

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月30日(30.06.2022)



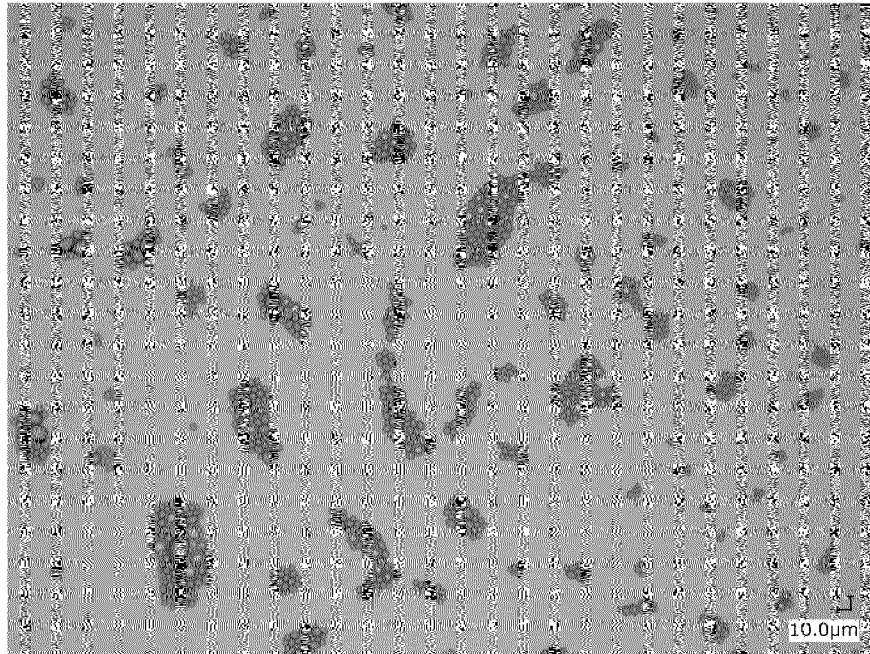
(10) 国際公開番号

WO 2022/138346 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/14 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
A61Q 1/12 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) *A61K 8/891* (2006.01)
C08L 83/14 (2006.01) *A61K 8/895* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046142
- (22) 国際出願日: 2021年12月14日(14.12.2021)
- (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 2020-216520 2020年12月25日(25.12.2020) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (**DOW TORAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 脇田 万里 (**WAKITA Mari**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 谷口 裕子 (**TANIGUCHI Hiroko**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 神崎 康枝 (**KANZAKI Yasue**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 杉浦 常仁 (**SUGIURA Tsunehito**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).

(54) **Title:** NOVEL SILICONE ELASTOMER PARTICLES, AND COSMETIC COMPOSITION AND OTHER APPLICATIONS

(54) 発明の名称: 新規シリコンエラストマー粒子および化粧品組成物その他の用途



(57) **Abstract:** [Problem] To provide novel silicone elastomer particles that exhibit high oil absorptivity compared to conventional products and are not easily aggregated, and thus excel in handling workability as a cosmetic raw material and can impart an excellent texture and usage feel to cosmetic products. [Solution] Provided is silicone elastomer particles and use thereof, the silicone elastomer particles having a structure in which at least two silicon atoms in each silicone elastomer particle are crosslinked through a divalent organic group having a



WO 2022/138346 A1

(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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

partial structure formed through radical polymerization of vinyl acetate, the divalent organic group being represented by $-\{CH_2-CH(COOCH_3)\}_t-$ (in the formula, t is a number of 1 or greater). In particular, the novel silicone elastomer particles are provided with a crosslinked structure that is active with regard to biodegradability, and therefore in the natural world, a property can be anticipated in which, through a decomposition reaction due to microorganisms, etc., primary particles of the novel silicone elastomer particles are broken apart in association with the generation of siloxane molecules having a non-crosslinked structure.

(57) 要約 : [課題] 従来品に比べて高い吸油性を備え、かつ、凝集しにくいために化粧品原料としての取扱作業性に優れ、化粧品に優れた感触および使用感を付与可能な新規シリコーンエラストマー粒子を提供する。 [解決手段] シリコーンエラストマー粒子内の少なくとも二つのケイ素原子が、 $-\{CH_2-CH(COOCH_3)\}_t-$ (式中、t は1以上の数である) で表される、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基により架橋された構造を有する、シリコーンエラストマー粒子、およびその使用。特に、また、当該新規シリコーンエラストマー粒子は、生分解性に対して活性な架橋構造を備えるため、自然界において、微生物等による分解反応によって、その一次粒子が非架橋構造シロキサン分子の発生を伴って解砕する性質が期待される。

明 細 書

発明の名称：

新規シリコーンエラストマー粒子および化粧品組成物その他の用途

技術分野

[0001] 本発明は、従来品に比べて高い吸油性を備え、かつ、凝集しにくいために化粧品原料としての取扱作業性に優れ、化粧品に優れた感触および使用感を付与可能な新規シリコーンエラストマー粒子に関する。また、当該新規シリコーンエラストマー粒子は、生分解性に対して活性な架橋構造を備えるため、自然界において、微生物等による分解反応によって、その一次粒子が非架橋構造シロキサン分子の発生を伴って解砕する性質が期待され、生分解性のシリコーンエラストマー粒子としての挙動が期待される。さらに、本発明は、当該シリコーンエラストマー粒子を含む化粧品原料、化粧品組成物、有機樹脂添加剤その他の用途および当該シリコーンエラストマー粒子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] シリコーンエラストマー粒子は、付加反応硬化性シリコーン組成物や縮合反応硬化性シリコーン組成物を硬化したものであり、その粒子径や吸油性は製造方法によって異なる。一般的には、硬化物を粉砕して粒状物とするには微細化に限界があるため、架橋性シリコーン組成物の粒子状物を硬化反応させて、粒子径の小さいシリコーン粒子を得る製造方法が好まれる。しかし、1次粒子が微細であっても、経時的に2次粒子に凝集しやすく、また、凝集粒子は容易には1次粒子に再分散しにくい。これは、一旦、凝集粒子として1次粒子同士が結合するとその結合が分裂（解離）しにくいという現象に由来する。

[0003] 凝集性の強いシリコーン粒子を溶媒などに配合したときには、シリコーン粒子が1次粒径で分散せず、2次凝集粒子あるいはその集合体となり、分散が不十分で均一な混合物を調製できない、ということがある。そのため、シリ

コーン粒子を含む組成物はシリコーン粒子の特徴を十分に発揮することができず、特に化粧品原料や有機樹脂添加剤として取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性が不十分であるという課題があった。尚、一般に、硬度の低い、たとえば、シリコーンエラストマー粒子のような柔軟性あるゴム状粒子は、経時凝集しやすいものである。

[0004] これらシリコーンエラストマー粒子を化粧品原料として用いる場合、これに液状油剤（化粧品用油剤）を後添加し、液状油剤とシリコーンエラストマー粒子とを組み合わせることで、化粧品の使用感および感触が改善されることが広く提案されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、上記のように、シリコーンエラストマー粒子は経時凝集しやすく、この性質がシリコーン粒子に吸油性に影響を与えるために、期待される化粧品の使用感および感触の改善が不十分となる場合がある。

[0005] 一方、本件出願人は、分散性が優れ、親油性が高く、保存安定性に優れたシリコーン粒子として、特許文献2に記載の単位質量あたりのケイ素原子結合水素原子の含有量が少なく、ヘキセニル基等の炭素原子数4～20のアルケニル基を含むシリコーン粒子形成用架橋性組成物を硬化させてなる、炭素数4～20のアルキレン基を含むシリコーン粒子を提案している。しかしながら、当該シリコーン粒子は、化粧品原料として、分散安定性等の向上が図られているものであるが、上記のように液状油剤と組み合わせる化粧品の配合した場合、その感触および使用感において、未だ改善の余地を残していた。

。

[0006] これに加えて、本件出願人は、従来のシリコーンエラストマー粒子における本質的な課題に着目した。すなわち、従来のシリコーンエラストマー粒子はヒドロシリル化反応等によるオルガノポリシロキサン原料の架橋反応を経て形成されるものであるが、当該架橋構造は化学的に安定であり、仮に、これらのシリコーンエラストマー粒子が自然界に放出された場合、いわゆるマイクロプラスチック同様に、少なくとも短期間では分解されないまま自然界に残存し続ける可能性が否定できないものである。従って、地球環境に対する

リスク低減のため、既存のシリコーンエラストマー粒子の置き換えまたは代替をスムーズに行えるだけの性能を備え、かつ、高度な生分解性が期待できるシリコーンエラストマー粒子に対する潜在的な欲求が市場に存在すると思われる。

[0007] 他方、酢酸ビニル等を原料に用いるポリマー粉末または複合粒子は、特許文献3および特許文献4に開示されているものの、これらはポリオルガノシロキサンが関与する反応および、酢酸ビニル等による架橋反応を含むシリコーンエラストマー粒子について、何ら記載も示唆もされておらず（特に、特許文献3は、コアシェル構造または中空構造を目的とする使用である）、さらに、これらの原料の使用によりシリコーンエラストマー粒子に有益な性質が付与されることは、何ら記載も示唆もされておらず、本発明と技術的課題および解決手段に共通性は認められない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平07-316014号公報
特許文献2：国際特許公開 WO2017/191798
特許文献3：特開2012-007059号公報
特許文献4：特開2002-241427号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、化粧品組成物等に配合した場合に、高い吸油性を有し、柔軟で化粧品等の感触や使用感の改善効果に一段と優れ、かつ、従来のシリコーンエラストマー粒子と比べて、経時的な凝集性が抑制されており、より小さな平均二次粒子径を与えるため、分散性に優れ、化粧品原料等としての取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性に優れたシリコーンエラストマー粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、当該シリコーンエラストマー粒子を

用いることで、取扱作業性等に優れた化粧品原料、有機樹脂添加剤その他の用途を提供することを目的とする。また、本発明は、当該シリコンエラストマー粒子を含み、使用感および保存安定性等に化粧品組成物を提供することを目的とする。

[0010] さらに、本発明は、従来のシリコンエラストマー粒子と同等以上の性能に加えて、生分解性が期待できるため、地球環境に与える潜在的なリスクを低減し、工業的に持続可能かつ安定した利用が可能であり、かつ、地球環境への影響を重視する需要者および一般消費者に対して生分解性を備えたエコフレンドリーな素材であることをアピール可能なシリコンエラストマー粒子およびその使用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

[0011] 上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、本発明者らは、シリコンエラストマー粒子内の少なくとも二つのケイ素原子が、 $-\{CH_2-CH(COOCH_3)\}_t-$ （式中、 t は1以上の数である）で表される、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基により架橋された構造を有する、シリコンエラストマー粒子を用いて上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。このようなシリコンエラストマー粒子は、（a）分子内にメタアクリロキシ基含有有機基およびアクリロキシ基含有有機基から選ばれる少なくとも1種類以上の（メタ）アクリロキシ基含有有機基を少なくとも2つ有するオルガノポリシロキサン、（b）酢酸ビニル、および（c）ラジカル開始剤を少なくとも含む、ラジカル重合反応による架橋反応性シリコン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコン乳化粒子を水中で架橋反応させることで容易に得ることができ、かつ、本発明の課題の解決手段として好適である。

[0012] また、本発明者らは、上記のシリコンエラストマー粒子を化粧品原料その他の用途に使用すること、およびそれを含む化粧品組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

発明の効果

[0013] 本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、従来公知のシリコーンエラストマー粒子と比較すると、同じ油剤に対する吸油性が高い一方、硬質でつるつるした表面状態を実現できるため、二次粒子としての凝集が大きく抑制される。このため、化粧品組成物等に配合した場合に、高い吸油性を有し、柔軟で化粧品等の感触や使用感の改善効果に一段と優れ、かつ、凝集粒子径が小さいために系中への分散性に優れ、経時的な凝集性が抑制されるので、化粧品原料等としての取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性に優れるものである。さらに、本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子を用いることで、これを含有する化粧品原料、有機樹脂添加剤その他の用途を提供することができる。さらに、本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子を含む化粧品組成物により、使用感および保存安定性等に優れた化粧料を提供することができる。

[0014] さらに、本発明に係るシリコーンエラストマー粒子は、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基が、生分解性反応に対して活性であり、生分解性環境において、シリコーンエラストマー粒子内のケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、シリコーンエラストマー粒子の一次粒子が、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴って解砕する性質を備えるように設計されている。このため、本発明に係るシリコーンエラストマー粒子は、生分解性を備えることが期待され、地球環境へのリスクを低減できるほか、地球環境への影響を重視する需要者および一般消費者に対して、相当の安心感をもって利用可能な、エコフレンドリーな素材であることをアピールすることができる。

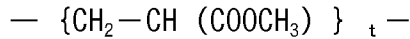
図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係るシリコーンエラストマー粒子（実施例1）をデジタルマイクロスコープ（装置名：キーエンス製 型番VH-6000）により観察した撮像である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明のシリコーンエラストマー粒子、特に化粧品原料を含むその用途、およびその製造方法及びそれを含む化粧品組成物および有機樹脂（塗料・コーティング剤を含む）について、詳細に説明する。

[0017] 本発明のシリコーンエラストマー粒子は、シリコーンエラストマー粒子内の少なくとも二つのケイ素原子が、



で表される、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有することにより架橋された構造を有する特徴付けられる。式中、 t は1以上の数であり、後述する t の平均値が0.5～20となる範囲の数であってよく、 t の平均値が1～15となる範囲の数がより好ましい。

[0018] ここで、実際のシリコーンエラストマー粒子中においては、後述する原料としての酢酸ビニルの含有量および組成物中のその他のラジカル重合性官能基、特に、(メタ)アクリロキシ基含有有機基の含有量との物質量比によって、化学両論的な分布を有することになる。例えば、前記の架橋構造が、ケイ素原子に結合した(メタ)アクリロキシ基含有有機基と酢酸ビニルとのラジカル重合反応により形成される場合、酢酸ビニルの含有量が、(メタ)アクリロキシ基含有有機基の含有量に対して1以上であれば、その平均値は1以上であると期待できるが、酢酸ビニルおよび(メタ)アクリロキシ基は各々独立にラジカル重合しうるので、上記のシリコーンエラストマー粒子中には、

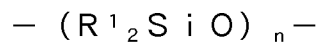
- ・酢酸ビニル間のラジカル重合で生じる部分構造、
- ・酢酸ビニルと(メタ)アクリロキシ基間のラジカル重合で生じる部分構造、および
- ・(メタ)アクリロキシ基同士のラジカル重合で生じる部分構造

から選ばれる構造が混在しうる。ここで、化学両論的には、酢酸ビニルと(メタ)アクリロキシ基間のラジカル重合を少なくとも含む反応により、シリコーンエラストマー粒子内のいずれかのケイ素-ケイ素間の架橋構造内には、 $- \{ \text{CH}_2 - \text{CH} (\text{COOCH}_3) \}_t -$ で表される、酢酸ビニルのラジカル重合によっ

て形成された部分構造が含まれる。他方、シリコーンエラストマー粒子全体をとしてみた場合には、ケイ素原子間の架橋構造における酢酸ビニル重合体からなる部分構造における t の値は平均値で表され、例えば、組成物中のケイ素原子に結合した（メタ）アクリロキシ基含有有機基と酢酸ビニルと含有量の物質質量比により、架橋部位に占める上記部分構造の t の平均値が決定される。

[0019] 後述する通り、本発明においては、組成物中のケイ素原子に結合した（メタ）アクリロキシ基含有有機基と酢酸ビニルと含有量の物質質量比を 0.5～20 の範囲、好適には、1～15 の範囲、より好適には 3～12 の範囲、特に好適には 5～10 の範囲とするので、 t の平均値もこれに応じた数となることが好ましい。

[0020] 本発明のシリコーンエラストマー粒子は、さらに、



（式中、 R^1 は炭素数 1～20 の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 6～22 のアリアル基または水酸基であり、 n は 1～1000 の範囲の数である）

で表されるポリオルガノシロキサン構造をさらに有することが好ましい。これは、後述する（a）成分に由来する線形ポリシロキサン構造であり、シリコーンエラストマー粒子に適度な硬さと柔軟性を付与する。

[0021] 工業的には、 R^1 は各々独立してメチル基またはフェニル基であることが好ましく、 n は 50～800 の範囲の数であることが好ましく、75～750 の範囲の数がより好ましい。

[0022] 本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、架橋反応性シリコーン乳化粒子を架橋反応により硬化させてなることが好ましいものである。特に好適には、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、その製造プロセスにより規定され、（a）分子内にメタアクリロキシ基含有有機基およびアクリロキシ基含有有機基から選ばれる少なくとも 1 種類以上の（メタ）アクリロキシ基含有有機基を少なくとも 3 つ有するオルガノポリシロキサン、（b）酢酸ビ

ニル、および(c)ラジカル開始剤を少なくとも含む、ラジカル重合反応による架橋反応性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を水中で架橋反応させてなるシリコーンエラストマー粒子である。

[0023] また、このような製造プロセスを経て得られるシリコーンエラストマー粒子は、特に化粧品原料として用いた場合に、化粧料の外観や伸び広がり、感触をさらに改善できる場合があり、当該製法によって得た粒子はより好適に本発明の課題を解決可能な傾向がある。このように、本発明の技術的效果を実現するための好適な形態の一つは、製造プロセスにより規定することが可能かつ適切である。

[0024] 本発明に係るシリコーンエラストマー粒子は、その平均一次粒子径において特に限定されるものではないが、化粧品に滑らかな感触と心地よい使用感を付与し、かつ、外観不良等を生じず、化粧品原料としての保存安定性および配合安定性の見地などから、レーザー回折散乱法により測定される平均粒子径が0.5~20 μm の範囲であることが好ましく、0.5~15 μm の範囲であることがより好ましい。なお、シリコーンエラストマー粒子の粒子径は、架橋反応性シリコーン乳化粒子、および得られたシリコーンエラストマー粒子の解砕/分級工程に応じて制御することができる。

[0025] 本発明に係るシリコーンエラストマー粒子の形状としては、例えば、球状、真球状、楕円状、不定形状が挙げられ、特に、球状、真球状であることが好ましい。後述する水系サスペンションの形態で作成し、真空乾燥機、熱風循環式オーブン、スプレードライヤーを用いて乾燥する方法により、球状のシリコーンエラストマー粒子を容易に得ることができる。

[0026] また、本発明において、好適には、シリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋反応性シリコーン組成物を、シート状に硬化させた場合、JIS K 6301に規定されるJIS A硬度計による測定で、10~80の範囲であることが好ましい。架橋反応性シリコーン組成物をシート状に硬化して測定されるゴムシートのJIS-A硬度が前記範囲内であると、得られるシリコーンエ

ラストマー粒子は、凝集性が十分に抑えられ、流動性、分散性、さらさら感、なめらかさ、柔らかな感触に富んだものとなりやすく、さらに、前記のJIS-A硬度を選択することで、化粧品に配合した場合の使用感、感触および取扱作業性をある程度設計ないし予測可能であり、また、有機樹脂に配合した場合の応力緩和性を改善可能である。本発明に係るシリコーンエラストマー粒子を、化粧品原料または有機樹脂の応力緩和剤等に用いる場合には、前記のJIS-A硬度が30～80、特に50～80の範囲であるシリコーンエラストマー粒子を用いることが特に好ましい。

[0027] 任意選択により、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、その表面の一部または全部が、オルガノポリシロキサン樹脂、シリカ、および他のシリコーンエラストマー粒子から選ばれる1種類以上により被覆された構造を備えるものであって良い。当該被覆により、凝集性の更なる低下、吸油性の制御、感触の改善等が期待できる場合がある。

[0028] 任意選択により、本発明のシリコーンエラストマー粒子は微細孔を有するメソポーラス構造であってよい。

[0029] 任意選択により、本発明のシリコーンエラストマー粒子は40℃で液状の油剤を含有するものであってよい。当該油剤は、後述する架橋反応性シリコーン組成物中に共に乳化することで容易にシリコーンエラストマー粒子内に含有させることができ、当該油剤含有により、凝集性の更なる低下、吸油性の制御、感触の改善等が期待できる場合がある。

[0030] 任意選択により、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、その粒子を構成する少なくとも二つのケイ素原子間に、炭素数2～20のアルケニル基が関与するヒドロシリル化反応によって形成される炭素数2～20のシルアルキレン基により架橋された構造をさらに有するものであって良い。これらの構造は、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサンおよびヒドロシリル化反応性触媒を併用することで、容易に実現可能である。また、例えば、ヘキセニル基等の炭素原子数4以上のアルケニル基を用いることで、当該シルアルキレン構造の併有により、凝集性の

更なる低下、吸油性の制御、感触の改善等が期待できる場合がある。ただし、生分解性を主たる目的とする場合、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、シルアルキレン基を含む構造を実質的に含まないことが好ましい。

[0031] [シリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋反応性シリコーン組成物]
本発明のシリコーンエラストマー粒子は、より具体的には、以下の成分を含む架橋反応性シリコーン組成物をラジカル重合反応により架橋（硬化）させて得ることができる。

(a) 分子内にメタアクリロキシ基含有有機基およびアクリロキシ基含有有機基から選ばれる少なくとも1種類以上の（メタ）アクリロキシ基含有有機基を少なくとも3つ有するオルガノポリシロキサン、

(b) 酢酸ビニル、および

(c) ラジカル開始剤

[0032] (a) 成分は、（メタ）アクリロキシ基含有有機基を分子内に少なくとも3つ有するオルガノポリシロキサンであり、その構造は特に限定されず、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状から選ばれる1種類以上の構造であってよいが、特に、直鎖状のオルガノポリシロキサンが好ましい。また、

(a) 成分の粘度は、上記の架橋性組成物を水中に分散させることができる粘度であることが好ましい。具体的には、25℃において、20～100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、20～10,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

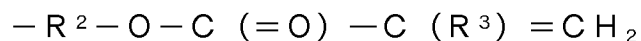
[0033] シリコーンエラストマー粒子の感触、分散性および取り扱い作業性の見地から、(a) 成分は、式： $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ で示されるジメチルシロキサン単位の含有量が、分子末端のシロキサン単位以外の全シロキサン単位の90モル%以上である、直鎖状のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。同様に、得られるシリコーンエラストマー粒子の吸油性等の改善の見地から、成分(a) から低重合度（重合度3～20）の環状または鎖状オルガノポリシロキサンをストリッピング等で事前に除去してもよい。

[0034] さらに、(a) 成分が直鎖状のオルガノポリシロキサンである場合、本発明

に係るシリコンエラストマー粒子が生分解性環境に置かれた場合、架橋構造の開裂によってシリコンエラストマー粒子が解砕する際に、非架橋性かつ直鎖状のオルガノポリシロキサンに分解しやすくなり、環境負荷および環境リスクが低減されやすいという利点を有する。

[0035] (a) 成分中の(メタ)アクリロキシ基含有有機基には、メタアクリロキシ基含有有機基およびアクリロキシ基含有有機基から選ばれる少なくとも1種類以上の官能基が含まれる。また、本明細書において、単に、「(メタ)アクリロキシ基」と表現した場合、「メタアクリロキシ基およびアクリロキシ基から選ばれる官能基」を意味するものとする。(a)成分は(b)成分とのラジカル反応で架橋構造を形成するため、分子内に平均して少なくとも3つ以上の(メタ)アクリロキシ基含有有機基を有する必要がある。分子内に平均して2個以下の(メタ)アクリロキシ基含有有機基しか有しない場合、十分な架橋構造が形成されず、実用的なシリコンエラストマー粒子が得られない場合がある。

[0036] より具体的には、(メタ)アクリロキシ基含有有機基は、二価の有機基を介してケイ素原子に結合した(メタ)アクリロキシ基であり、



{式中、 R^2 は炭素原子数1~20のアルキレン基または

$(CH_2)_p-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_q$ で表される二価連結基(式中のp、qは各々1~20の範囲の数)であり、

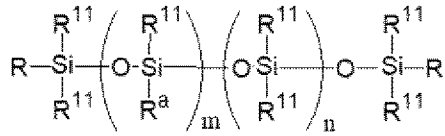
R^3 は水素原子またはメチル基である。}

で表される1種類または2種類以上の官能基が例示される。

[0037] 式中の R^2 であるアルキレン基は、工業的には炭素原子数2~10のアルキレン基であってよく、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が例示される。また、 $(CH_2)_p-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_q$ で表される二価連結基は、シロキサンコンバーター構造を備えた二価連結基であり、工業的には、p、qが各々独立に3~6の数である連結基が例示される。

[0038] 好適には、(a)成分は、下記構造式で表わされる直鎖状のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[化1]

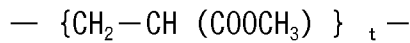


[0039] 式(1)中、 R^{11} は、各々独立に、非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数1~20のアルキル基(例えば、メチル基等)、炭素原子数6~22のアリール基(例えば、フェニル基等)または水酸基であり、工業的にはメチル基またはフェニル基であることが好ましい。 R^a は、上記の(メタ)アクリロキシ基含有有機基であり、前記のアルキレン基またはシロキサンコンバータ構造を備えた二価連結基によりケイ素原子に結合した(メタ)アクリロキシ基であることが特に好ましい。 R は、独立に、 R^{11} または R^a で表わされる基である。 m は1以上の数であり、 n は1以上の数である。ただし、(a)成分は、分子内に少なくとも3個の R^a で表される(メタ)アクリロキシ基含有有機基を含むことから、 $m=1$ のときは、 R は共に R^a であることが必要である。すなわち、上記構造式で表される直鎖状のオルガノポリシロキサンは、そのシロキサン分子の片末端部位と側鎖部位、側鎖部位のみ、両末端部位と側鎖部位のいずれかに R^a で表される(メタ)アクリロキシ基含有有機基を有し、分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロキシ基含有有機基を含むオルガノポリシロキサンであってよく、かつ、好ましい。

[0040] $m+n$ は、末端シロキサン構造を除く直鎖状オルガノポリシロキサン分子のシロキサン重合度であり、原料としての取り扱い作業性、乳化性および生分解時に微細な直鎖状シロキサン分子に解砕する見地から、 $m+n$ が10~800の範囲が好ましく、20~600の範囲でより好ましく、30~500の範囲が特に好ましい。また、(a)成分の粘度が25℃において、20~10,000 mPa·sとなる数であることが特に好ましい。

[0041] (b) 酢酸ビニルは、本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子の特徴的な架橋構造を与える(a)成分の架橋剤かつ、それ自体がラジカル重合によ

り重合体または共重合体構造を形成するラジカル重合性のモノマー（単量体）成分である。（a）成分中の（メタ）アクリロキシ基含有有機基と酢酸ビニルがラジカル共重合体の形成反応を起こすことで、



（式中、t は 1 以上の数である）

で表される部分構造を有する二価の有機基が、（a）成分に由来するオルガノポリシロキサン主鎖の間に形成される。当該部分構造を含むポリシロキサン鎖間の架橋構造をシリコンエラストマー粒子内に有するため、本発明にかかるシリコンエラストマー粒子は、従来公知のシリコンエラストマー粒子と比較すると、同じ油剤に対する吸油性が高い一方、硬質でつるつるした表面状態を実現できるため、二次粒子としての凝集が大きく抑制されている。

[0042] さらに、当該架橋部分は生分解性反応に対して活性であり、生分解性環境において、シリコンエラストマー粒子内のケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、シリコンエラストマー粒子の一次粒子が、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴って解砕する性質を有する。ここで、上記のように（a）成分が直鎖状のポリオルガノシロキサンであれば、生分解性反応によって、シリコンエラストマー粒子が直鎖状のポリオルガノシロキサン分子に解砕しやすくなり、マクロプラスチックのように、微小な粒子径サイズの固体粉体ではなく、微細な液状成分まで分解してしまうので、食物連鎖による生物濃縮や環境中への蓄積／堆積の問題を起し難く、地球環境への影響または負荷が少ないことが期待される。

[0043] ここで、（b）成分の使用量は、（a）成分中の（メタ）アクリロキシ基含有有機基の含有量に対する、（b）成分の含有量の物質比が 0.5～30 の範囲内であることが好ましく、1～20 の範囲が好ましく、3～15 の範囲がより好ましく、5～10 が特に好ましい。（b）成分の使用量が前記の範囲であれば、ポリオルガノシロキサン構造間に適度な平均長さの酢酸ビニルのラジカル重合体由来する架橋構造が得られるので、粒子に適度な硬さ

と低タックでつるつるした表面状態を実現し、粒子間の凝集を効果的に抑制可能である。一方、(b)成分の使用量が前記下限未満では、架橋が不十分となる場合がある。また、(b)成分の使用量が前記上限を超えると、硬化反応時にエマルジョン破壊等が発生しやすくなり、シリコーンエラストマー粒子が得られなくなる場合がある。

[0044] (c)成分はラジカル開始剤であり、上記の(a)成分および(b)成分のラジカル重合反応またはラジカル共重合反応を促進する成分であり、ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合法に使用される従来公知の化合物が用いられ、具体的には、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、及びtert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩が例示される。このラジカル開始剤は1種を単独で使用してもよく、また2種類以上を混合して使用してもよい。

[0045] (c)成分であるラジカル開始剤の使用量は、上記の(a)成分および(b)成分の合計100質量部に対して0.1~5質量部の範囲であることが好ましい。特に、(c)成分が過硫酸カリウム等の水溶性の過硫酸塩である場合、ラジカル重合反応による架橋反応性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を水中で架橋反応させる場合、添加及び反応が極めて容易であるという利点がある。

[0046] (c)成分を架橋性組成物に添加するタイミングは、シリコーンエラストマー粒子の形成方法に応じて選択可能であり、事前に組成物中に添加してもよく、(a)成分または(b)成分を異なるスプレーラインから供給し、そのいずれかに添加して噴霧中に混和する形態であってもよい。本発明におけるシリコーンエラストマー粒子は、水中への乳化を経て形成する水系サスペン

ジョンを経由することが好ましく、(c)成分は架橋反応性シリコーン組成物にあらかじめ添加してもよく、別途(c)成分を含む乳化物を水中に添加してもよい。

[0047] 上記の架橋反応性シリコーン組成物の重合反応に際しては、任意で連鎖移動剤を添加することができる。この連鎖移動剤として具体的には、2-メルカプトエタノール、ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピル基を有するポリジメチルシロキサン等のメルカプト化合物；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化ブチル、及び3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン化合物が挙げられる。

[0048] 上記の架橋反応性シリコーン組成物は、意図しない副反応の予防等の見地から、1種類以上の重合禁止剤を含んでもよい。例えば、ヒンダードフェノール系の重合禁止剤、ヒドロキノン系の重合禁止剤及びカテコール系の重合禁止剤から選択される1種類以上を含んでもよい。その使用量は適宜選択可能であるが、前記の(a)～(c)成分の和に対して、重合禁止剤の合計濃度が50質量ppm以下であることが好ましく、30質量ppm以下であることがより好ましい。

[0049] 当該架橋反応性シリコーン組成物には、本発明の技術的効果を損なわない範囲で、上記成分以外の成分を含むことができる。例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジプロピルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等の有機溶剤；フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、またはチオエーテル系などの酸化防止剤；トリアゾール系またはベンゾフェノン系などの光安定剤；リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、またはアンチモン系などの難燃剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、または非イオン系界面活性剤などからなる1種類以上の帯電防止剤；染料；顔料などを含むことができる。

[0050] 本発明のシリコーンエラストマー粒子は、任意で、(イ) その表面の一部または全部が、オルガノポリシロキサン樹脂、シリカ、および他のシリコーンエラストマー粒子から選ばれる1種類以上により被覆された構造；(ロ) メソポーラス構造；(ハ) 40℃で液状の油剤を含有する構造；および(ニ) 炭素数2～20のシルアルキレン基により架橋された構造をさらに有してもよく、これらの構造を与える任意成分を組み合わせ使用してもよい。

[0051] [シリコーンエラストマーの硬さ]

シリコーンエラストマー粒子の硬さを直接測定することはできないが、その原料であるシリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋性シリコーン組成物を硬化させることで、その硬さを間接的に測定することができる。具体的には、架橋反応性シリコーン組成物を、水中に乳化しない状態でシート状に硬化させ、当該シリコーンエラストマーシートについて、JIS K6301に規定されるJIS A硬度計よる硬さを測定することが可能である。本発明に係るシリコーンエラストマーの硬さは、架橋性シリコーン組成物の種類、(a) / (b) 成分の使用量および架橋密度に応じて異なるものであるが、10～80の範囲であることが好ましい。その他、好ましい硬さは前記の通りである。

[0052] [シリコーンエラストマー粒子の形成およびその製造方法]

本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、上記のシリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を、(c) ラジカル開始剤の存在下で硬化させ、球状のシリコーンエラストマー粒子を得る工程を含む方法が挙げられる。

[0053] より具体的には、本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子は、以下の工程(I) および(II) を含む製造方法を用いて調製することができ、かつ、好ましい。

工程(I) :

(a) (メタ) アクリロキシ基含有有機基を少なくとも2つ有するオルガノポリシロキサン、

(b) 酢酸ビニル、および

(c) ラジカル開始剤

を水中に乳化して、架橋反応性シリコーン乳化粒子を形成する工程、

工程 (11) :

工程 (1) で得た架橋反応性シリコーン乳化粒子を、(c) ラジカル開始剤存在下で硬化させ、シリコーンエラストマー粒子を得る工程

[0054] シリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋性シリコーン組成物は、ミキサー等の機械力を用いて均一に混合することができる。

[0055] 本方法においては、上記の架橋性シリコーン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化して硬化させることにより、シリコーンエラストマー粒子を得ることができる。また、乳化粒子径を調整することで、粒径を容易に調整することができる。この界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、ベタイン系が例示される。界面活性剤の種類や含有量により、得られるシリコーンエラストマー粒子の粒径が異なる。粒径の小さいシリコーンエラストマー粒子を調製するためには、この界面活性剤の添加量は、架橋性シリコーン組成物 100 質量部に対して 0.5 ~ 50 質量部の範囲内であることが好ましい。

[0056] 上記の架橋性シリコーン組成物を、架橋反応性シリコーン乳化粒子の形態で水中に均一に分散させるため乳化機を用いることが好ましい。この乳化機としては、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスペー、コロイドミル、プロペラ攪拌機、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機が例示される。

[0057] 次いで、上記の方法により調製された架橋反応性シリコーン乳化粒子の水系分散液を、加熱または室温で放置することにより、この水分散液中の架橋反応性シリコーン乳化粒子を硬化させて、シリコーンエラストマー粒子の水系分散液を調製することができる。かかる水系分散液を加熱する場合には、ラジカル重合反応性の見地から、その加熱温度は 100℃以下であることが好ましく、特に、10~95℃であることが好ましい。また、架橋反応性シリ

コーン乳化粒子を含む水系分散液を加熱する方法としては、例えば、この水系分散液を直接加熱する方法、この水系分散液を熱水中へ添加する方法が挙げられる。当該架橋反応により液状の架橋反応性シリコーン乳化粒子は水中で硬化して、シリコーンエラストマー粒子の水系分散液が形成される。

[0058] 得られた本発明のシリコーンエラストマー粒子は、そのまま水系の分散液（水系サスペンション）として用いることができる。特に、この水系サスペンションの形態で化粧品原料等に用いてもよく、かつ好ましい。水系溶液を分散媒とする化粧品（例えば、毛髪化粧品等）に配合する場合、本発明のシリコーンエラストマー粒子を含む水系分散液として配合することで、シリコーンエラストマー粒子を容易に均一分散させ、所望の性能および使用感を実現できる場合がある。

[0059] 好適には、シリコーンエラストマー粒子の水系分散液から水を除去することにより、本発明にかかるシリコーンエラストマー粒子を単離することができる。当該水系分散液から水を除去する方法としては、例えば、真空乾燥機、熱風循環式オーブン、スプレードライヤーを用いて乾燥する方法が挙げられる。なお、スプレードライヤーの加熱・乾燥温度は、シリコーンエラストマー粒子の耐熱性、架橋温度等に基づいて適宜設定する必要がある。なお、得られた微粒子の二次凝集を防止するため、シリコーンエラストマー粒子の温度をそのガラス転移温度以下に制御することが好ましい。このようにして得られたシリコーンエラストマー粒子は、サイクロン、バッグフィルター等で回収できる。なお、この操作の前処理として、加熱脱水、濾過分離、遠心分離、デカンテーション等の方法で分散液を濃縮してもよいし、必要ならば分散液を水で洗浄してもよい。

[0060] 本発明のシリコーンエラストマー粒子は、必要に応じて、表面処理を行っても良く、本発明のシリコーンエラストマー粒子の凝集抑制効果をさらに改善できる場合がある。さらに、その他の公知の親水性処理剤または疎水性処理剤等による表面処理を行っても良い。任意で、得られたシリコーンエラストマー粒子は、前記の通り、さらに、シリカ等の無機微粒子、シリコーン樹脂

等でその表面の一部または全部を被覆してもよい。また、得られたシリコーンエラストマー粒子は、必要に応じて機械力を用いて、破碎または解砕してもよく、公知の手法を用いて分級してもよい。

[0061] [化粧品原料および化粧品組成物]

本発明のシリコーンエラストマー粒子は、化粧品原料として有用であり、化粧品組成物等に配合した場合に、高い吸油性を有し、柔軟で化粧品等の感触や使用感の改善効果に一段と優れ、かつ、従来のシリコーンエラストマー粒子と比べて、二次粒子径が小さく、分散性に優れ、かつ、経時的な凝集性が抑制されており、化粧品原料等としての取扱作業性、保存安定性および系への配合安定性に著しく優れる。

[0062] 特に、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、公知のシリコーン粒子と比べて二次粒子径が小さく、かつ、経時的に凝集しにくいいため、系中に分散させることが容易であるだけでなく、長期間保管した後であっても、配合時に事前の攪拌や解砕操作が不要で、取扱作業性、保存安定性に優れるだけでなく、化粧品中での均一分散性に優れ、化粧品に含まれる顔料等とより均一に混和して、化粧料の外観や使用感をさらに改善することが期待できる。これに加えて、本発明のシリコーンエラストマー粒子は相対的に高い吸油性という従来のシリコーンエラストマー粒子にはない吸油特性と、親油性を含む他の化粧品原料（特に油性原料）への均一分散性を兼ね備えるため、処方設計における自由度が高く、化粧品中に配合した場合に経時的に油性原料を吸収して増粘や感触の変化を生じることなく、肌や髪上に塗布した場合、化粧料の油っぽさ、べたつきを抑制し、滑らかな広がりや柔らかい感触を付与し、使用感に優れるという利点を有する。

[0063] さらに、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、従来公知のシリコーンエラストマー粒子と同等以上の性能を有しながら、生分解性反応に対して活性であり、生分解性環境において、シリコーンエラストマー粒子内のケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、シリコーンエラストマー粒子の一次粒子が、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴

って解砕する性質を備えるため、地球環境に対するリスクおよび環境負荷が小さい素材である。さらに、従来公知のシリコンエラストマー粒子を置き換えて使用することができ、汎用性に極めて優れる。

[0064] 本発明のシリコンエラストマー粒子を含む化粧品組成物は、特にその種類において限定されるものではないが、石鹸、ボディシャンプー、洗顔クリーム等の洗浄用化粧品；化粧水、クリーム・乳液、パック等の基礎化粧品；おしろい、ファンデーション等のベースメイクアップ化粧品；口紅、ほほ紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ等の眉目化粧品；マニキュア等のメイクアップ化粧品；シャンプー、ヘアリンス、整髪料、育毛剤、養毛剤、染毛剤等の頭髪用化粧品；香水、オー・デ・コロン等の芳香性化粧品；歯磨き；浴用剤；脱毛剤、髭剃り用ローション、制汗・消臭剤、日焼け防止剤等の特殊化粧品が例示される。また、これらの化粧品組成物の剤形としては、水性液状、油性液状、乳液状、クリーム状、フォーム状、半固形状、固形状、粉状が例示される。また、これらの化粧品組成物をスプレーにより用いることもできる。

[0065] これらの化粧品組成物において、上記のシリコンエラストマー粒子の含有量は、化粧品組成物中の0.5～99.0質量%の範囲内であることが好ましく、特に、1.0～95質量%の範囲内であることが好ましい。これは、上記のシリコンエラストマー粒子の含有量が上記の範囲の上限を超える場合には、化粧品としての効果が失われるからであり、また、上記範囲の下限未満であると、化粧品組成物の使用感等が改善されにくくなるからである。

[0066] 本発明のシリコンエラストマー粒子は、前記の特許文献1（特開平07-316014号公報）、特許文献2（国際特許公開 WO2017/191798）、および特許文献3（特開平02-243612号公報）、特開2011-105663号公報、特開2011-168634号公報、特開2011-102354号公報、および特開2014-122316号公報において提案されているシリコン粒子（シリコンゴムパウダー等）またはシリコン複合粒子を含む化粧品組成物（特に、各処方例）について、これ

らのシリコン系粒子の一部又は全部を置き換えて使用することができ、これらの特許文献において提案されている化粧品組成物の使用感および生産効率をさらに改善できる場合がある。なお、本発明のシリコンエラストマー粒子を配合可能なシリコン粒子（シリコンゴムパウダー等）またはシリコン複合粒子を含む化粧品組成物の例は上記に限られないことは言うまでもなく、市販されている化粧品中のシリコン粒子成分の一部又は全部を、当業者の一般的な手法により、本発明のシリコンエラストマー粒子により置き換えた処方設計してもよい。

[0067] さらに、本発明のシリコンエラストマー粒子は、上記の特許文献等に開示された化粧品組成物の用途および処方について、これらのシリコン系粒子の一部又は全部を置き換えて適用することができ、かつ、それらの使用は本願発明の範囲に包含される。一例として、本発明のシリコンエラストマー粒子は、特許文献2（国際特許公開 WO2017/191798）に開示されたものと同様の方法および量的範囲を選択して、化粧品用媒体（水性媒体または油性媒体）、油性媒体（油剤、揮発性油剤を含む）、水、着色剤、顔料、紫外線防御成分、アルコール類、水溶性高分子、皮膜形成剤、油剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、界面活性剤、樹脂、塩類、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、及び抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等、生理活性物質、医薬有効成分、香料等の任意成分を組み合わせて使用してもよく、かつ好ましい。

[0068] 特に、本発明のシリコンエラストマー粒子は、従来公知のシリコン粒子やシルセスキオキサンで被覆されたシリコン複合粒子、油剤含有シリコン粒子に比べて、同等以上の取扱作業性、保存安定性、分散性および高い吸油特性に優れるので、特に、

- (1) 油剤等の油性媒体（油性化粧品原料）を含む化粧品組成物および処方
- (2) 親油性の紫外線防御成分（例えば、パラメトキシ桂皮酸オクチル等）

を含む化粧品組成物および処方

(3) 着色剤または顔料等の無機粉体を含む化粧品組成物および処方において、特に好適な外観、使用感等を実現することができる。これらの具体的な処方は、実施例以降においてさらに具体的に詳述する。

[0069] これに加えて、本発明のシリコンエラストマー粒子は、水系ディスパージョンを容易に設計できることから、水系の化粧品組成物および処方においても、処方設計の自由度および配合安定性に優れ、好適な使用感を実現することができる。これらの具体的な処方は、実施例以降においてさらに具体的に詳述する。

[0070] 本発明の化粧品を製造するには、上記のような本発明の化粧品原料と他の化粧品原料を単に均一混合することにより容易に製造できる。混合手段としては、通常化粧品の製造に使用されている各種の混合装置、混練装置が使用できる。かかる装置としては、例えば、ホモキサー、パドルキサー、ヘンシェルキサー、ホモディスペー、コロイドキサー、プロペラ攪拌機、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機が例示される。

[0071] [有機樹脂添加剤および有機樹脂、塗料、コーティング剤]

本発明のシリコンエラストマー粒子は、上記の特性を有することから、有機樹脂添加剤としても極めて有用である。具体的には、本発明のシリコンエラストマー粒子は、有機樹脂に対する均一分散性および所望により応力緩和特性等に優れ、かつ、長期間保管しても凝集が起こり難いので取り扱い作業性および保存安定性に著しく優れる。さらに、当該シリコンエラストマー粒子を配合した有機樹脂を硬化させてなる部材、塗膜またはコーティング皮膜は、柔軟性（コート層の柔らかさを含む）、耐久性および基材への密着・追従性が改善され、特に可撓性および耐熱衝撃性に優れるため、電子材料に用いる高機能性有機樹脂、塗料またはコーティング剤として極めて有用である。

[0072] [有機樹脂]

本発明のシリコンエラストマー粒子を含む有機樹脂として、硬化性有機樹脂組成物または熱可塑性樹脂が好適に例示される。このうち、硬化性樹脂は半導体基板等の電子材料に適する。より具体的には、硬化性有機樹脂組成物として、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アニリン樹脂、スルホン-アミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、これらの樹脂の共重合樹脂が例示され、これらの硬化性樹脂を二種以上組み合わせることもできる。特に、硬化製樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、およびシリコン樹脂からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。このような硬化性樹脂の硬化機構としては、熱硬化型、紫外線、あるいは放射線等の高エネルギー線硬化型、湿気硬化型、縮合反応硬化型、付加反応硬化型が例示される。また、このような硬化性樹脂の25℃における性状は限定されず、液状、あるいは加熱により軟化する固体状のいずれであってもよい。

[0073] 本発明のシリコンエラストマー粒子を含む有機樹脂には、その他任意の成分として、硬化剤、硬化促進剤、充填剤、光増感剤、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、可塑剤等を配合することができる。この硬化剤としては、カルボン酸やスルホン酸等の有機酸およびその無水物；有機ヒドロキシ化合物；シラノール基、アルコキシ基、またはハロゲノ基を有する有機ケイ素化合物；一級または二級のアミノ化合物が例示され、これらを二種以上組み合わせることもできる。また、この硬化促進剤としては、三級アミン化合物、アルミニウムやジルコニウム等の有機金属化合物；ホスフィン等の有機リン化合物；その他、異環型アミン化合物、ホウ素錯化合物、有機アンモニウム塩、有機スルホニウム塩、有機過酸化物、ヒドロシリル化用触媒が例示される。また、この充填剤としては、ガラス繊維、石綿、アルミナ繊維、アルミナとシリカを成分とするセラミック繊維、ボロン繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維、金属繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン織

維、フェノール繊維、天然の動植物繊維等の繊維状充填剤；溶融シリカ、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化亜鉛、焼成クレイ、カーボンブラック、ガラスビーズ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、カオリン、雲母、ジルコニア等の粉粒体状充填剤が例示され、これらを二種以上組み合わせることもできる。エポキシ系樹脂の場合、アミン系の硬化剤を含むことが特に好ましい。

[0074] 本発明のシリコンエラストマー粒子は、上記以外の熱可塑性樹脂に添加剤として配合してもよく、表面潤滑剤や応力緩和剤等の物理的特性の改質剤または光散乱剤等の光学的特性の改質剤として利用することができる。熱可塑性樹脂の種類は特に制限されるものではなく、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリ乳酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン系共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、スチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン等のフッ素系高分子、ポリビニルエーテル類、セルロース系高分子からなる群より選択される少なくとも一種の重合体、またはこれらの組み合わせかなる複合樹脂であってもよい。本発明のシリコン樹脂被覆シリコンエラストマー粒子は、これらの熱可塑性樹脂（マスターバッチ含む）中に二軸・単軸押し出し機やニーダーミキサー等の混合装置を用いて均一に分散することができ、フィルム状等、所望の形状に成型して利用してもよい。

[0075] 本発明のシリコンエラストマー粒子の添加量は、有機樹脂に求められる物性に応じて適宜選択可能であるが、一般的に有機樹脂100質量部に対して0.1～30質量部の範囲であり、0.5～10質量部の範囲であってよい。当該粒子の添加量が前記下限未満では、樹脂等に対する応力緩和特性等の性能が不十分となる場合があり、得られる有機樹脂硬化物の可撓性および耐熱衝撃性が低下し、特に、吸湿後の耐熱衝撃性が低下する傾向があるからである。一方、前記上限を超えると、配合後の有機樹脂や塗料・コーティング剤が増粘して取扱作業性が低下する場合があるほか、得られる有機樹脂硬化

物の機械的特性が低下する傾向があるからである。

[0076] さらに、本発明のシリコンエラストマー粒子は有機樹脂に配合した場合に、応力緩和作用に優れるため、プリント配線板用のエポキシ樹脂等に配合してプリプレグを形成してもよく、さらに、銅箔の片面に本発明のシリコンエラストマー粒子を含有する樹脂層を備えたプリント配線板用のフィラー粒子含有樹脂層付銅箔を形成させて、銅張積層板（CCL）用途に利用してもよい。

[0077] [塗料、コーティング剤]

本発明のシリコンエラストマー粒子を含む塗料・コーティング剤として、常温硬化型、常温乾燥型、加熱硬化型が例示され、また、その性状により、水性、油性、粉状が例示され、さらに、ビヒクルの樹脂により、ポリウレタン樹脂塗料、ブチラール樹脂塗料、長油性フタル酸樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、アミノ樹脂とアルキッド樹脂からなるアミノアルキッド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、フェノール樹脂塗料、シリコン変性エポキシ樹脂塗料、シリコン変性ポリエステル樹脂塗料、シリコン樹脂塗料が例示される。

[0078] 本発明のシリコンエラストマー粒子の添加量は、塗料・コーティング剤に求められる物性に依りて適宜選択可能であるが、得られる塗膜に均一で柔らかな艶消し性を付与するためには、塗料の固形分100質量部に対して、0.1～150質量部の範囲内であることが好ましく、さらに、0.1～100質量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.1～50質量部の範囲内、0.1～20質量部の範囲内であることが好ましい。当該粒子の添加量が前記下限未満では、塗膜に対する艶消し性、密着性、および応力緩和特性等の性能が不十分となる場合があり、前記上限を超えると、配合後の有機樹脂や塗料・コーティング剤が増粘して取扱作業性が低下する場合がある。

[0079] 本発明のシリコンエラストマー粒子を含む塗料・コーティング剤には、メタノール、エタノール等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等

のエステル；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のオレフィン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の有機溶剤；補強性シリカ等の公知の無機充填剤、有機充填剤、硬化促進剤、シランカップリング剤、カーボンブラック等の顔料、染料、酸化防止剤、高分子化合物からなる増粘剤、難燃剤、耐候性付与剤を含有してもよい。

[0080] [エコフレンドリー素材として]

上記の通り、本発明のシリコーンエラストマー粒子は、従来の非生分解性の熱可塑性樹脂粒子、シリコーン粒子材料と異なり、生分解性環境において、シリコーンエラストマー粒子内のケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、シリコーンエラストマー粒子の一次粒子が、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴って解砕する生分解性の性質が期待される。このため、マイクロプラスチック等の規制に対応する環境負荷及び環境リスクの低い「エコフレンドリー」な化粧品原料、工業的原料として利用できるほか、地球環境への影響を重視する需要者および一般消費者に対して生分解性を備えた「エコフレンドリー」な素材であることをアピールできることが期待できる。

実施例

[0081] 本発明のシリコーンエラストマー粒子およびその製造方法を、実施例および比較例により詳細に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例中の粘度は25℃における値である。また、各シリコーン粒子の特性を次のようにして測定した。なお、実施例等において特に断りがない場合、シリコーン粒子とは、シリコーン硬化物からなる粒子（硬化シリコーン粒子）の総称であり、エマルジョンを含まない。

[0082] [エマルジョン粒子の平均一次粒子径]

ラジカル重合開始剤（＝過硫酸カリウム）を添加する前のエマルジョンを、レーザー回折式粒度分布測定器（ベックマン・コールター社のLS-230）により測定し、そのメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径、50%粒径）を平均粒子径とした。

[0083] [シリコン粒子（粉末）の平均二次粒子径]

エタノールを分散媒として、レーザー回折式粒度分布測定器（マルバーン・パナリティカル社のMastersizer 3000）で硬化シリコン粒子の粒径を測定し、エタノール中での硬化シリコン粒子のメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径、D90、 μm ）や算術分散度（粒径分布の分散度合いを示す、SD、 μm^2 ）の値を得た。測定試料は、300 mLのカップに硬化シリコン粒子（1 g）とエタノール（100 mL）を攪拌羽および超音波振動機を用いて分散した。

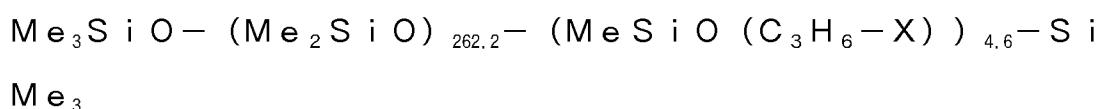
[0084] [粉末吸油量の測定方法]

硬化シリコン粒子1 gを100 mLのビーカーに入れ、ガラス棒でシリコン粒子をゆっくり攪拌しながら、スクワランを1滴ずつ滴下していき、硬化シリコン粒子とオイルとが均一なペースト状物となるまでに要したオイルの滴下量を求めた。硬化シリコン粒子に対するオイルの滴下量の割合を、吸油量（重量%）とした。デカメチルシクロペンタシロキサン、ミネラルオイル（ハイコール K-230 カネダ株式会社製）についても同様に吸油量を求めた。

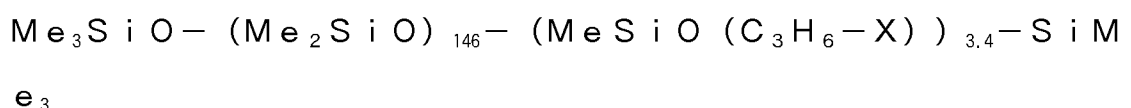
[0085] 実施例、比較例で使用した、成分（A）の平均式を下記に列挙する。

以下の式において、Viは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ で表されるビニル基、Meは CH_3- で表されるメチル基、Xは $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COO}-$ で表されるメタクリル基、Yは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-(\text{Me}_2\text{SiO})-(\text{SiMe}_2)-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ で表されるメタクリル変性基をそれぞれ示す。

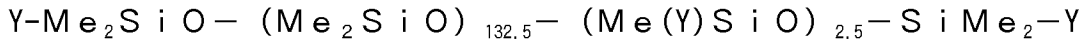
[化1-1]



[化1-2]



[化1-3]



[0086] [実施例 1]

[化 1-1] の平均式で示されるポリオルガノシロキサンと、酢酸ビニルモノマー（富士フィルム和光純薬製）を質量比 90 : 10 で、室温で均一に混合した。次に、この組成物をポリオキシエチレンアルキル（C12-14）エーテル 0.4 質量部と純水 40 質量部からなる 25℃ の水溶液中に分散し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水 514 質量部とポリオキシエチレンアルキル（C12-14）エーテル 2.0 質量部を加えて希釈してエマルジョンを調製した。1 L フラスコで加熱し、60℃ に達した後、過硫酸カリウム（シグマ・アルドリッチ製）0.5 g を水 9.5 g に溶かした水溶液を 1 分間かけて滴下した。このエマルジョンを 60℃、3 時間 100 rpm で攪拌しラジカル重合させ、シリコーンゴム粒子の均一な水系サスペンションを調製した。次に、この水系サスペンションをろ過し、残渣 70℃ のオーブンで、3 時間乾燥し、シリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は 30.6 μm であった。

[0087] [実施例 2]

[化 1-1] の平均式で示されるポリオルガノシロキサンの代わりに [化 1-2] の平均式で示されるポリオルガノシロキサンを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は 18.0 μm であった。

[0088] [実施例 3]

[化 1-3] の平均式で示されるポリオルガノシロキサンと、酢酸ビニルモノマー（富士フィルム和光純薬製）を質量比 90 : 10 で、室温で均一に混合した。次に、この組成物をポリオキシエチレンアルキル（C12-14）エーテル 0.4 質量部と純水 50 質量部からなる 25℃ の水溶液中に分散し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水 504 質量部とポリオキシエチレンアルキル（C12-14）エーテル 2.0 質量部を加えて希釈

してエマルジョンを調製した。以下は、実施例1と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は17.8 μm であった。

[0089] [実施例4]

[化1-1]の平均式で示されるポリオルガノシロキサンと、酢酸ビニルモノマー（富士フィルム和光純薬製）を質量比80：20で、室温で均一に混合した。それ以外は、実施例1と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は37.5 μm であった。

[0090] [実施例5]

[化1-1]の平均式で示されるポリオルガノシロキサンと、酢酸ビニルモノマー（富士フィルム和光純薬製）を質量比70：30で、室温で均一に混合した。それ以外は、実施例1と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は41.0 μm であった。

[0091] [比較例1]

酢酸ビニルモノマーを使用せず、[化1-1]の平均式で示されるポリオルガノシロキサン100質量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は50.0 μm であった。

[0092] [比較例2]

酢酸ビニルモノマーを使用せず、[化1-2]の平均式で示されるポリオルガノシロキサン100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてシリコーンエラストマー粒子を得た。得られたシリコーンエラストマー粒子の平均二次粒子径は24.1 μm であった。

[0093] さらに、実施例1で得たシリコーンエラストマー粒子を以下の条件で、デジタルマイクロスコープ（装置名：キーエンス製 型番VH-6000）により観察し、その撮像を図1に示した。

[0094] 実施例 1～4、比較例 1～2 について、その特性を表 1 に示した。

[表1]

	平均一次粒子径(μm)	平均二次粒子径(μm)	吸油量 (スクワラン) g/g	吸油量 (シクロペンタシ ロキサン) g/g	吸油量 (ミネラルオイ ル) g/g
実施例 1	5.6	30.6	0.42	1.51	0.42
実施例 2	7.2	18.0	0.34	1.16	0.39
実施例 3	5.9	17.8	0.51	1.88	0.55
実施例 4	4.8	37.5	0.44	1.57	0.50
実施例 5	3.0	41.0	0.44	1.64	0.52
比較例 1	7.0	50.0	0.35	1.61	0.45
比較例 2	5.5	24.1	0.32	1.22	0.36

[0095] 上記の実施例 1～5 に係るシリコーンエラストマー粒子は、特にスクワランやミネラルオイルの吸油量が比較的高いが、その平均一次粒子径と対比して、平均二次粒子径が小さいという特徴を有している。このため、比較例 1、2 のシリコーンエラストマー粒子と比較して、分散安定性に優れることが期待される。また、触感として硬く、つるつるした感触を備えていた。また、図 1 に示す通り、実施例 1 で得たシリコーンエラストマー粒子のデジタルマイクロスコープで観察すると、ほぼ凝集しておらず、分散性に優れることが確認できた。

[0096] [化粧品処方例]

以下、本発明の形態のひとつであるシリコーンエラストマー粒子を配合することができる、本発明の化粧品の処方例を示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0097] [実施例 6、比較例 3 / 4]

表 3 に記載の組成で、シリコーンエラストマー粒子を用いたルースパウダーの使用感をパネラーにより比較評価した。

(感触評価)

パネリスト 18 人の前腕内側にサンプルを塗布した際のすべり性を、下表 2 の基準で評価した。

[表2]

評価結果	評価の指標
○	18人中12人以上がすべり性が良いと回答
△	18人中7-11人がすべり性が良いと回答
×	18人中6人以下がすべり性が良いと回答

[0098] [表3]

相	成分	製品名と供給元	比較例3	実施例6	比較例4
A	実施例1のシリコーンエラストマー粒子			10	
	比較例1のシリコーンエラストマー粒子				10
	ビス(ヒドロキシエチルプロピル)ジメチコン	DOWSIL™ 5562 Carbinol Fluid	6	6	6
B	タルク	浅田製粉社製 JA-46R	76	76	76
	シリル化シリカ	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particle	2	2	2
	カオリン		1.5	1.5	1.5
	酸化チタン	三好化成社製SIチタン CR-50	3.92	3.92	3.92
	酸化鉄黄	三好化成社製SI-YELLOW-LLXL0	0.46	0.46	0.46
	酸化鉄赤	三好化成社製SA-ベンガラ七宝	0.09	0.09	0.09
	酸化鉄黒	三好化成社製SA-ブラック BL-100	0.02	0.02	0.02
感触評価			△	○	×

(調製方法)

1. A相を混合する。
2. B相を混合する。
3. A相とB相を均一になるまで攪拌する。

[0099] 表2の通り、本発明のシリコーンエラストマー粒子（実施例1）を使用したルースパウダーは、エラストマー粒子を含まない比較例3、他の粒子（比較例1）を使用したルースパウダーと異なり、良好なすべり性を有すると評価された。

[0100] [実施例6、比較例3／4]

表5に記載の組成で、シリコーンエラストマー粒子を用いた油中水型サンスクリーン剤の使用感をパネラーにより比較評価した。

(感觸評価)

パネリスト 18 人の前腕内側にサンプルを塗布した際の伸び性と白残り性を下表 4 の基準で評価した。

[表4]

評価結果	評価の指標
○	18人中12人以上が伸びが良く、白残りしにくいと回答
△	18人中7-11人が伸びが良く、白残りしにくいと回答
×	18人中6人以下が伸びが良く、白残りしにくいと回答

[0101] [表5]

相	成分	製品名と供給元	比較例 5	実施例 7	比較例 6
A	酸化亜鉛分散体	テイカ社製DLZ-01	30	30	30
	酸化チタン分散体	テイカ社製DLT-01	20	20	20
	トリ (カプリル酸/カプリン酸) グリセリル	クローダ社製Crodamol GTCC	6	6	6
	ジメチコン	XIAMETER™ PMX-200 2cs	13.5	13.5	13.5
	ジメチコン	DOWSIL™ SH200 C Fluid 6cs	4	4	4
	シリコーン乳化剤	DOWSIL™ ES-5300 Formulation Aid	2	2	2
	実施例 1 のシリコーンエラストマー粒子			3	
	比較例 1 のシリコーンエラストマー粒子				3
B	クエン酸Na		0.2	0.2	0.2
	塩化Na		0.5	0.5	0.5
	B G		3	3	3
	水		17.8	17.8	17.8
C	防腐剤	Schülke & Mayr社製Euxyl PE9010	0.7	0.7	0.7
感觸評価			×	○	△

(調製方法)

A相を混合する。

B相を混合する。

A相を攪拌しながらB相をゆっくり加える。

上記 4 にC相を加えて均一になるまで攪拌する。

[0102] 表 5 の通り、本発明のシリコーンエラストマー粒子 (実施例 1) を使用した油中水型サンスクリーン剤は、エラストマー粒子を含まない比較例 5、他の粒子 (比較例 1) を使用したルースパウダーと異なり、伸びが良く、白残りしにくいと評価された。

請求の範囲

- [請求項1] シリコーンエラストマー粒子内の少なくとも二つのケイ素原子が、

$$- \{ \text{CH}_2 - \text{CH} (\text{COOCH}_3) \}_t -$$
(式中、 t は 1 以上の数である)
で表される、酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基により架橋された構造を有する、シリコーンエラストマー粒子。
- [請求項2] シリコーンエラストマー粒子内に、

$$- (\text{R}^1_2 \text{SiO})_n -$$
(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 の非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 22 のアリール基または水酸基であり、 n は 1 ~ 1000 の範囲の数である)
で表されるポリオルガノシロキサン構造をさらに有する、請求項 1 に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項3] (a) 分子内にメタアクリロキシ基含有有機基およびアクリロキシ基含有有機基から選ばれる少なくとも 1 種類以上の (メタ) アクリロキシ基含有有機基を少なくとも 3 つ有するオルガノポリシロキサン、
(b) 酢酸ビニル、および
(c) ラジカル開始剤
を少なくとも含む、ラジカル重合反応による架橋反応性シリコーン組成物を水中に乳化してなる架橋反応性シリコーン乳化粒子を水中で架橋反応させてなるシリコーンエラストマー粒子である、請求項 1 または請求項 2 に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項4] 上記の (a) 成分中の (メタ) アクリロキシ基含有有機基が、ケイ素原子に結合した

$$- \text{R}^2 - \text{O} - \text{C} (= \text{O}) - \text{C} (\text{R}^3) = \text{CH}_2$$
{式中、 R^2 は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基または
 $(\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_q$ で

表される二価連結基（式中の p 、 q は各々 1～20 の範囲の数）であり、

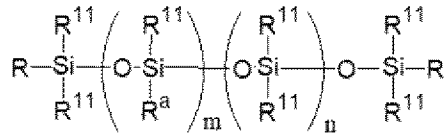
R^3 は水素原子またはメチル基である。}

で表される官能基である、請求項 3 に記載のシリコンエラストマー粒子。

[請求項 5] 上記の (a) 成分中の (メタ) アクリロキシ基含有有機基の含有量に対する、(b) 成分の含有量の物質質量比が 0.5～30 の範囲にある、請求項 3 または請求項 4 に記載のシリコンエラストマー粒子。

[請求項 6] 上記の (a) 成分が、下記構造式：

[化 1]



(R^{11} は、各々独立に、非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 6～22 のアリール基または水酸基であり、 R^a は、(メタ) アクリロキシ基含有有機基である。 R は、 R^{11} または R^a で表わされる基であるが、 $m=1$ のときは、 R は共に R^a である。 m は 1 以上の数であり、 n は 1 以上の数であり、 $m+n$ は 10～800 の範囲の数である。)

で表される、(メタ) アクリロキシ基含有有機基を分子内に少なくとも 2 つ有する直鎖状のオルガノポリシロキサンである、請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー粒子。

[請求項 7] 酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基が、ケイ素原子に結合した (メタ) アクリロキシ基含有有機基と酢酸ビニルとのラジカル重合反応により形成されることを特徴とする、請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラストマー粒子。

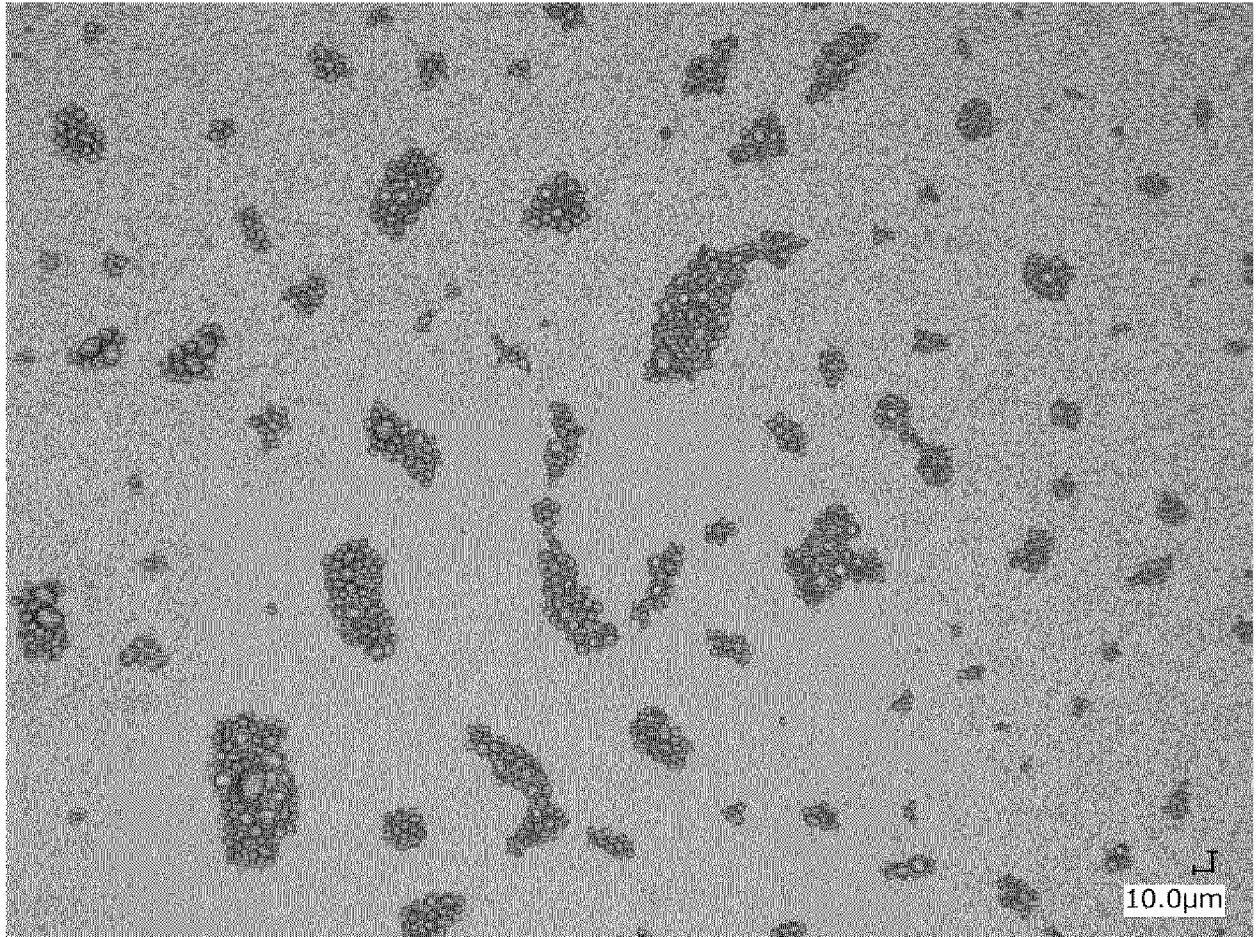
[請求項 8] レーザー回折散乱法により測定される平均粒子径が 0.5～20 μm である、請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載のシリコンエラ

ストマー粒子。

- [請求項9] シリコーンエラストマー粒子形成に用いる架橋反応性シリコーン組成物を、シート状に硬化して測定されるJIS-A硬度が10～80の範囲である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項10] その表面の一部または全部が、オルガノポリシロキサン樹脂、シリカ、および他のシリコーンエラストマー粒子から選ばれる1種類以上により被覆された構造を備える、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項11] シリコーンエラストマー粒子がメソポーラス構造を有する、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項12] シリコーンエラストマー粒子中に、40℃で液状の油剤を含有する、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項13] シリコーンエラストマー粒子中に、少なくとも二つのケイ素原子間に、炭素数2～20のアルケニル基が関与するヒドロシリル化反応によって形成される炭素数2～20のシルアルキレン基により架橋された構造をさらに有する、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項14] 生分解性を備えることを特徴とする、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。
- [請求項15] 酢酸ビニルのラジカル重合によって形成された部分構造を有する二価の有機基が、生分解性反応に対して活性であり、生分解性環境において、シリコーンエラストマー粒子内のケイ素原子間に形成された架橋構造が少なくとも部分的に開裂し、シリコーンエラストマー粒子の一次粒子が、非架橋構造のポリオルガノシロキサンの発生を伴って解砕する性質を備える、請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のシリコーンエラストマー粒子。

- [請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載のシリコンエラストマー粒子を含有する化粧品原料。
- [請求項17] 請求項1～15のいずれか1項に記載のシリコンエラストマー粒子を含有する化粧品組成物。
- [請求項18] 請求項1～15のいずれか1項に記載のシリコンエラストマー粒子を含有する有機樹脂添加剤。
- [請求項19] 請求項1～15のいずれか1項に記載のシリコンエラストマー粒子を含有する有機樹脂。
- [請求項20] 以下の工程（I）および（II）を含む、請求項3～15のいずれか1項に記載のシリコンエラストマー粒子の製造方法
工程（I）：
（a）（メタ）アクリロキシ基含有有機基を少なくとも2つ有するオルガノポリシロキサン、
（b）酢酸ビニル、および
（c）ラジカル開始剤
を水中に乳化して、架橋反応性シリコン乳化粒子を形成する工程、
工程（II）：
工程（I）で得た架橋反応性シリコン乳化粒子を、（c）ラジカル開始剤存在下で硬化させ、シリコンエラストマー粒子を得る工程

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08F 290/14</i>(2006.01)i; <i>A61Q 1/12</i>(2006.01)i; <i>A61Q 17/04</i>(2006.01)i; <i>C08L 83/14</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/16</i>(2006.01)i; <i>A61K 8/891</i>(2006.01)i; <i>A61K 8/895</i>(2006.01)i FI: C08F290/14; C08L101/00; C08L83/14; A61K8/891; A61K8/895; A61Q1/12; A61Q17/04; C08L101/16 ZBP</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/14; A61Q1/12; A61Q17/04; C08L83/14; C08L101/00; C08L101/16; A61K8/891; A61K8/895		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-527941 A (WACKER CHEMIE AG) 04 October 2007 (2007-10-04) claims, paragraph [0009], examples	1-20
X	JP 2019-502771 A (WACKER CHEMIE AG) 31 January 2019 (2019-01-31) claims, paragraph [0026], examples	1-5, 7-9, 14-15, 18-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 January 2022		Date of mailing of the international search report 08 February 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/046142

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-527941	A	04 October 2007	US 2007/0179245 A1 claims, paragraph [0009], examples WO 2005/087827 A1 EP 1713844 A1 KR 10-2007-0005614 A CN 1930199 A	
<hr/>					
JP	2019-502771	A	31 January 2019	US 2018/0305576 A1 claims, paragraph [0052], examples WO 2017/089426 A1 EP 3362488 A1 CN 108290969 A KR 10-2018-0074747 A	
<hr/>					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 290/14(2006.01)i; A61Q 1/12(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; C08L 83/14(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; A61K 8/891(2006.01)i; A61K 8/895(2006.01)i</p> <p>FI: C08F290/14; C08L101/00; C08L83/14; A61K8/891; A61K8/895; A61Q1/12; A61Q17/04; C08L101/16 ZBP</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>C08F290/14; A61Q1/12; A61Q17/04; C08L83/14; C08L101/00; C08L101/16; A61K8/891; A61K8/895</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-527941 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 04.10.2007 (2007-10-04) 特許請求の範囲、[0009]、実施例</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-502771 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 31.01.2019 (2019-01-31) 特許請求の範囲、[0026]、実施例</td> <td>1-5, 7-9, 14-15, 18-20</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</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>			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	JP 2007-527941 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 04.10.2007 (2007-10-04) 特許請求の範囲、[0009]、実施例	1-20	X	JP 2019-502771 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 31.01.2019 (2019-01-31) 特許請求の範囲、[0026]、実施例	1-5, 7-9, 14-15, 18-20
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	JP 2007-527941 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 04.10.2007 (2007-10-04) 特許請求の範囲、[0009]、実施例	1-20									
X	JP 2019-502771 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 31.01.2019 (2019-01-31) 特許請求の範囲、[0026]、実施例	1-5, 7-9, 14-15, 18-20									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.02.2022</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>牟田 博一 4J 3343</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046142

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-527941	A	04.10.2007	US	2007/0179245	A1	
					請求項、[0009]、実施例		
				WO	2005/087827	A1	
				EP	1713844	A1	
				KR	10-2007-0005614	A	
				CN	1930199	A	

JP	2019-502771	A	31.01.2019	US	2018/0305576	A1	
					請求項、[0052]、実施例		
				WO	2017/089426	A1	
				EP	3362488	A1	
				CN	108290969	A	
				KR	10-2018-0074747	A	
