸化アルミニウムを被覆させる方法は、

必要に応じて選択できるが、例えば、以下の方法を挙げることができる。まず、酸化亜鉛粒子と水を混合し、次いで、超音波分散し、酸化亜鉛水系懸濁液を調製する。

次いで、この懸濁液を加温し、この懸濁液を攪拌しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液を加え、10分～60分間熟成する。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、希硫酸等の酸を添加してpHを5～9に調整し、30分～5時間熟成する。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、アルミン酸ナトリウムの水溶液を加え、10分間～60分間熟成する。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、希硫酸を添加してpHを5～9に調整し、30分～5時間熟成する。

次いで、この反応液を固液分離し、得られた反応物を水等の溶媒を用いて洗浄し、さらに、100℃～200℃程度にて乾燥し、アルカリ金属を含有する酸化ケイ素にて被覆した酸化亜鉛粒子を得る。

[0048] 「置換工程」

置換工程は、酸化亜鉛粒子の表面を、アルカリ金属を含有する酸化ケイ素にて被覆した工程の後で行う必要がある。その理由は、アルカリ金属を含むケイ酸塩と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、単に水を含む溶液中で混合すると、不純物としてケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びケイ酸バリウムの少なくとも1種沈殿が生成するからである。そこで、置換工程は、ケイ酸塩を中和反応等させることによって、酸化ケイ素により酸化亜鉛を被覆する工程の後から、乾燥工程の後までの、いずれかの段階に組み込むことが好ましい。そのような方法によれば、反応プロセスを低減することができ、低コストにて、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を得ることができる。

[0049] まず最初に、アルカリ金属を含有する酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液に加え、混合する。

水を含む溶液としては、特に限定されず、必要に応じて選択できる。例えば、水、または、水および水と相溶可能な溶媒を混合してなる溶液が用いられる。

水と相溶可能な溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のプロトン性極性溶媒、アセトン、テトラヒドロフラン等の非プロトン性極性溶媒が好ましく挙げられる。中でもメタノール、エタノール、2-プロパノール等のプロトン性極性溶媒がより好ましい。

[0050] この混合処理における反応温度は、特に限定されず、必要に応じて選択できる。酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種と、水を含む溶液と、を含む混合液中の溶媒の凝固点以上であればよい。

また、混合液を静置したままでも反応は進行するが、反応効率を高めるためには、混合液を攪拌しながら反応させることが好ましい。

反応時間は、特に限定されず、必要に応じて選択できる。1時間以上の反応時間が好ましい。

[0051] この混合処理により、酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛中のアルカリ金属は、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換されて、酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛から混合液中に溶出する。一方、アルカリ金属と置換したMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンは、アルカリ金属との置換により酸化ケイ素被覆酸化亜鉛に取り込まれ、その結果、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含む酸化ケイ素被覆酸化亜鉛となる。

[0052] 混合液中に含まれるMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の含有量は、特に限定されず、必要に応じて選択できる。酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛中のNa、K等のアルカリイオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換するためには、酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛中のアルカリ金属のモル当量の総和以上であることが好ましい。

[0053] Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を供するための原料としては、これらの元素を含む無機塩であればよく、特に限定されない。例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム等が好適に用いられる。

これらの原料は、固体のまま用いてもよく、水溶液とした状態で用いてもよい。

[0054] 次に、この置換工程により生成した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含有する混合液を、常圧濾過、減圧濾過、加圧濾過、遠心分離等により固液分離する。得られた固形物を水等の溶媒を用いて洗浄することにより、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛が得られる。

なお、得られた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中のアルカリ金属の含有量をさらに低減させるためには、固液分離後、再度、得られた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中で混合させ、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛中のアルカリ金属と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種との置換工程を行うことが好ましい。この置換工程は、複数回繰り返すことがより好ましい。

[0055] このようにして得られた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、水を含んでいるので、この水を除くために乾燥させることが好ましい。

乾燥温度は、特に限定されないが、通常、100℃以上の温度にて乾燥することが好ましい。また、80℃以下の低温にて乾燥する場合には、減圧乾燥が好ましい。

[0056] (2) 第2の実施形態

本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法は、以下の工程を含む。すなわち、酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加えて、酸化亜鉛粒子とアルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する工程と、水系懸濁液に酸を添加する工

程と、酸を添加した水系懸濁液にマグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を添加し、アルカリ金属ケイ酸塩に由来するアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換する工程と、を有する製造方法である。

[0057] なお、亜鉛イオンの溶出を低減させるために、イオン交換する工程の前後のいずれかにおいて、アルカリ金属を含む酸化ケイ素が被覆された酸化亜鉛を、シリコン(Si)アルコキシドやチタン(Ti)アルコキシドと反応させて、酸化亜鉛上の酸化ケイ素被膜上に、さらに酸化ケイ素被膜を形成したり、酸化チタン被膜を形成したり、あるいは、酸化ケイ素と酸化チタンの複合膜を形成したりしてもよい。

シリコン(Si)アルコキシドの例としては、テトラメチルオルソシリケート(TMOS)、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)、シリケートオリゴマー等を挙げることができる。また、チタン(Ti)アルコキシドの例としては、チタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド(チタンテトラ-n-ブトキシド)等を挙げることができる。

次に、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法の好ましい例について詳細に説明する。

[0058] 酸化亜鉛水系懸濁液の調製では、酸化亜鉛粒子と水を混合し、次いで、水に対して酸化亜鉛粒子を分散させ、酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を調製する。

水に対して酸化亜鉛粒子を分散させる方法としては、特に限定されないが、例えば、超音波分散法、攪拌法等が用いられる。

[0059] 次いで、酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加え、攪拌し、酸化亜鉛粒子とアルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する。

加えられるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液におけるケイ酸ナトリウムの含有量は、酸化亜鉛水系懸濁液中の酸化亜鉛粒子の全質量に対して、酸化ケイ素

換算で、1質量%～30質量%であることが好ましく、5質量%～30質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

アルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム等が用いられる。

[0060] 次いで、上記の水系懸濁液は、40℃～100℃に加温しながら反応することが好ましく、50℃～70℃がより好ましい。

さらに、この水系懸濁液を攪拌しながら希塩酸等の酸を徐々に添加してpHを5～9に調整し、酸化ケイ素で被覆した酸化亜鉛粒子水系懸濁液を得る。その後、上記の水系懸濁液に、マグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩の群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を加える。その後、攪拌しながら、1時間～24時間、イオン交換反応を行う。

[0061] 上記の水系懸濁液に、マグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を加えて攪拌することにより、酸化ケイ素被膜中のアルカリ金属（例えば、ナトリウムイオン（Na⁺））と、マグネシウム塩由来のマグネシウムイオン（Mg²⁺）、カルシウム塩由来のカルシウムイオン（Ca²⁺）、及びバリウム塩由来のバリウムイオン（Ba²⁺）からなる群から選択される少なくとも1種がイオン交換する。酸化ケイ素被膜中のアルカリ金属は水中に遊離しやすい。しかしながら、一旦、酸化ケイ素被膜に含まれたマグネシウム、カルシウム、バリウムは殆ど遊離しない。このため、イオン交換反応が進行する。

[0062] マグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液における、マグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種の濃度は、特に限定されない。アルカリ金属ケイ酸塩から遊離および溶出したアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換するためには、前記塩の濃度は、アルカリ金属ケイ酸塩由来のアルカリ金属イオンおよびその他のアルカリ金属イオンのモル当量の総和以

上であることが好ましい。

[0063] マグネシウム塩としては、例えば、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等が挙げられる。

カルシウム塩としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等が挙げられる。

バリウム塩としては、例えば、硝酸バリウム等が挙げられる。

[0064] 次いで、上記の水系懸濁液を、遠心分離機、フィルタープレス、ロータリーフィルター等により固液分離し、得られた固形物を水にて洗浄する。このことにより、Mg、Ca、及びBaの群から選択された少なくとも1種を含有する酸化ケイ素被膜により被覆した酸化亜鉛粒子を得る。

[0065] 次いで、上記の固形物を乾燥する。この乾燥物を200℃以上かつ600℃未満の熱処理（焼成）を行い、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製する。

なお、焼成前に、上記固形物と、アルコキシシラン及び10量体以下のアルコキシシランのオリゴマーのうち少なくとも1種と、触媒と、水とを添加し、30分以上かつ24時間攪拌して反応させ、より縮合度の高い酸化ケイ素被膜が形成される工程を設けてもよい。

[0066] 「酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物」

本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物は、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と、溶媒と、を含有してなる。

[0067] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物において、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径は任意に選択可能であるが、2nm以上かつ500nm以下であることが好ましく、より好ましくは5nm以上かつ400nm以下、さらに好ましくは10nm以上かつ400nm以下である。

ここで、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均粒子径を上記の範囲に限定した理由は、平均粒子径が2nm未満では、粒子径が小さすぎるために、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の表面エネルギーが高く、したがって、互いに凝集し易く、所望の形状及びサイズを維持することが困難になるからである。一方、平均粒

子径が500nmを超えると、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛自体の透明性が低下し易くなり、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を化粧品等に用いた場合に、可視光線領域の透明性を損なう虞や、きしみ等が生じて使用感が悪化する虞があるからである。

[0068] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物中の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均分散粒径は、10nm以上かつ1 μ m以下であることが好ましい。より好ましくは20nm以上かつ800nm以下、さらに好ましくは25nm以上かつ500nm以下である。酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均分散粒径が10nm未満では、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の結晶性が低くなる結果、十分な紫外線遮蔽性を示さない虞がある。一方、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の平均分散粒径が1 μ mを超えると、ぎらつき、きしみ等が生じて、化粧品に処方した際の使用の触感が悪くなる虞があるとともに、分散安定性が低下し、安定な組成物が得られない虞がある。なお、本発明において、分散粒径とは、複数の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛粒子が集まって分散している状態の粒径を意味する。

[0069] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物における酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率は、所望の紫外線遮蔽性能を得るために適宜調整すればよく、特に制限されるものではない。好ましくは1質量%以上かつ80質量%以下、より好ましくは5質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上かつ60質量%以下である。

ここで、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率を1質量%以上かつ80質量%以下が好ましいとした。その理由は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が1質量%未満では、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物が十分な紫外線遮蔽機能を示すことができなくなる。その結果、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を化粧品等に配合する際に、所望の紫外線遮蔽機能を示すためには大量の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を添加する必要があり、製造コストが高くなる虞があるので好ましくないからである。一方、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が80質量%を超えると、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の粘

性が増加して、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の分散安定性が低下し、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛が沈降し易くなる虞があるので好ましくないからである。

[0070] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物に用いられる溶媒としては、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を分散させることができる溶媒であればよく、特に限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、オクタノール、グリセリン等のアルコール類；

酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；

ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；が好適に用いられる。これらの溶媒は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0071] また、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物に用いられる他の溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；

シクロヘキサン等の環状炭化水素；

ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン類；も好適に用いられる。

[0072] また、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状ポリシロキサン類；

アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等の変性ポリシロキサン類；も好適に用いられる。

これらの溶媒は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0073] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物は、その特性を損なわない範囲において、分散剤、安定剤、水溶性バインダー、増粘剤等の、一般的に用いられる添加剤を含んでいてもよい。

[0074] 分散剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤、オルガノアルコキシシランやオルガノクロロシラン等のシランカップリング剤、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等の変性シリコーンが好適に用いられる。これらの分散剤の種類や量は、複合粒子の粒子径や目的とする分散媒の種類に応じて適宜選択すればよく、上記分散剤のうち1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 水溶性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシセルロース、ポリアクリル酸等を用いることができる。

[0076] 増粘剤としては、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を化粧品に適用する場合には、化粧品に使用される増粘剤であればよく、特に限定されない。増粘剤としては、例えば、ゼラチン、カゼイン、コラーゲン、ヒアルロン酸、アルブミン、デンプン等の天然の水溶性高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の半合成高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボマー（カルボキシビニルポリマー）、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシド等の合成高分子、ベントナイト、ラポナイト、ヘクト

ライト等の無機鉱物等が好適に用いられる。これらの増粘剤は、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。

これらの増粘剤の中でも、好ましくは合成高分子であり、より好ましくはカルボマー（カルボキシビニルポリマー）である。

[0077] ここで、増粘剤としてカルボマーを用いる場合、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物におけるカルボマーの含有率は0.0001質量%以上かつ10質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上かつ1質量%以下であることがより好ましい。

本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物におけるカルボマーの含有率が0.0001質量%未満であると、増粘効果が得られない虞がある。一方、カルボマーの含有率が10質量%を超えると、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の粘度が高くなり過ぎてしまい、使用上の観点から好ましくない。

[0078] また、増粘剤としてカルボマーを用いる場合の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物における水素イオン指数（pH）は5以上かつ9以下が好ましく、6以上かつ9以下がより好ましく、7以上かつ9以下がさらに好ましい。本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物におけるpHを上記の範囲内とすることにより、粘度等の経時変化を抑制することができる。

[0079] なお、上記のカルボマー（カルボキシビニルポリマー）は、水系の化粧料の増粘剤として広く用いられている。しかしながら、カルボキシ基間やカルボキシレート基間の相互作用を利用して増粘（ゲル化）するため、亜鉛イオンが存在するとカルボマーのネットワーク構造が破壊されてしまい、粘性を一定に保つことができない。よって、粘度調整したカルボマー水溶液に酸化亜鉛を数質量%混合すると、数時間のうちに低粘度化が進行することとなる。また、無機酸化物や樹脂で被覆して表面活性を抑制した酸化亜鉛を用いた場合においても、多くの場合、数時間から数日のうちに低粘度化または分相が進行する。よって、カルボマーと酸化亜鉛を併用する場合、これらを含む混合物の粘度低下を抑制または低減することが問題点となる。

[0080] また、従来の無機酸化物や樹脂で被覆して表面活性を抑制した酸化亜鉛を用いてカルボマー水溶液の粘度低下を抑制した場合、初期の粘度低下よりも、一定時間経過した後の粘度低下がしばしば大きな問題点となる。

初期の粘度低下は、カルボマー水溶液の粘度を予め高めに調整すること等に対応することができる。しかしながら、一定時間経過した後の中長期にて粘度が変化すると、流通段階で化粧料の性状が変化し、経時安定性を損なうこととなる。特に、無機酸化物や樹脂で表面処理を施した酸化亜鉛は、一定の溶出抑制効果を有していることから、中長期に亘って徐々に亜鉛イオンを溶出する虞があった。

また、従来、カルボマーを含む組成物の粘度変化に関する報告例は少なく、また、報告例があったとしても、室温にて7日程度の経時による粘度変化までしか抑制が確認されていなかった。

[0081] ここで、酸化ケイ素被膜中のケイ素の Q^3 環境における存在比を Q^3 とし、 Q^4 環境における存在比を Q^4 としたとき、 $Q^3 + Q^4 \geq 0.6$ 、かつ $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ であり、かつ酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率が3%以下である、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を用いれば、品質安定性に優れた組成物が得られる。すなわち、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物は、従来の無機酸化物や樹脂で被覆された酸化亜鉛と比べて、さらに亜鉛溶出抑制効果の高い酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を用いているので、増粘剤としてカルボマーを用いたとしても、経時による粘度の低下が小さく、品質安定性に優れた組成物となる。

[0082] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物は、促進条件下で保管した場合の粘度が、例えば、40℃にて保管した場合であってかつ300時間経過後に測定した粘度を、初期条件下での粘度低下後の粘度にて、例えば、前記温度で15時間経過後に測定した粘度にて、割った値が、0.8以上かつ1.2以下であることが好ましい。

このように、促進条件下、すなわち300時間後の粘度を初期粘度低下後の粘度にて割った値を、上記範囲内とすることにより、本実施形態の酸化ケイ

素被覆酸化亜鉛含有組成物の粘度を中長期に亘って維持することができる。
上記のような組成物は本発明で述べられる条件をコントロールすることで得ることが可能である。

[0083] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物における酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率を15質量%とし、この組成物を用いて厚み32 μ mの塗膜を形成した場合に、その塗膜の波長450nmの光に対する透過率は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上がさらに好ましい。

この透過率は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を15質量%含有する酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を、石英基板上にバーコーターにて塗布して、厚みが32 μ mの塗膜を形成し、この塗膜の分光透過率をSPFアナライザー UV-1000S (Labsphere社製)にて測定することにより求めることができる。このとき、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛以外の組成物の成分は、例えば、水等の溶媒であってもよい。

[0084] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の製造方法は、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を上記の溶媒中に分散させることができればよく、特に限定されない。

このような分散に用いられる分散方法としては、公知の分散方法を用いることができる。例えば、攪拌機その他、ジルコニアビーズを用いたビーズミル、ボールミル、ホモジナイザー、超音波分散機、混練機、三本ロールミル、自転・公転ミキサー等を用いた分散方法が好適に用いられる。

分散処理に要する時間としては、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を上記の溶媒中に均一に分散されるのに十分な時間であればよい。

[0085] 次に、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の具体例として、(a)酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を非水溶性分散媒であるシリコーン樹脂中に分散させた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物、及び(b)酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を水中に分散させた酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物、のそれぞれについて説明する。

[0086] (酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物)

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物は、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛をシリコーン樹脂中に分散したシリコーン樹脂系組成物である。この組成物は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率を1質量%以上かつ80質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは20質量%以上かつ70質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以上かつ60質量%以下である。

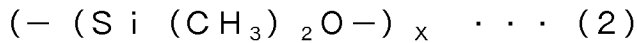
[0087] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、その表面をシリコーン樹脂にて表面処理してなることとしてもよい。

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、シリコーン樹脂にて表面処理されることにより、油相、特にシリコーン油への親和性が高くなる。よって、油中水型(W/O型)や水中油型(O/W)の化粧品への配合がより容易になる。

すなわち、シリコーン樹脂にて表面処理した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を油相に配合して、油中水型又は水中油型の化粧品とすることで、油中水型(W/O型)や水中油型(O/W)の化粧品における亜鉛イオンの溶出を抑制することができる。

[0088] 表面処理に用いられるシリコーン樹脂としては、化粧品として使用できるものであれば特に限定されない。例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチコン、ヒドロゲンジメチコン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルジメチコン、トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルヘキシルジメチコン、(アクリレート/アクリル酸トリデシル/メタクリル酸トリエトキシシリルプロピル/メタクリル酸ジメチコン)コポリマー、トリエトキシカプリルシラン等が挙げられる。これらは1種のみを単独で用いてもよく、これらのうち2種以上を混合したものを用いてもよく、これらの共重合体を用いてもよい。

[0089] シリコーン樹脂としては、下記の式(2)にて示される構造骨格を有する、環状シリコーン樹脂、あるいは直鎖状シリコーン樹脂であればよく、特に限定されない。



(式(2)中、Xは1~2000の範囲である。)

このシリコーン樹脂では、Xの値を上記範囲とすることにより、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛との混合が容易となるので、好ましい。

このようなシリコーン樹脂としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルペンタシロキサン、メチルトリメチコン等が挙げられる。

[0090] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物は、分散剤を含有していてもよい。

分散剤としては、例えば、ポリエーテル変性シリコーン、ポリグリセリン変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、フェニル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、ジメチルシリコーン等を挙げることができる。

[0091] 分散剤の添加量は任意に選択できるが、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物中の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の質量に対して、1質量%以上かつ50質量%以下の範囲であることが好ましい。例えば、必要に応じて、3質量%以上かつ15質量%以下の範囲や、10質量%~30質量%等であってもよい。

分散剤の添加量を上記の範囲内で調整することにより、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物を単独で用いた場合においても、また、化粧料に直接混合した場合においても、肌に塗り広げて塗布した場合に透明性を十分に確保することができる。

また、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有シリコーン樹脂系組成物に、その特性を損なわない範囲で、さらに天然オイル、保湿剤、増粘剤、香料、防腐剤等を混合させてもよい。

[0092] (酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物)

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物は、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛

を、アルコール類を含む水系分散媒中に分散した水系組成物である。この組成物は、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率を1質量%以上かつ80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以上かつ70質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上かつ60質量%以下含有する。アルコール類を含む水系分散媒を、20質量%~99質量%含むことが好ましく、30質量%~80質量%含むことがより好ましく、40質量%~70質量%含むことがさらに好ましい。

[0093] ここで、アルコール類を含む水系分散媒とは、アルコール類と水とを含む分散媒である。アルコール類としては、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、オクタノール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール等の炭素数1~6の一価アルコールまたは多価アルコールが挙げられる。これらの中でも一価アルコールが好ましく、特にエタノールが好ましい。

[0094] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物が上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛とアルコール類を含む水系分散媒とにより構成されている場合、アルコール類の含有率は、5質量%以上かつ20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以上かつ20質量%以下である。

特に、アルコール類の含有率を5質量%以上かつ20質量%以下とした場合には、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の水系組成物における分散性及び経時安定性を向上させることができるので好ましい。

[0095] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物では、さらに、水溶性高分子を0.001質量%以上かつ10質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上かつ5質量%以下、さらに好ましくは0.01質量%以上かつ3質量%以下含有してなることとしてもよい。この場合、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛、アルコール類を含む水系分散媒及び水溶性高分子各々の含有率の合計が100質量%を超えないように、各成分の含有率を調整する必要がある。

[0096] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物を化粧品に適用する場合、この水系

組成物に含まれる水溶性高分子としては、化粧料の用途として使用できるものであればよく、特に限定されない。例えば、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、カラギーナン、ガラクトン、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルデンプン、寒天、キサンタンガム、クインスシード、グアーガム、コラーゲン、ゼラチン、セルロース、デキストラン、デキストリン、トラガカントガム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒアルロン酸ナトリウムペクチン、プルラン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性高分子は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

この水溶性高分子は、分散剤及び粘度調整剤としての役割を有するとともに、水系組成物に添加することによって、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物における分散性及び経時安定性も向上させるという役割も有する。

[0097] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物が水溶性高分子を含む場合のアルコール類の含有率は、5質量%以上かつ20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以上かつ20質量%以下である。

ここで、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物が水溶性高分子を含む場合のアルコール類の含有率を5質量%以上かつ20質量%以下とした。その理由は、以下の通りである。すなわち、含有率が5質量%未満の場合、アルコール類の含有量が少なすぎてしまうために、水溶性高分子がアルコール類に均一に浸潤できずに水分にて不均一に膨潤することとなる。その結果、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の分散性が低下して取扱いが困難となり、さらには酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物の経時安定性が低下するので、好ましくないからである。また、含有率が20質量%を超えると、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物全体の粘性が高くなる。その結果、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の分散安定性が低下するとともに、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系

組成物の経時安定性も低下するので、好ましくないからである。

[0098] 酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物は、アルコール類を含む水系分散媒、またはアルコール類及び水溶性高分子を含む水系分散媒に、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を混合し、次いで、必要に応じて、水を混合して、分散させることにより、得ることができる。組成物中の水の量は適宜調整すればよいが、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の分散安定性及び経時安定性を考慮すると、15質量%以上かつ94質量%以下の範囲が好ましい。この範囲の中から必要に応じて好適な量を選択すればよい。

水の量を上記範囲で調整することにより、単独で用いても、あるいは化粧品に混合しても、肌に塗り広げて塗布した場合に透明性を十分に確保することができる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水系組成物が得られる。

[0099] [化粧品]

本実施形態の化粧品は、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛及び上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物の少なくとも一方を基剤中に含有している。

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を紫外線遮蔽用途で用いる場合には、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛としては、平均粒子径が2nm以上かつ500nm以下のものを用いることが好ましい。

また、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を紫外線遮蔽用途で用いる場合には、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物としては、平均粒子径が2nm以上かつ500nm以下の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含むものを用いることが好ましい。

[0100] 上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛及び上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物のうちいずれか一方または双方を用いた化粧品に含まれる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率は、適宜調整すればよい。酸化ケイ素被覆酸化亜鉛が、化粧品全体の質量に対して1質量%以上かつ60質量%以下であることが好ましい。酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を上記の範囲内で含有することにより、透明感を十分に確保することができ、しかも、ざらつき感等が無く、使用感に優れた化粧品を得ることができる。

- [0101] 本実施形態の化粧品には、本発明の効果を損なわない範囲内において、有機系紫外線遮蔽剤、無機系紫外線遮蔽剤、添加剤等を含有していてもよい。有機系紫外線遮蔽剤としては、例えば、アントラニラート類、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、ショウノウ誘導体、ベンゾフェノン誘導体、 β, β' -ジフェニルアクリラート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンザルマロナート誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、イミダゾリン類、ビスベンゾアゾリル誘導体、*p*-アミノ安息香酸(PABA)誘導体、メチレンビス(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)誘導体等が挙げられ、これらの群から選択される少なくとも1種を選択して用いることができる。
- [0102] また、無機系紫外線遮蔽剤としては、酸化亜鉛以外の酸化物、例えば、酸化チタン、酸化セリウム等が挙げられ、これらの群から少なくとも1種を適宜選択して用いることができる。
- [0103] 本実施形態の化粧品は、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を、乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドー等の基剤中に従来どおりに配合することにより得ることができる。さらに、従来では処方困難であった化粧水や日焼け止めジェル等の水系化粧品に、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を配合することにより、紫外線遮蔽能、透明感及び使用感に優れた水系化粧品を得ることができる。
- [0104] さらにまた、この化粧品を化粧品の成分として用いることにより、紫外線遮蔽能、透明感及び使用感に優れたスキンケア化粧品、メイクアップ化粧品、ボディケア化粧品等の各種化粧品を提供することが可能である。特に、紫外線遮蔽能が必要とされるボディケア化粧品のサンスクリーン等に好適である。
- [0105] 以上説明したように、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛によれば、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有する。その結果、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を水系の化粧品等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数(pH)の変動を抑制することができる。したがって、水系材料の品質の安定性を維持することができる。

[0106] さらに、酸化ケイ素被膜中のケイ素の Q^3 環境における存在比を Q^3 とし、 Q^4 環境における存在比を Q^4 としたとき、 $Q^3 + Q^4 \geq 0.6$ 、かつ $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ であり、かつ酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率が3%以下である場合には、緻密で均質な酸化ケイ素被膜が得られている。その結果、亜鉛イオンの溶出をより抑制することができる。

そして、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と、カルボマーを含む水系組成物は、経時による粘度低下を抑制することができる。

[0107] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法によれば、アルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆してなる酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中にて混合し、この酸化ケイ素を被覆してなる酸化亜鉛中のアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換する工程を有する。その結果、アルカリ金属量を低減させるとともに、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛にMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有させることができる。したがって、水系の化粧品等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。その結果、水系材料の品質の安定性を維持することができる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を容易かつ安価に作製することができる。

[0108] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法は以下の工程を含む。すなわち、酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加えて、酸化亜鉛粒子とアルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する工程と、水系懸濁液に酸を添加する工程と、酸を添加した水系懸濁液にマグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含む水溶液を添加し、アルカリ金属ケイ酸塩に由来するアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換する工程と、を有する。その結果、アルカリ金属量を低減させるとともに、酸化ケイ素被

覆酸化亜鉛にMg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有させることができる。したがって、水系の化粧品等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる、したがって、水系材料の品質の安定性を維持することができる酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を容易かつ安価に作製することができる。

[0109] 本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物によれば、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含有するので、油中水型（W/O）材料等の油系材料はもとより、水系材料に適用した場合においても、水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。したがって、品質の安定性を維持することができる。

[0110] 本実施形態の化粧品によれば、本実施形態の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含有するので、油中水型（W/O）等の油系化粧品はもとより、水系化粧品に適用した場合においても、水素イオン指数（pH）の変動を抑制することができる。したがって、水素イオン指数（pH）の変動に起因する化粧品としての性能の低下、変色、粘度の増減等を抑制することができ、品質の安定性を維持することができる。

実施例

[0111] 以下、実施例1～8及び比較例1～5により本発明の好ましい例を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0112] [実施例1]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径35nm；住友大阪セメント製）と水を混合し、次いで超音波分散を行い、酸化亜鉛の含有率が20質量%の酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この酸化亜鉛水系懸濁液を、この酸化亜鉛水系懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量に対して、酸化ケイ素換算で20質量%のケイ酸ソーダを含むケイ酸ソーダ水溶液に加え、強く攪拌し、懸濁液とした。

[0113] 次いで、この懸濁液を60℃に加熱し、この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加してpHを6.5～7に調整した。その後、2時間静置し、その

後、さらに、この懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、さらに2時間静置した。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を水にて洗浄した。その後、この固形物を150℃にて乾燥し、さらに500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、実施例1の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0114] [実施例2]

実施例1に準じて、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

次いで、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と2-プロパノールを混合し、次いで超音波分散し、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が10質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛2-プロパノール懸濁液を調製した。

[0115] 次いで、この懸濁液を60℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながらアンモニア水及び水を添加して、pHを10~11に調整した。なお、水の添加量は、後に添加するテトラメトキシシラン2-プロパノール溶液中のテトラメトキシシランに対して120質量%となるようにした。

[0116] さらに、この懸濁液に、テトラメトキシシラン2-プロパノール溶液を、テトラメトキシシランの滴下量が酸化ケイ素に換算して酸化亜鉛の全質量に対して15質量%となるように、ゆっくり滴下し、6時間攪拌を継続した。反応終了後、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を120℃にて乾燥した。次いで、この乾燥物を500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、実施例2の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0117] [実施例3]

実施例1に準じて、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

次いで、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と2-プロパノールを混合し、次いで超音波分散し、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が10質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛2-プロパノール懸濁液を調製した。

[0118] 次いで、この懸濁液を60℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながらアンモニ

ア水及び水を添加して、pHを10~11に調整した。なお、水の添加量は、後に添加するテトラメトキシシラン2-プロパノール溶液中のテトラメトキシシランに対して、120質量%となるようにした。

さらに、この懸濁液に、テトラメトキシシラン2-プロパノール溶液を、テトラメトキシシランの滴下量が酸化ケイ素に換算して酸化亜鉛の全質量に対して15質量%となるようにゆっくり滴下し、6時間攪拌を継続した。

[0119] 反応終了後、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を120℃にて乾燥し、500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

次いで、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が10質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液中の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、2時間静置した。

次いで、この懸濁液の遠心分離機による固液分離を、全部で3回繰り返し行い、得られた固形物を150℃にて乾燥し、実施例3の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

なお固液分離を繰り返す際には、同様の条件、すなわち、固液分離をして得られた固形物に、最初に使用した塩化カルシウム水溶液と同濃度及び同質量である水溶液を添加し、遠心分離機を用いて、固液分離を行った。

[0120] 一方、カルボマー U l t r e z 1 0（日光ケミカルズ社製）1.5gを純水に溶解し、次いで、10質量%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを調整し、カルボマーを1.5質量%含有しpHが7.5のカルボマー水溶液を作製した。

次いで、このカルボマー水溶液と、上記の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を、95:5の質量比にて混合した後、攪拌して、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物を得た。

[0121] この組成物の粘度を、粘度計 BII型粘度計（東機産業社製）を用いて、20℃、30rpmの条件の基で測定した結果、7.8Pa・sであった。この組成物から所定量を採取し、この採取した試料を恒温槽を用いて40℃に保持し、所定の時間毎に20℃、30rpmの条件の基で粘度を測定した。この粘度の結果を図1に示す。

[0122] [実施例4]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径35nm；住友大阪セメント製）と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化亜鉛の濃度が50g/L（5質量%）の酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液を80℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながら、酸化亜鉛に対して酸化ケイ素換算で10質量%となるように、ケイ酸ナトリウム水溶液を加え、10分間熟成した。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、60分かけて希硫酸を添加してpHを6.5に調整し、30分間熟成した。

[0123] 次いで、この懸濁液を攪拌しながら、酸化亜鉛の全質量に対して酸化アルミニウム換算で5質量%となるように、アルミン酸ナトリウムの水溶液を加え、10分間、熟成した。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、10分かけて希硫酸を添加してpHを7.0に調整し、30分間熟成した。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、水洗し、得られた固形物を130℃にて5時間、加熱乾燥した。次いで、この乾燥物を、ジェットミルを用いて粉碎した。

[0124] 次いで、この粉碎品と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が10質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液中の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、2時間静置した。

次いで、この懸濁液の遠心分離機による固液分離を3回繰り返す、得られた固形物を150℃にて乾燥し、実施例4の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

なお固液分離を繰り返す際には、同様の条件、すなわち、固液分離をして得られた固形物に、最初に使用した塩化カルシウム水溶液と同濃度及び同質量である水溶液を添加し、遠心分離機を用いて、固液分離を行った。

[0125] [実施例5]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径35nm；住友大阪セメント製）に、この酸化亜鉛粒子に対して酸化ケイ素換算で9質量%となるように、ケイ酸ナトリウム水溶液を加え、強く攪拌して懸濁液とした。この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加してpHを7に調整し、4時間静置した。すると、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素の酸化物が徐々に析出し、この表面に被膜が形成された。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、水洗し、得られた固形物を105℃にて24時間、加熱乾燥し、表面改質酸化亜鉛を作製した。

[0126] 次いで、この表面改質酸化亜鉛と水を混合し、次いで超音波分散し、表面改質酸化亜鉛の含有率が10質量%の表面改質酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液中の表面改質酸化亜鉛の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、2時間静置した。

次いで、この懸濁液の遠心分離機による固液分離を3回繰り返す、得られた固形物を150℃にて乾燥し、実施例5の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

なお固液分離を繰り返す際には、同様の条件、すなわち、固液分離をして得られた固形物に、最初に使用した塩化カルシウム水溶液と同濃度及び同質量である水溶液を添加し、遠心分離機を用いて、固液分離を行った。

[0127] [実施例6]

表面改質酸化亜鉛として、市販品のS i H 2 0 - Z n O 6 5 0（平均粒子径25nm、S i O₂/Z n O = 17質量%；住友大阪セメント製）を用い、この表面改質酸化亜鉛と水を混合し、次いで超音波分散し、表面改質酸化亜鉛の含有率が10質量%の表面改質酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液中の表面改質酸化亜鉛の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、2時間静置した。

次いで、この懸濁液の遠心分離機による固液分離を3回繰り返す、得られた固形物を150℃にて乾燥し、実施例6の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

なお固液分離を繰り返す際には、同様の条件、すなわち、固液分離をして得られた固形物に、最初に使用した塩化カルシウム水溶液と同濃度及び同質量である水溶液を添加し、遠心分離機を用いて、固液分離を行った。

[0128] [実施例7]

実施例1に準じて、ケイ酸ソーダを含む懸濁液を作製した。

次いで、この懸濁液を60℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加してpHを6.5～7に調整した。その後、2時間静置し、さらに、この懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量と同質量の塩化マグネシウム水溶液（塩化マグネシウム6水和物25質量%）を加えて攪拌し、さらに2時間静置した。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を水にて洗浄した。その後、この固形物を150℃にて乾燥し、さらに500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、実施例7の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0129] [実施例8]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径250nm；住友大阪セメント製）と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化亜鉛の含有率が50質量%の酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この酸化亜鉛水系懸濁液を、この酸化亜鉛水系懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量に対して酸化ケイ素換算で20質量%のケイ酸ソーダを含むケイ酸ソーダ水溶液に加え、強く攪拌し、懸濁液とした。

[0130] 次いで、この懸濁液を60℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加してpHを6に調整した。その後、2時間静置し、さらに、この懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量と同質量の塩化カルシウム水溶液（塩化カルシウム2水和物25質量%）を加えて攪拌し、さらに2時間静置した。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を水にて洗浄した。その後、この固形物を150℃にて乾燥し、さらに500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、実施例8の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0131] [比較例1]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径35nm；住友大阪セメント製）と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化亜鉛の含有率が20質量%の酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この酸化亜鉛水系懸濁液を、この酸化亜鉛水系懸濁液中の酸化亜鉛粒子の質量に対して酸化ケイ素換算で20質量%のケイ酸ソーダを含むケイ酸ソーダ水溶液に加え、強く攪拌し、懸濁液とした。

[0132] 次いで、この懸濁液を60℃に加温し、この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加してpHを6.5～7に調整した。その後、2時間静置し、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を水にて洗浄した。その後、この固形物を150℃にて乾燥し、さらに500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、比較例1の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0133] [比較例2]

比較例1に準じて、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

次いで、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と2-プロパノールを混合し、次いで超音波分散し、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の含有率が10質量%の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛2-プロパノール懸濁液を調製した。

[0134] 次いで、この懸濁液を60℃に加熱し、この懸濁液を攪拌しながらアンモニア水及び水を添加してpHを10～11に調整した。なお、水の添加量は、後に添加するテトラメトキシシラン2-プロパノール溶液中のテトラメトキシシランに対して120質量%となるようにした。

[0135] さらに、この懸濁液に、テトラメトキシシラン2-プロパノール溶液を、テトラメトキシシランの滴下量が酸化ケイ素に換算して酸化亜鉛の全質量に対して15質量%となるようにゆっくり滴下し、6時間攪拌を続けた。反応終了後、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、得られた固形物を120℃にて乾燥した。次いで、この乾燥物を500℃にて2時間、熱処理（焼成）を行い、比較例2の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0136] [比較例3]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径35nm；住友大阪セメント製）と水を混合し、次いで超音波分散し、酸化亜鉛の濃度が50g/L（5質量%）の酸化亜鉛水系懸濁液を調製した。

次いで、この懸濁液を80℃に加熱し、この懸濁液を攪拌しながら、酸化亜鉛に対して酸化ケイ素換算で10質量%となるように、ケイ酸ナトリウム水溶液を加え、10分間熟成した。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、60分かけて希硫酸を添加してpHを6.5に調整し、30分間熟成した。

[0137] 次いで、この懸濁液を攪拌しながら、酸化亜鉛の全質量に対して酸化アルミニウム換算で5質量%となるように、アルミン酸ナトリウムの水溶液を加え、10分間、熟成した。

次いで、この懸濁液を攪拌しながら、10分かけて希硫酸を添加してpHを7.0に調整し、30分間熟成した。

次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、水洗し、得られた固形物を130℃にて5時間、加熱乾燥した。次いで、この乾燥物を、ジェットミルを用いて粉碎し、比較例3の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0138] [比較例4]

酸化亜鉛粒子（平均粒子径 35 nm；住友大阪セメント製）に、この酸化亜鉛粒子に対して酸化ケイ素換算で 9 質量%となるように、ケイ酸ナトリウム水溶液を加え、強く攪拌して懸濁液とし、この懸濁液を攪拌しながら希塩酸を徐々に添加して pH を 7 に調整し、4 時間静置した。すると、酸化亜鉛粒子の表面にケイ素の酸化物が徐々に析出し、この表面に被膜が形成された。次いで、この懸濁液を遠心分離機により固液分離し、水洗し、得られた固形物を 105℃にて 24 時間、加熱乾燥し、比較例 4 の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を作製した。

[0139] [評価]

実施例 1～8 及び比較例 1～4 各々の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の評価を行った。評価項目は次のとおりである。また、実施例 6 で用いた市販品の S I H 20-Z n O 6 5 0 を、比較例 5 として評価を行った。

(1) pH の評価

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛 2 g をイオン交換水 98 g に投入し、20 時間攪拌し、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有水分散液を作製し、この分散液を遠心分離機で固液分離して得られた上澄み液の pH を測定した。この上澄み液の pH は、7 に近いのが好ましい。

(2) Na、Ca 及び Mg の含有量

原子吸光分析により、酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の Na、Ca 及び Mg の含有量を測定した。

[0140] (3) 酸化ケイ素の縮合度

酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を、固体²⁹Si を用いた MAS-核磁気共鳴 (NMR) 分光法により NMR スペクトルを測定し、この NMR スペクトルのピーク面積比から Q⁰、Q¹、Q²、Q³、Q⁴それぞれの環境に帰属されるシグナルの面積比 Q⁰、Q¹、Q²、Q³、Q⁴を算出した。

この酸化ケイ素被膜中のケイ素の Q³環境における存在比を Q³、Q⁴環境における存在比を Q⁴としたときの Q³+Q⁴の値と、Q⁴/(Q³+Q⁴)の値を算出し、Q³+Q⁴≥0.6 を満たした場合を「○」、満たさなかった場合を「

×」、また $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ を満たした場合を「○」、満たさなかった場合を「×」とした。

[0141] (4) ブリリアントブルーの分解率

ブリリアントブルーの含有率を5 ppmに調整したブリリアントブルー水溶液を作製し、このブリリアントブルー水溶液15 gに、酸化亜鉛換算で0.15 gの酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を投入し、超音波分散して懸濁液を調整し、この懸濁液に紫外線ランプ（中心波長：254 nm）を照射距離10 cmにて6時間照射し、その後、上澄み液を採取した。

次いで、原子吸光光度法により、上記のブリリアントブルー水溶液及び上澄み液それぞれの吸光光度スペクトルを測定し、これらの測定値を用いて上述した式（1）によりブリリアントブルーの分解率Dを算出した。

これらの評価結果を表1に示す。

[0142]

[表1]

	pH	金属イオン (質量%)			酸化ケイ素の縮合度		グリリアントブルー の分解率 (%)
		Na	Ca	Mg	$Q^3 + Q^4 \geq 0.6$	$Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$	
実施例1	9.1	0.53	0.92	N. D.	○	×	—
実施例2	9.2	0.27	0.69	N. D.	○	○	<1.0
実施例3	8.2	0.12	0.44	N. D.	○	○	<1.0
実施例4	8.1	0.01	0.02	N. D.	×	×	—
実施例5	7.1	0.06	0.79	N. D.	×	×	—
実施例6	7.9	0.09	0.81	N. D.	×	×	—
実施例7	9.2	0.54	N. D.	0.55	○	×	—
実施例8	7.8	0.09	0.13	N. D.	○	×	—
比較例1	9.7	1.00	N. D.	N. D.	○	×	—
比較例2	9.7	0.87	N. D.	N. D.	○	○	<1.0
比較例3	8.8	0.12	N. D.	N. D.	×	×	—
比較例4	10.3	0.38	N. D.	N. D.	×	×	—
比較例5	9.3	0.57	N. D.	N. D.	×	×	—

(注) N. D. = 検出無し

[0143] 表 1 によれば、実施例 1～8 の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、比較例 1～4 の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と比べて、Ca 及び Mg のうちいずれかの含有量が高く、また Na の含有量が低く、したがって、Na の溶出が少ないことが分かった。したがって、上澄み液のアルカリ側への pH の変動が小さいことが分かった。

[0144] 具体的には、実施例 1 と比較例 1 の差異は、カルシウムとナトリウムの置換工程の有無であるから、置換工程を行った実施例 1 の pH は、置換工程を行わなかった比較例 1 の pH よりも 7 に近かった。すなわち、カルシウムでナトリウムを置換することにより、ナトリウムの含有量は減少し、カルシウムの含有量は増加し、pH のアルカリ側への変動が小さいことが確認された。同様に、実施例 2、3 と比較例 2、実施例 4 と比較例 3、実施例 5 と比較例 4、実施例 6 と比較例 5、をそれぞれ比較することにより、カルシウムまたはマグネシウムと、ナトリウムを置換させることにより、pH のアルカリ側への変動を抑制できることが確認された。

[0145] また、実施例 2、3 の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、実施例 1、4～8 の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛と比べて、酸化ケイ素の縮合度を示す $Q^3 + Q^4$ 値及び $Q^4 / (Q^3 + Q^4)$ 値が高く、亜鉛溶出率が低いことが確認された。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、Mg、Ca 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有することにより、この酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を水系の化粧料等の水系材料に適用した場合においても、水系材料の水素イオン指数 (pH) の変動を抑制することができる。したがって、本発明の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛は、水系材料の品質の安定性を維持することができるものであるから、水系材料の水素イオン指数 (pH) の変動の抑制が必要とされる水系化粧品へ適用した場合の処方自由度を向上させることができ、その工業的価値は大きい。

請求の範囲

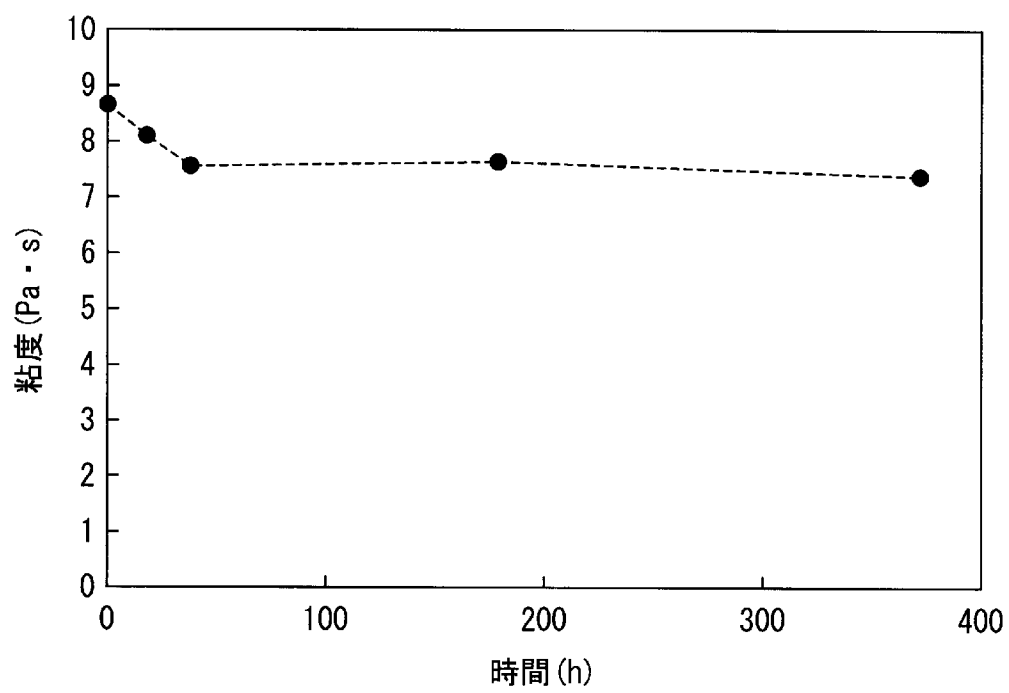
- [請求項1] 酸化亜鉛粒子の表面を酸化ケイ素被膜により被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛であって、
Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする酸化ケイ素被覆酸化亜鉛。
- [請求項2] 前記酸化ケイ素被膜に含まれる前記Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の合計の質量百分率は、前記酸化ケイ素被膜に含まれるアルカリ金属の質量百分率より大であることを特徴とする請求項1記載の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛。
- [請求項3] 前記アルカリ金属の質量百分率の和は、0.8質量%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛。
- [請求項4] 前記酸化ケイ素被膜中のケイ素のQ³環境における存在比をQ³とし、Q⁴環境における存在比をQ⁴としたとき、 $Q^3 + Q^4 \geq 0.6$ 、かつ $Q^4 / (Q^3 + Q^4) \geq 0.5$ であり、
前記酸化亜鉛粒子の光触媒活性によって生じるブリリアントブルーの分解率は3%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛。
- [請求項5] 酸化亜鉛粒子の表面にアルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆してなる酸化亜鉛と、Mg、Ca及びBaの群から選択される少なくとも1種とを、水を含む溶液中にて混合し、前記酸化ケイ素を被覆した酸化亜鉛中のアルカリ金属を、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種にて置換する工程を有することを特徴とする酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法。
- [請求項6] 酸化亜鉛粒子を含む酸化亜鉛水系懸濁液を、アルカリ金属ケイ酸塩を含むアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に加えて、前記酸化亜鉛粒子と前記アルカリ金属ケイ酸塩を含む水系懸濁液を調製する工程と、前記水系懸濁液に酸を添加する工程と、前記酸を添加した水系懸濁液にマグネシウム塩、カルシウム塩及びバリウム塩からなる群から選択される少

なくとも1種を含む水溶液を添加し、前記アルカリ金属ケイ酸塩に由来するアルカリ金属イオンを、Mg、Ca及びBaからなる群から選択される少なくとも1種のイオンにてイオン交換する工程と、を有することを特徴とする酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法。

[請求項7] 請求項1ないし4のいずれか1項記載の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を含有することを特徴とする酸化ケイ素被覆酸化亜鉛含有組成物。

[請求項8] 請求項1ないし4のいずれか1項記載の酸化ケイ素被覆酸化亜鉛を基剤中に含有することを特徴とする化粧品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/02(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61Q17/04(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)

C01G9/02, A61K8/27, A61Q17/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 3-153766 A (Shiseido Co., Ltd.), 01 July 1991 (01.07.1991), claims; examples 7, 38 (Family: none)	1-3, 7, 8 4-6
Y	JP 11-302015 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 02 November 1999 (02.11.1999), claims; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-545509 A (Evonik Degussa GmbH), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0001] to [0006] & US 2010/0008872 A1 & WO 2008/019905 A1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February 2015 (05.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

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/JP2014/080039

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 2003-112923 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), claims; paragraphs [0001], [0005], [0007] to [0009], [0016]; examples (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080039

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080039

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet(2)

Supplementation of Box No. III:

The technical feature common to claims 1-4, 7, 8 and claims 5, 6 is "a silicon oxide-coated zinc oxide which is obtained by covering the surface of a zinc oxide particle with a silicon oxide coating film that contains magnesium".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in JP 3-153766 A (Shiseido Co., Ltd.), 01 July 1991 (01.07.1991), claims; examples 7, 38.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-4, 7 and 8

Claims 1-3, 7 and 8 having no special technical feature are classified into Invention 1.

Claim 4 is classified into Invention 1, since it is efficient to carry out a search on said claim 4 together with claim 1.

(Invention 2) claims 5 and 6

"A method for producing a silicon oxide-coated zinc oxide, wherein a zinc oxide obtained by coating the surface of a zinc oxide particle with a silicon oxide containing an alkali metal is mixed with at least one element selected from the group consisting of Mg, Ca and Ba in a solution containing water"

Claims 5 and 6 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 5 and 6 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 5 and 6 together with claims 1-4, 7 and 8, and consequently, it is impossible to classify claims 5 and 6 into Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G9/02(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61Q17/04(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. C01G9/02, A61K8/27, A61Q17/04		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	JP 3-153766 A (株式会社資生堂) 1991.07.01, 特許請求の範囲、実施例7, 38 (ファミリーなし)	1-3, 7, 8 4-6
Y	JP 11-302015 A (堺化学工業株式会社) 1999.11.02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2009-545509 A (エボニック デグサ ゲーエムベーパー) 2009.12.24, 特許請求の範囲、【0001】 - 【0006】 & US 2010/0008872 A1 & WO 2008/019905 A1	1-8
<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。		
* 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 「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 05.02.2015	国際調査報告の発送日 17.02.2015	
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) 延平 修一 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4034

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 2003-112923 A (触媒化成工業株式会社) 2003. 04. 18, 特許請求の範囲、【0001】、【0005】、【0007】 - 【0009】、【0016】、実施例 (ファミリーなし)	1-8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 III 欄の補足：

請求項 1-4, 7, 8 と請求項 5, 6 とは、「酸化亜鉛粒子の表面をマグネシウムを含む酸化ケイ素被膜により被覆した酸化ケイ素被覆酸化亜鉛」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、JP 3-153766 A (株式会社資生堂) 1991.07.01, 特許請求の範囲、実施例 7, 38 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 2 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1-4, 7, 8

特別な技術的特徴を有しない請求項 1-3, 7, 8 は、発明 1 に区分する。請求項 4 は、請求項 1 とまとめて調査を行うことが効率的であるため、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 5, 6

「酸化亜鉛粒子の表面にアルカリ金属を含有する酸化ケイ素を被覆してなる酸化亜鉛と、Mg、Ca 及び Ba の群から選択される少なくとも 1 種とを、水を含む溶液中にて混合する酸化ケイ素被覆酸化亜鉛の製造方法」

請求項 5, 6 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 5, 6 は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1-4, 7, 8 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 5, 6 を発明 1 に区分することはできない。