

(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
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035232 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/899 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01)
A61L 15/00 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
A61Q 5/00 (2006.01) C08G 77/28 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003243
- (22) 国際出願日: 2015年6月29日(29.06.2015)
- (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 2014-179840 2014年9月4日(04.09.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 赤羽 絵美 (AKABANE, Emi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第一下谷ビル8F 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, 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.
- (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), ユーロパ (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: FILM-FORMING COMPOSITION AND COSMETIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 皮膜形成性組成物及び化粧料

(57) Abstract: The present invention is a film-forming composition comprising a polymer obtained by polymerizing: (A) 5-80 mass % of a silicone resin which has R₃SiO_{1/2}, R₂R'SiO_{1/2}, and SiO₂ units (where R, which may be the same as or different from each other, represents a monovalent hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms, and R' represents a -C₃H₆SH group), in which the total amount of the R₃SiO_{1/2}, R₂R'SiO_{1/2}, and SiO₂ units of all the structural units is 80 mol% or more, and which has a molar ratio expressed by (the sum of R₃SiO_{1/2} unit and R₂R'SiO_{1/2} unit)/(SiO₂ unit) in a range of 0.5-1.5; and (B) 20-95 mass% of at least one radically polymerizable compound, wherein said (B) component includes at least one radically polymerizable monomer (B-1) which does not include the SiO unit in the structure thereof. Therefore, said film-forming composition is capable of forming a transparent film which has excellent adhesiveness, and does not exhibit stickiness or secondary adhesion.

(57) 要約: 本発明は、(A) R₃SiO_{1/2}単位、R₂R'SiO_{1/2}単位、およびSiO₂単位 [ここで、Rは同じでも異なってもよい炭素原子数1~6の1価の炭化水素基であり、R'は-C₃H₆SH基を表す] を有し、全構成単位のうち、R₃SiO_{1/2}単位、R₂R'SiO_{1/2}単位、およびSiO₂単位の合計量が80モル%以上であり、かつ (R₃SiO_{1/2}単位とR₂R'SiO_{1/2}単位の合計) / (SiO₂単位) で表されるモル比が0.5~1.5の範囲であるシリコン樹脂; 5~80質量%と、(B) 一種以上のラジカル重合性化合物; 20~95質量%とを重合して得られる重合体を含み、前記(B)成分が、構造中にSiO単位を含まない一種以上のラジカル重合性モノマー (B-1) を含む皮膜形成性組成物である。これにより、密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができる。

WO 2016/035232 A1

明 細 書

発明の名称：皮膜形成性組成物及び化粧品

技術分野

[0001] 本発明は、皮膜形成性組成物及び化粧品に関し、特に、化粧品や医療分野等で利用し得る表面保護効果を付与する皮膜形成性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、皮膚や毛髪に撥水性を付与し、それらの表面を保護するための皮膜形成剤として有機シリコーン樹脂が用いられてきた。有機シリコーン樹脂としては、一般式 $R^x_3SiO_{1/2}$ で表されるM単位 (R^x は水素原子や有機基を示す)、 SiO_2 で表されるQ単位、 R^x_2SiO で表されるD単位、 $R^xSiO_{3/2}$ で表されるT単位から構成された構造をもつ樹脂（以下、シリコーンレジンと表記）や主に（メタ）アクリル基含有シリコーンマクロモノマーとその他の重合性モノマーの共重合体から構成された樹脂（以下、シリコーン変性アクリルポリマーと表記）などが挙げられる。

[0003] シリコーンレジンの構造を有する有機シリコーン樹脂を含有する化粧料の特徴としては、二次付着性の抑制、撥水性の付与などの効果が挙げられる。しかしながら、シリコーンレジン硬質樹脂で柔軟性に乏しく、透明性のある柔軟な皮膜を形成することは困難であるため、配合して得られる化粧料を使用した際に、ツッパリ感が生じたり、皮膜にひび割れが生じ剥離しやすいなど、使用感や皮膚や毛髪への密着性に課題があった。この欠点を補うために、上記シリコーンレジンに高重合ポリシロキサンを併用した組成物が提案されている（例えば、特許文献1～3）。これらの組成物では、得られる皮膜の密着性はかなり改善されるものの、高重合ポリシロキサンによりべたつきが生じたり、二次付着が生じるなど、問題がある場合が多かった。

[0004] また、特定のシリコーンレジンと特定のポリシロキサンおよび油剤を、特定の割合で配合した組成物も提案されている（例えば、特許文献4）。この組成物は、密着性、べたつきおよび耐擦傷性においてかなり改善された皮膜

を形成するが、最近の消費者ニーズを満たすには十分とはいえない。

[0005] 一方、シリコーン変性アクリルポリマーは、撥水性のある柔軟で密着性の高い皮膜を形成し、これを含有する化粧品に滑らかな感触、艶感等を与えることができる。特に、各種油剤への相溶性を有したシリコーン変性アクリルポリマーの開発がなされている（特許文献5～8）。しかしながら、このようなシリコーン変性アクリルポリマーを用いて形成される皮膜の強度は弱く、化粧崩れし易いという点で、最近の消費者ニーズを満たすにはまだ十分ではない。

[0006] シリコーンレジンとシリコーン変性アクリルポリマーの特徴を生かし、べたつきがなく、密着性があり、耐擦傷性に優れた皮膜形成剤として、両者を混合して皮膜を形成する提案もなされている。しかし、シリコーンレジンとシリコーン変性アクリルポリマーの相溶性が低いため、透明性のあるきれいな皮膜を形成するには不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭63-313713号公報
特許文献2：特開昭64-43342号公報
特許文献3：特開平4-45155号公報
特許文献4：特許第4666660号公報
特許文献5：特開2009-46662号公報
特許文献6：特開2012-72081号公報
特許文献7：特許2767633号公報
特許文献8：特許2976146号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

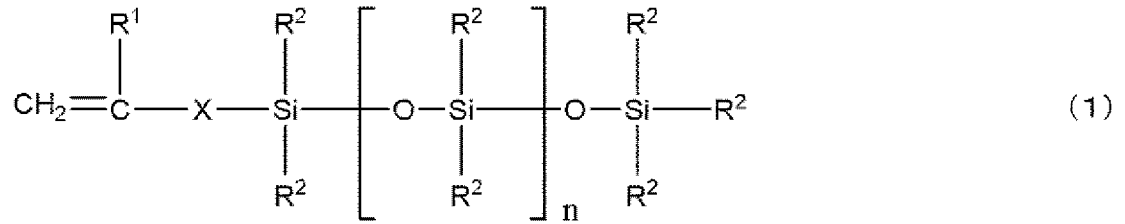
- [0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜

を形成することができる皮膜形成性組成物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] 上記課題を解決するために、本発明では、
- (A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位 [ここで、Rは同じでも異なってもよい炭素原子数1～6の1価の炭化水素基であり、R'は $-C_3H_6SH$ 基を表す] を有し、全構成単位のうち、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位の合計量が80モル%以上であり、かつ ($R_3SiO_{1/2}$ 単位と $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の合計) / (SiO_2 単位) で表されるモル比が0.5～1.5の範囲であるシリコーン樹脂；5～80質量%と、
- (B) 一種以上のラジカル重合性化合物；20～95質量%と
- を重合して得られる重合体を含み、
- 前記(B)成分が、構造中にSiO単位を含まない一種以上のラジカル重合性モノマー(B-1)を含む皮膜形成性組成物を提供する。
- [0010] このような皮膜形成性組成物を用いれば、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができる。
- [0011] また、前記(B-1)成分が、(メタ)アクリル酸メチルを含むものであることが好ましい。
- [0012] このような(B-1)成分であれば、本発明の皮膜形成性組成物の構成成分として、好適に用いることができる。
- [0013] また、前記(B)成分が、ラジカル重合性基を有するシリコーンマクロモノマー(B-2)をさらに含むものであることが好ましい。
- [0014] このように、前記(B)成分が、ラジカル重合性基を有するシリコーンマクロモノマー(B-2)を含むことで、特に耐擦傷性に優れた皮膜形成性組成物を得ることができる。
- [0015] このとき、前記(B-2)成分が、下記式(1)で表されるシリコーンマクロモノマーであることが好ましい。

[化1]



[上記式(1)中、Xは炭素原子数6～12の2価の芳香族基もしくは-COOR³-であり、但しR³はSiと結合されている脂肪族基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は互いに同一もしくは異なる、フッ素置換された、または非置換の炭素原子数1～30のアルキル基、もしくはアリール基であり、nは1～300の整数を示す。]

[0016] このような(B-2)成分であれば、製造時における重合反応の反応性が良好であり、滑り性、及び重合体と油剤との相溶性が良好な皮膜形成性組成物とすることができる。また、皮膜を形成した際には、べたつきが少なく、皮膚または毛髪等への密着性が高い皮膜を形成することができる。

[0017] 前記皮膜形成性組成物は、(C)油剤をさらに含むことができる。このとき、(C)成分の配合量は、前記皮膜形成性組成物全体に対し1～98質量%であることが好ましい。

[0018] 本発明の皮膜形成性組成物であれば、(C)油剤を含むとしても、べたつきが少なく、撥水性に富み良好な使用性を提供することができる。

[0019] またこのとき、前記(C)成分が、シリコーン油および軽質流動イソパラフィンのいずれかまたは両方であることが好ましい。

[0020] 上記のような(C)成分であれば、(A)成分及び(B)成分の重合体との相溶性が特に良好であるため好適に用いることができる。

[0021] さらに、本発明では、上記のような皮膜形成性組成物を含有する化粧料を提供する。

[0022] 上記のような皮膜形成性組成物を含有する化粧料であれば、透明性が高く、皮膚や毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がない皮膜を形成することができる化粧料となる。

発明の効果

[0023] 以上のように、本発明の皮膜形成性組成物であれば、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができる。また、本発明の皮膜形成性組成物であれば、皮膚、毛髪等に通用した場合に、柔軟で、ツッパリ感のない皮膜が形成される。そのため、本発明の皮膜形成性組成物であれば、化粧品や医療用品の分野において皮膚、毛髪等に撥水性、表面保護効果を付与する皮膜形成性組成物として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0024] 前述のように、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができる皮膜形成性組成物の開発が求められていた。

[0025] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、以下で説明される(A)シリコーン樹脂(シリコーンレジン)と、(B)一種以上のラジカル重合性化合物とを所定の割合で重合して得られる重合体を含む皮膜形成性組成物であれば、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0026] すなわち、本発明は、(A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位 [ここで、Rは同じでも異なってもよい炭素原子数1~6の1価の炭化水素基であり、R'は $-C_3H_6SH$ 基を表す] を有し、全構成単位のうち、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位の合計量が80モル%以上であり、かつ ($R_3SiO_{1/2}$ 単位と $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の合計) / (SiO_2 単位) で表されるモル比が0.5~1.5の範囲であるシリコーン樹脂; 5~80質量%と、

(B) 一種以上のラジカル重合性化合物; 20~95質量%とを重合して得られる重合体を含み、

前記(B)成分が、構造中に SiO 単位を含まない一種以上のラジカル重

合性モノマー（B-1）を含む皮膜形成性組成物である。

[0027] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0028] <皮膜形成性組成物>

[(A) シリコン樹脂]

本発明の皮膜形成性組成物を構成する (A) 成分は、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位 [ここで、R は同じでも異なってもよい炭素原子数 1~6 の 1 価炭化水素基であり、R' は $-C_3H_6SH$ 基を表す] を有し、全構成単位のうち、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位の合計量が 80 モル% 以上であり、かつ $(R_3SiO_{1/2}$ 単位と $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の合計) / (SiO_2 単位) で表されるモル比が 0.5~1.5 の範囲であることが必要とされる。

[0029] 上記 3 種の単位の合計量が 80 モル% より小さいと、(A) 成分の油剤溶解性が乏しくなり、本発明の皮膜形成性組成物に油剤を含めた際に、透明性の高い良好な皮膜が形成困難となる場合がある。従って、上記 3 種の単位の合計量は 80 モル% 以上であることが必要とされ、好ましくは 90 モル% 以上である。

[0030] R_2SiO 単位、 $RSiO_{3/2}$ 単位は (A) 成分に含まれていても含まれていなくても良い。

[0031] 前記 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、 R_2SiO 単位、 $RSiO_{3/2}$ 単位における R は、炭素原子数 1~6 の 1 価の炭化水素基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等のアルキル基、並びにフェニル基が挙げられる。(A) 成分に含まれる複数の R は同一でも異なってもよいが、全 R の 80 モル% 以上がメチル基であることが好ましい。

[0032] また、 $(R_3SiO_{1/2}$ 単位と $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の合計) / (SiO_2 単位) で表されるモル比は、0.5~1.5 の範囲にあることが必要とされる。上記モル比が 0.5 より小さいと (A) 成分の油剤溶解性が乏しくなり

、上述したように、良好な皮膜が形成困難となる場合があり、1.5より大きいと、得られる皮膜にべたつきが生じる場合がある。従って、上記モル比は0.5～1.5の範囲であることが必要とされ、好ましくは0.7～1.2の範囲である。

[0033] $(R_2R'SiO_{1/2}$ 単位) / $(R_3SiO_{1/2}$ 単位) で表されるモル比は特に制限はないが、好ましくは0.001～0.5、より好ましくは0.005～0.2、さらに好ましくは0.01～0.1である。(A)成分は $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位に含まれるSH基を反応基として、(B)成分と反応する。SH基は連鎖移動基としても作用する為、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の含有量によって皮膜形成性組成物の分子量、皮膜の硬さを調整することができる。($R_2R'SiO_{1/2}$ 単位) / $(R_3SiO_{1/2}$ 単位) で表されるモル比が0.001以上であれば、十分な硬さの皮膜を形成できる皮膜形成性組成物を得ることができ、また、0.5以下であれば、皮膜形成性は十分である。

[0034] (A)成分は、特許第3218872号公報などに記載の、対応する既知のシラン類の加水分解縮合によって容易に得ることができるが、合成方法はこれに限定されるものではない。

[0035] 本発明の皮膜形成性組成物を構成する(A)成分の割合は、(A)成分と(B)成分の合計に対し5～80質量%であるが、好ましくは7～70質量%、より好ましくは20～60質量%である。(A)成分の割合が5質量%より少ないと、十分な硬さが得られずべたつきのある皮膜となってしまう。また、耐水性も低下し皮膜に十分な撥水性を付与することができない場合がある。上記割合が80質量%を超えると、柔軟性のある皮膜を得ることが困難となる。

[0036] [(B)ラジカル重合性化合物]

本発明の皮膜形成性組成物を構成する(B)成分は、一種以上のラジカル重合性化合物であって、構造中にSiO単位を含まない一種以上のラジカル重合性モノマー(B-1)を含む。

[0037] 構造中にSiO単位を含まないラジカル重合性モノマー(B-1)

S i O単位を含まないラジカル重合性のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチルを含むものであることが好ましい。(メタ)アクリル酸メチル単独でも良いが、より好ましくは、他に1種、さらに好ましくは2種以上のラジカル重合性モノマーを含む。(メタ)アクリル酸メチルに加え、2種以上のラジカル重合性モノマーを含むとき、好ましい(メタ)アクリル酸メチルの割合は、(B-1)成分全体に対し30~95質量%、より好ましくは40~90質量%、特に好ましくは50~70質量%である。

[0038] (メタ)アクリル酸メチル以外のラジカル重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル；(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等の、直鎖状、分岐鎖状または脂環式の炭化水素基を有するアルコールの(メタ)アクリル酸エステル；アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルピロリドン；アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド；(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸のエステル類；(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル；ポリエチレングリコールモ

ノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル類；（メタ）アクリル酸グリセリル等が挙げられる。

[0039] また、その他の（メタ）アクリル酸メチル以外のラジカル重合性モノマーとしては、アニオン性不飽和単量体、カチオン性不飽和単量体、両性不飽和単量体などの単官能エチレン性不飽和単量体、および多官能エチレン性不飽和単量体のもも例示できる。

[0040] アニオン性不飽和単量体としては、カルボキシル基含有不飽和単量体、スルホン酸基含有単量体、リン酸基含有不飽和単量体などが例示できる。より具体的には、カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸；マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；2-メタアクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-プロペノイックアシッド、3-（2-カルボキシエトキシ）-3-オキシプロピルエステル、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸等のアルケンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン酸等の芳香族ビニル基含有スルホン酸、スルホン酸基含有（メタ）アクリルエステル系単量体、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド系単量体等が挙げられる。リン酸基含有不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等のメタアクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル等が挙げられる。

[0041] カチオン性不飽和単量体としては、1～3級アミノ基含有不飽和単量体が

例示できる。より具体的には、例えば（メタ）アリルアミン、アミノエチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノスチレン等のアミノ基含有芳香族ビニル系単量体等が挙げられる。

[0042] 両性不飽和単量体としては、例えばジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアミン誘導体、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体、モノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール塩、モノクロロ酢酸のトリエタノールアミン塩、モノクロロ酢酸カリウム、モノブromoプロピオン酸ナトリウム等のハロゲン化脂肪酸塩による変性物、プロピオラクトン等のラクトン類、プロパンサルトン等のサルトン類による変性物等が挙げられる。

[0043] 多官能エチレン性不飽和単量体としては、例えば1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（繰り返し数2～50）ジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（繰り返し数2～50）ジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ビスフェノールFエチレンオキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFプロピレン

オキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSエチレンオキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSプロピレンオキサイド（繰り返し数2～50）変性ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリカプロラクトネートトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールヘキサントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントetraカプロラクトネート、テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールエタントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールブタントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールヘキサントetra（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のエチレン性不飽和二重結合を2個以上有するポリエステル（メタ）アクリレート、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するウレタンオリゴマー等が例示される。

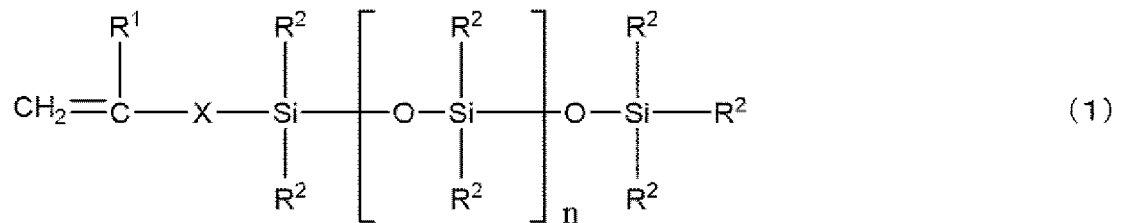
[0044] 上記（B）成分の割合は、（A）成分と（B）成分の合計に対し20～95質量%であるが、好ましくは25～70質量%、より好ましくは30～50質量%である。20質量%より少ないと、（A）成分と（B）成分の重合体と油剤などの有機系溶剤との相溶性が悪くなる。95質量%を超えると、柔軟性のある皮膜を作ることが困難となり使用性が悪くなる。

[0045] ラジカル重合性基を有するシリコンマクロモノマー (B-2)

上記 (B) 成分は、ラジカル重合性基を有するシリコンマクロモノマー (B-2) をさらに含むことが好ましい。

[0046] このとき、前記 (B-2) 成分が、下記式 (1) で表されるシリコンマクロモノマーであることが好ましい。

[化2]



[上記式 (1) 中、Xは炭素原子数6～12の2価の芳香族基もしくは-COOR³-であり、但しR³はSiと結合されている脂肪族基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は互いに同一もしくは異なる、フッ素置換された、または非置換の炭素原子数1～30のアルキル基、もしくはアリアル基であり、nは1～300の整数を示す。]

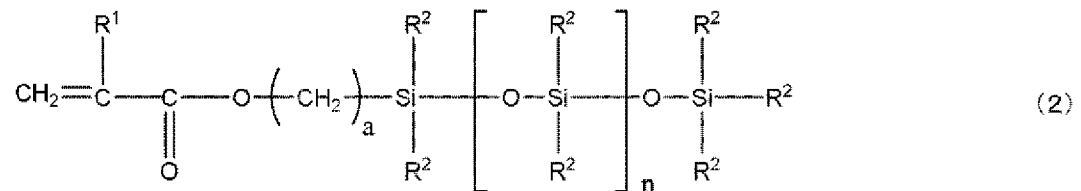
[0047] 上記式 (1) で示されるシリコンマクロモノマーのR¹は、水素原子またはメチル基であるが、好ましくはメチル基である。

[0048] また、R²は、互いに同一もしくは異なる、フッ素置換された、または非置換の炭素原子数1～30のアルキル基、もしくはアリアル基であるが、皮膚に対してより好ましいのはフッ素置換された、または非置換の炭素原子数1～6のアルキル基、アリアル基であり、更に好ましくは皮膚に対する低刺激性、滑り性の観点からメチル基、フェニル基、トリフロロプロピル基であり、もっとも好ましいのはメチル基である。

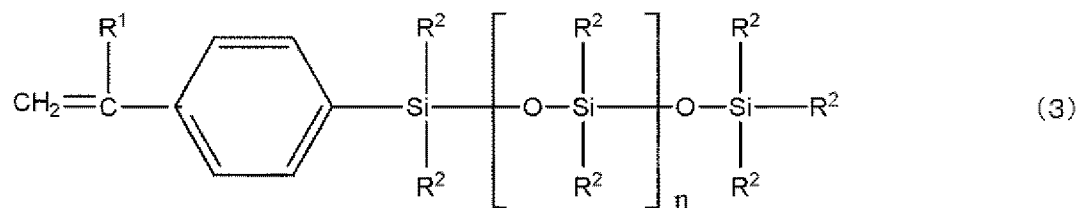
[0049] Xは、-COOR³-、もしくは炭素原子数6～12の2価の芳香族基であり、好ましくは-COOR³-、もしくは炭素原子数6～8の2価の芳香族基である。-COOR³-において、R³はSiに結合されている脂肪族基であり、カルボニル基は共重合体主鎖の炭素原子に結合されている。R³は、例えば-(CH₂)_a-であり、ここでaは1～9の整数、好ましくは2～7の整

数、より好ましくは3～5の整数である。2価の芳香族基としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、メシチレン基等が例示され、好ましくはフェニレン基である。Xが $-\text{COOR}^3-$ もしくは、2価の芳香族基の場合の例を下記一般式(2)および(3)に示す。これらのシリコンマクロモノマーにおいて、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ およびa、nは既に述べたものと同様である。

[化3]



[化4]



[0050] nは1～300の整数、好ましくは3～80の整数、より好ましくは5～65の整数である。nが上限値300以下であれば、製造時において重合反応の反応性が低下せず、また、得られる皮膜形成性組成物の密着性が低下しないため好ましい。さらに、皮膜形成組成物中に炭化水素系油剤を配合する場合に、該油剤との相溶性が低下しないため好ましい。また、nが1以上であれば、滑り性が十分であり、べたつき感が少ない皮膜形成性組成物を得ることができる。

[0051] 上記一般式(1)、(2)、(3)で示されるシリコンマクロモノマーは、代表的には(メタ)アクリレート置換クロロシラン化合物と、カルビノール変性シリコンとを、常法により脱塩酸反応することにより得ることができるが、合成方法はこれに限定されるものではない。

[0052] (B)成分全体に対する上記(B-2)成分の割合は、0～65質量%であることが好ましく、より好ましくは5～55質量%、最も好ましくは10～50質量%である。上記割合が65質量%以下であれば、有機系油剤との

相溶性が低下することがなく、また、粘稠な皮膜の形成や使用性の悪化を防止することができる。

[0053] (A)成分と(B)成分の重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤の存在下に行なわれることが好ましい。重合方法は、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法のいずれの方法の適用も可能である。これらの中でも、溶液重合法は、得られる重合体の分子量を所望の範囲に調整することが容易であるため好ましい。重合反応は、溶媒中で行っても良く、この際用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族系有機溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノール等のアルコール系有機溶剤、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤が挙げられる。しかし、化粧品用途として用いる観点からは、無溶媒で重合反応を行うか、エタノールまたはイソプロパノールを使用することが好ましい。

[0054] このようにして製造される重合体のGPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量としては、好ましくは700~500,000、より好ましくは2,000~300,000、特に好ましくは3,000~100,000である。重量平均分子量が500,000以下であれば、各種油剤への相溶性が低下しない。また、重量平均分子量が700以上であれば、皮膜形成性組成物として用いたときに、使用感が低下しないため好ましい。重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、屈折率検出器を有し、溶離液としてテトラヒドロフランやトルエンを用い、直鎖ポリスチレンを標準品として作成した構成曲線を有する液体ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。

[0055] 以上のように、(A)成分と(B)成分とを重合して得た重合体を含む本発明の皮膜形成性組成物であれば、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、

べたつきや二次付着性がなく、柔軟で透明性のある皮膜を形成することができる。

[0056] また、本発明の皮膜形成性組成物は、(C)油剤をさらに含むことができる。この油剤は、1種または2種以上でもよく、通常の化粧品に使用されるものが好ましい。固体、半固体、液状いずれの油剤も使用できるが、好ましくは液状の油剤である。本発明の皮膜形成性組成物は、油剤を含むとしても、べたつきが少なく、撥水性に富み良好な使用性を提供することができる。

[0057] このような油剤としては、シリコン油、炭化水素油、高級脂肪酸、エステル油や天然動植物油等の極性油、半合成油、およびフッ素系油等を挙げることができる。より具体的には、(A)成分と(B)成分の重合体との相溶性の良さから、シリコン油および炭化水素油のいずれかまたは両方であることが好ましく、シリコン油および軽質流動イソパラフィンのいずれかまたは両方であることが特に好ましい。

[0058] シリコン油としては、ジメチルポリシロキサン、カプリリルメチコン、フェニルトリメチコン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヘキシルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、トリストリメチルシロキシメチルシラン、テトラキストリメチルシロキシシラン等の低粘度から高粘度の直鎖或いは分岐状のオルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン等の環状オルガノポリシロキサン、アミノ変性オルガノポリシロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状アミノ変性オルガノポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリコンゴム、およびシリコンゴムやゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状オルガノポリシロキサン溶液、ステアロキシシリコン等の高級アルコキシ変性オルガノポリシロキサン、高級脂肪

酸変性オルガノポリシロキサン、アルキル変性オルガノポリシロキサン、長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサン、フッ素変性オルガノポリシロキサン、シリコーン樹脂およびシリコーンレジン[®]の溶解物等が挙げられる。

[0059] 炭化水素油としては、直鎖状、分岐状、さらに揮発性の炭化水素油等が挙げられ、具体的には、オゾケライト、 α -オレフィンオリゴマー、軽質イソパラフィン、イソドデカン、軽質流動イソパラフィン、スクワラン、合成スクワラン、植物性スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリエチレン・ポリプロピレンワックス、(エチレン/プロピレン/スチレン)コポリマー、(ブチレン/プロピレン/スチレン)コポリマー、流動パラフィン、流動イソパラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、水添ポリイソブテン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等が挙げられる。

[0060] 高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられ、高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステアリルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、モノオレイルグリセリルエーテル(セラキルアルコール)等が挙げられる。

[0061] エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール

、 2-エチルヘキサン酸セチル、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、ラウロイルサルコシンイソプロピルエステル、リンゴ酸ジイソステアリン酸等が挙げられる。グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル等が挙げられる。

[0062] また、天然動植物油類および半合成油としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カポックロウ、カヤ油、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、精製キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、スクワラン、スクワレン、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツ

バキ油、月見草油、トウモロコシ油、豚脂、なたね油、日本キリ油、ヌカウ、胚芽油、馬脂、パーシク油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、水添ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、メドウフォーム油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、酢酸ラノリンアルコール、ラノリン脂肪酸イソプロピル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等が挙げられる。但し、POEはポリオキシエチレンを意味する。

[0063] フッ素系油剤としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタン等が挙げられる。

[0064] 本発明の皮膜形成性組成物に含まれる(C)油剤の配合量は、皮膜形成性組成物全体に対し好ましくは1~98質量%、さらに好ましくは10~50質量%の範囲である。

[0065] (C)油剤は、(A)成分と(B)成分の重合に影響を及ぼさない範囲であれば、重合時に配合しても良い。また、(A)成分の調製時に配合することも可能である。

[0066] <化粧品>

また、本発明では、上記のような皮膜形成性組成物を含有する化粧品を提供する。このとき、該皮膜形成性組成物の配合量は、化粧品全体に対して、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは1~25質量%、特に好ましくは2~20質量%程度である。

[0067] さらに、上記化粧品には、本発明の皮膜形成性組成物とともに、通常の化粧品に用いられる成分、例えば、白色顔料、着色顔料、体質顔料、有機粉末、パール剤等の粉体原料、タール色素、界面活性剤、高分子化合物、ゲル化

剤、増粘剤、紫外線吸収剤、防腐剤、多価アルコール類、香料、美容成分などを適宜選択して配合することができる。

[0068] また、本発明における化粧品としては、上記化粧品成分を配合してなる、乳液、クリーム、クレンジング、パック、マッサージ料、美容液、美容オイル、洗浄剤、脱臭剤、ハンドクリーム、リップクリーム、しわ隠し等のスキンケア化粧品、メイクアップ下地、コンシーラー、白粉、リキッドファンデーション、油性ファンデーション、頬紅、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー、アイブロー、口紅等のメイクアップ化粧品、シャンプー、リンス、トリートメント、セット剤等の毛髪化粧品、制汗剤、日焼け止めオイルや日焼け止め乳液、日焼け止めクリームなどの紫外線防御化粧品等が挙げられる。

[0069] また、これらの化粧品の形状としては、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状等、種々の形状を選択することができる。

[0070] さらに、これらの化粧品の形態としては、水性、油性、油中水型エマルション、水中油型エマルション、非水エマルション、W/O/WやO/W/Oなどのマルチエマルション等、種々の形態を選択することができる。

実施例

[0071] 以下、合成例、比較合成例、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0072] [合成例1]

ヘキサメチルジシロキサン56g(0.35モル)、1,3-ビス(3-メルカプトプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン22g(0.09モル)、SiO₂分が40%のエチルポリシリケート140g(SiO₂分として0.93モル)、イソプロピルアルコール60gを反応器に仕込み、メタンスルホン酸1.2gを添加して10~20℃に冷却し、攪拌しながら水40gを滴下した。滴下終了後、70~90℃で6時間加熱して加水分解を行なった。水酸化カリウム、炭酸カルシウムで酸を中和した後、さ

らにデカメチルシクロペンタシロキサン100gを添加して、120℃まで加熱して、生成したエタノール、イソプロピルアルコール、過剰の水を除去した。冷却後、デカメチルシクロペンタシロキサンで希釈した後、濾過することにより、シリコーン樹脂の70%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液300gを得た。この溶液200gを減圧下120℃で加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去することにより、粉末状のシリコーン樹脂130gを得た。GPCにて求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は4,900であった。

[0073] [合成例2]

ヘキサメチルジシロキサン61g(0.38モル)、1,3-ビス(3-メルカプトプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン2.2g(0.0092モル)、SiO₂分が40%のエチルポリシリケート140g(SiO₂分として0.93モル)、イソプロピルアルコール60gを反応器に仕込み、メタンスルホン酸1.2gを添加して10~20℃に冷却し、攪拌しながら水40gを滴下した。滴下終了後、70~90℃で6時間加熱して加水分解を行なった。水酸化カリウム、炭酸カルシウムで酸を中和した後、さらにデカメチルシクロペンタシロキサン100gを添加して、120℃まで加熱して、生成したエタノール、イソプロピルアルコール、過剰の水を除去した。冷却後、デカメチルシクロペンタシロキサンで希釈した後、濾過することにより、シリコーン樹脂の68%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液310gを得た。この溶液200gを減圧下120℃で加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去することにより、粉末状のシリコーン樹脂130gを得た。GPCにて求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は3,800であった。

[0074] [比較合成例1]

ヘキサメチルジシロキサン62g(0.38モル)、SiO₂分が40%のエチルポリシリケート140g(SiO₂分として0.93モル)、イソプロピルアルコール60gを反応器に仕込み、メタンスルホン酸1.2gを添加

して10～20℃に冷却し、攪拌しながら水120gを滴下した。滴下終了後、70～90℃で6時間加熱して加水分解を行なった。水酸化カリウム、炭酸カルシウムで酸を中和した後、さらにデカメチルシクロペンタシロキサン100gを添加して、120℃まで加熱して、生成したエタノール、イソプロピルアルコール、過剰の水を除去した。冷却後、デカメチルシクロペンタシロキサンで希釈した後、濾過することにより、シリコーン樹脂の70%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液300gを得た。この溶液200gを減圧下120℃で加熱し、デカメチルシクロペンタシロキサンを除去することにより、粉末状のシリコーン樹脂136gを得た。GPCにて求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は4,500であった。

[0075] [実施例1～5, 比較例1～3]

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたガラス製フラスコに、イソプロパノール140g、下記表1の各モノマーと、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4gを入れ、窒素気流下にて攪拌しながら82℃で加熱還流した。5時間反応を行った後、減圧下で揮発性成分を留去してアクリルシリコーン共重合体を得た。GPCにて重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）を求めた。

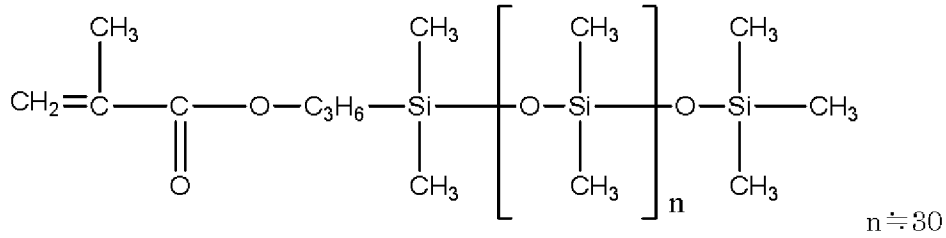
[0076] [表1]

	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3		
樹脂 シリコーン	(A)	合成例1	9	9							
		合成例2			9	50	80	90			
	比較合成例1							9			
ラジカル重合性モノマー	(B-1)	メタクリル酸メチル	27	18	27	15	5	3	27	30	
		メタクリル酸イソブチル	14	9	14	7	5	2	14	15	
		メタクリル酸2-ヒドロキシエチル		9							
		アクリル酸2-エチルヘキシル	5		5	3	10	1	5	5	
		n-ステアリルメタクリレート		9							
	(B-2)	シリコーンマクロモノマー1	45		45	25		4	45	50	
		シリコーンマクロモノマー2		46							
重量平均分子量		115,000	90,000	65,000	11,000	9,000	8,000	50,000	48,000		

表1において、各成分の値は(A)成分と(B)成分の合計に対する質量%を示す。

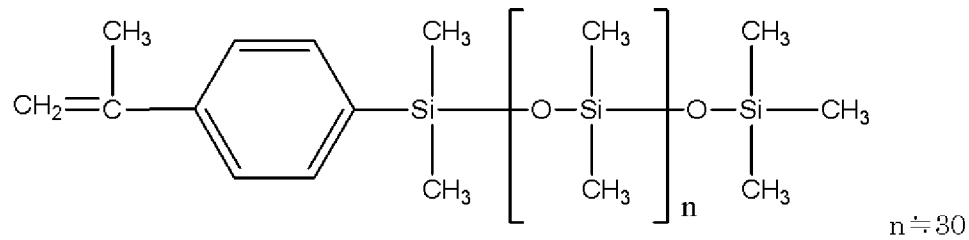
[0077] (シリコンマクロモノマー 1)

[化5]



(シリコンマクロモノマー 2)

[化6]



[0078] [比較例 3-1]

合成例 1 で得られたシリコン樹脂 12.5 質量部と比較例 3 で得られた共重合体 87.5 質量部を混合し、得られた混合物を比較例 3-1 とした。

[比較例 3-2]

合成例 2 で得られたシリコン樹脂 12.5 質量部と比較例 3 で得られた共重合体 87.5 質量部を混合し、得られた混合物を比較例 3-2 とした。

[0079] 加熱乾燥皮膜形成法による評価

得られた重合体(実施例 1~5、比較例 1, 2)および混合物(比較例 3-1, 3-2)をそれぞれデカメチルシクロペンタシロキサンに溶解させ、濃度 30% の皮膜形成性組成物を調製した。この皮膜形成性組成物 6 g を直径 60 mm のアルミ皿に添加し、105℃で3時間乾燥させた。次いで、形成された皮膜の状態を観察し、柔軟性の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

[表2]

樹脂	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3-1	比較例 3-2
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	白色粉末状	白色の膜	白色の膜	白色の膜
柔軟性	○	○	○	○	○	×	△	△	△

○：曲げても割れない、△：数回曲げると割れる、×：曲げると割れる

[0080] 表2に示すように、(A)成分と(B)成分の合計に対し(A)成分が90質量%含まれる比較例1では、結果物が白色の粉末状となり、柔軟性は得られなかった。また、シリコン樹脂中に $-C_3H_6SH$ 基が含まれない比較例2、および(B)成分のみの重合体と(A)成分との混合物を用いた比較例3-1, 3-2では、皮膜は形成されたものの、透明性および柔軟性に乏しい結果となった。これに対し、実施例1~5では透明であり、かつ柔軟性の高い皮膜が形成された。

[0081] 皮膚塗布皮膜形成法による評価

得られた重合体(実施例1~5、比較例1, 2)および混合物(比較例3-1, 3-2)をそれぞれデカメチルシクロペンタシロキサンに溶解させ、濃度10%の皮膜形成性組成物を調製した。この皮膜形成性組成物0.1gを皮膚に均一に塗布し、一時間放置した。次いで、形成された皮膜の透明性・べたつき・耐擦傷性を以下に示される評価基準により評価した。その結果を表3に示す。

[0082] 皮膜性状の評価基準

(1) 透明性：皮膜の透明性を目視で確認した。

A：透明

B：微濁

C：少し白濁

D：白濁

[0083] (2) べたつき：皮膜表面を指の腹部で触り、べたつきとすべり性を確認した。

A：べたつかず、良好なすべり性を有する。

B：殆どべたつかず、すべり性を少し有する。

C：べたつきが少しあり、すべり性が殆どない。

D：べたつきがあり、すべり性がない。

[0084] (3) 耐擦傷性：皮膜表面を指の爪で軽くこすり、傷が付くかどうかを確認

した。

A：傷つき無し

B：ほとんど傷つき無し

C：少し傷つきがある

D：傷つきがある

[0085] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3-1	比較例3-2
透明性	A	A	A	A	A	D	D	C	D
べたつき	A	B	A	B	B	C	B	D	D
耐擦傷性	A	A	A	A	B	A	C	C	D

[0086] 表3に示すように、比較例1、2、3-1、および3-2では、外観、べたつき、耐擦傷性の全ての評価基準において良好な結果を満たす皮膜を得ることはできなかった。これに対し、実施例1～5では透明であり、べたつきがなく、かつ耐擦傷性の高い皮膜が形成された。

[0087] 以上の結果から、実施例1～5において示される本発明の皮膜形成性組成物は、柔軟性が高く、べたつきがない、透明性の高い皮膜を形成することができることが明らかになった。すなわち、本発明の皮膜形成性組成物であれば、皮膚または毛髪等への密着性が良好で、べたつきや二次付着性がなく、透明性のある皮膜を形成することができる。

[0088] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] (A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位 [ここで、Rは同じでも異なってもよい炭素原子数1～6の1価の炭化水素基であり、R'は $-C_3H_6SH$ 基を表す]を有し、全構成単位のうち、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位、および SiO_2 単位の合計量が80モル%以上であり、かつ($R_3SiO_{1/2}$ 単位と $R_2R'SiO_{1/2}$ 単位の合計) / (SiO_2 単位)で表されるモル比が0.5～1.5の範囲であるシリコン樹脂；5～80質量%と、

(B) 一種以上のラジカル重合性化合物；20～95質量%とを重合して得られる重合体を含み、

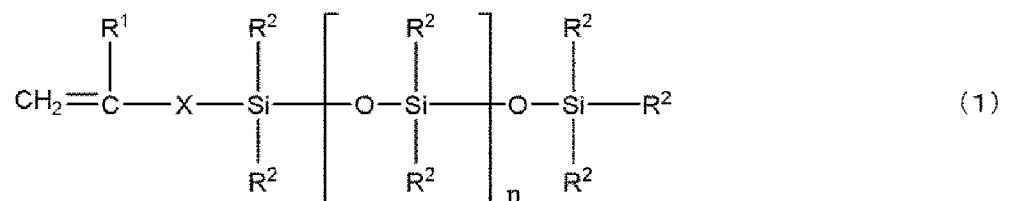
前記(B)成分が、構造中に SiO 単位を含まない一種以上のラジカル重合性モノマー(B-1)を含むものであることを特徴とする皮膜形成性組成物。

[請求項2] 前記(B-1)成分が、(メタ)アクリル酸メチルを含むものであることを特徴とする請求項1に記載の皮膜形成性組成物。

[請求項3] 前記(B)成分が、ラジカル重合性基を有するシリコンマクロモノマー(B-2)をさらに含むものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の皮膜形成性組成物。

[請求項4] 前記(B-2)成分が、下記式(1)で表されるシリコンマクロモノマーであることを特徴とする請求項3に記載の皮膜形成性組成物。

[化1]



[上記式(1)中、Xは炭素原子数6～12の2価の芳香族基もしくは

は $-COOR^3-$ であり、但し R^3 はSiと結合されている脂肪族基であり、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は互いに同一もしくは異なる、フッ素置換された、または非置換の炭素原子数1～300のアルキル基、もしくはアリール基であり、 n は1～300の整数を示す。]

[請求項5] 前記皮膜形成性組成物が(C)油剤をさらに含み、該(C)成分の配合量が、前記皮膜形成性組成物全体に対し1～98質量%であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の皮膜形成性組成物。

[請求項6] 前記(C)成分が、シリコン油および軽質流動イソパラフィンのいずれかまたは両方であることを特徴とする請求項5に記載の皮膜形成性組成物。

[請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の皮膜形成性組成物を含有することを特徴とする化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/003243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/899(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61L15/00(2006.01)i, A61Q5/00(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F283/12(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00, A61Q19/00, C08F283/12, C08G77/28

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-212998 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), claim 1 & US 2003/0139481 A1	1-7
A	JP 2013-245279 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 December 2013 (09.12.2013), claim 1 & US 2015/0133594 A1 & WO 2013/176044 A1 & EP 2857475 A1 & TW 201408731 A & CN 104364339 A & KR 10-2015-0016323 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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 14 September 2015 (14.09.15)	Date of mailing of the international search report 29 September 2015 (29.09.15)
---	--

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/JP2015/003243

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-132850 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claim 1 & TW 200936699 A	1-7
A	JP 2008-274116 A (3M Innovative Properties Co.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1 to 2 & US 2010/0130693 A1 & WO 2008/134428 A1 & EP 2144954 A1 & DE 602008004645 D & CN 101668791 A & AT 496080 T & ES 2360053 T3 & BR PI0810766 A2	1-7
A	JP 2001-151830 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 3-126735 A (Nissin Chemical Industry Co., Ltd.), 29 May 1991 (29.05.1991), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2009-540052 A (Dow Corning Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims 1, 3; paragraph [0058] & JP 2014-15614 A & US 2009/0196911 A1 & WO 2007/145996 A2 & EP 2024406 A2 & KR 10-2009-0025238 A & CN 101501088 A & DK 2024406 T3 & CN 103055315 A	1-7
A	JP 11-508641 A (Wacker Chemie GmbH), 27 July 1999 (27.07.1999), claim 1 & US 6147142 A & WO 1997/041183 A1 & EP 0882105 A1 & DE 19617379 A1 & DE 59700758 D & AU 2769797 A & AU 710726 B2 & CA 2251692 A1 & ES 2142162 T3 & CN 1217009 A	1-7
A	JP 6-92825 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims 1, 4; paragraph [0022] & US 5362485 A & EP 0582152 A2 & DE 69332875 D & DE 69332875 T2 & KR 10-1997-0001208 B1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003243

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-268044 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 October 1995 (17.10.1995), claim 1; paragraph [0019] (Family: none)	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A61K8/899(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61L15/00(2006.01)i, A61Q5/00(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F283/12(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)n</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00, A61Q19/00, C08F283/12, C08G77/28</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015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	
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										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2003-212998 A (信越化学工業株式会社) 2003. 07. 30, 請求項 1 & US 2003/0139481 A1</td> <td style="text-align:center;">1-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2013-245279 A (信越化学工業株式会社) 2013. 12. 09, 請求項 1 & US 2015/0133594 A1 & WO 2013/176044 A1 & EP 2857475 A1 & TW 201408731 A & CN 104364339 A & KR 10-2015-0016323 A</td> <td style="text-align:center;">1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2003-212998 A (信越化学工業株式会社) 2003. 07. 30, 請求項 1 & US 2003/0139481 A1	1-7	A	JP 2013-245279 A (信越化学工業株式会社) 2013. 12. 09, 請求項 1 & US 2015/0133594 A1 & WO 2013/176044 A1 & EP 2857475 A1 & TW 201408731 A & CN 104364339 A & KR 10-2015-0016323 A	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2003-212998 A (信越化学工業株式会社) 2003. 07. 30, 請求項 1 & US 2003/0139481 A1	1-7									
A	JP 2013-245279 A (信越化学工業株式会社) 2013. 12. 09, 請求項 1 & US 2015/0133594 A1 & WO 2013/176044 A1 & EP 2857475 A1 & TW 201408731 A & CN 104364339 A & KR 10-2015-0016323 A	1-7									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">14. 09. 2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">29. 09. 2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">小出 直也</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">4D</td> <td style="width:50%;">5375</td> </tr> </table>	4D	5375							
4D	5375										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-132850 A (信越化学工業株式会社) 2009. 06. 18, 請求項 1 & TW 200936699 A	1-7
A	JP 2008-274116 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2008. 11. 13, 請求項 1-2 & US 2010/0130693 A1 & WO 2008/134428 A1 & EP 2144954 A1 & DE 602008004645 D & CN 101668791 A & AT 496080 T & ES 2360053 T3 & BR PI0810766 A2	1-7
A	JP 2001-151830 A (中国塗料株式会社) 2001. 06. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-126735 A (日信化学工業株式会社) 1991. 05. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-540052 A (ダウ・コーニング・コーポレイション) 2009. 11. 19, 請求項 1, 3, [0058] & JP 2014-15614 A & US 2009/0196911 A1 & WO 2007/145996 A2 & EP 2024406 A2 & KR 10-2009-0025238 A & CN 101501088 A & DK 2024406 T3 & CN 103055315 A	1-7
A	JP 11-508641 A (ワッカー ケミー ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング) 1999. 07. 27, 請求項 1 & US 6147142 A & WO 1997/041183 A1 & EP 0882105 A1 & DE 19617379 A1 & DE 59700758 D & AU 2769797 A & AU 710726 B2 & CA 2251692 A1 & ES 2142162 T3 & CN 1217009 A	1-7
A	JP 6-92825 A (三菱油化株式会社) 1994. 04. 05, 請求項 1, 4, [0022] & US 5362485 A & EP 0582152 A2 & DE 69332875 D & DE 69332875 T2 & KR 10-1997-0001208 B1	1-7
A	JP 7-268044 A (三菱レイヨン株式会社) 1995. 10. 17, 請求項 1, [0019] (ファミリーなし)	1-7