

(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 12 月 3 日(03.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/182240 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/898 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) A61Q 1/00 (2006.01)
A61K 8/72 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060145
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015)
- (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 2014-113148 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 廣野 信悟 (HIRONO Shingo); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 荒川 崇 (ARAKAWA Takashi); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 高澤 伸雄 (TAKAZAWA Nobuo); 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COSMETIC PREPARATION FOR SKIN

(54) 発明の名称: 皮膚化粧料

(57) Abstract: A cosmetic preparation for skin, which contains components (A) an ultraviolet protective agent, (B) a polymer that comprises, as constituent units, a hydrophilic segment which has N-acyl alkyleneimine as a repeating unit and an organopolysiloxane segment, (C) an alcohol having 1-4 carbon atoms, (D1) a powder having a number average particle diameter of from 1 μm to 10 μm (inclusive), (D2) a powder having a number average particle diameter of more than 10 μm but 25 μm or less, and (E) a propellant. The content of the component (C) in all the components of the cosmetic preparation for skin excluding the component (E) is from 40% by mass to 95% by mass (inclusive). The mass ratio of the component (D1) to the component (D2) in the cosmetic preparation for skin, namely (component (D1))/(component (D2)) is from 1/2 to 20/1.

(57) 要約: 成分 (A) 紫外線防御剤、(B) N-アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマー、(C) 炭素数 1 以上 4 以下のアルコール、(D1) 数平均粒子径が 1 μm 以上 10 μm 以下である粉体、(D2) 数平均粒子径が 10 μm より大きく 25 μm 以下である粉体、および、(E) 噴射剤を含む皮膚化粧料であって、当該皮膚化粧料の成分 (E) を除く全成分中、成分 (C) の含有量が 40 質量% 以上 95 質量% 以下であり、当該皮膚化粧料中の成分 (D1) と成分 (D2) との質量比が (成分 (D1) / 成分 (D2)) = 1 / 2 ~ 20 / 1 である、皮膚化粧料。

WO 2015/182240 A1

明 細 書

発明の名称： 皮膚化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、皮膚化粧料に関する。

背景技術

[0002] 化粧料を用いて紫外線を防ぐ技術として、特許文献 1 ～ 3 に記載のものがあ

る。
特許文献 1（特開平 1 1－3 4 3 2 2 4 号公報）には、エタノールおよび特定の化合物を含むエアロゾル用の組成物を耐圧容器に充填してなる化粧料が記載されている。

[0003] 特許文献 2（特開 2 0 1 2－1 4 0 3 4 2 号公報）には、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、特定のブロック型アルキレンオキシド誘導体、紫外線吸収剤、油分および水を含む水中油型乳化日焼け止め化粧料に関する技術が記載されている。また、特定構造を有するブロック型アルキレンオキシド誘導体を配合すると、優れた安定性と優れた使用感とを有する水中油型乳化日焼け止め化粧料が得られると記載されている。

[0004] 特許文献 3（特開平 9－2 2 7 3 3 1 号公報）には、紫外線防御剤およびポリ（N－アシルアルキレンイミン）変性シリコーンを含む紫外線防御化粧料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開平 1 1－3 4 3 2 2 4 号公報

特許文献 2：特開 2 0 1 2－1 4 0 3 4 2 号公報

特許文献 3：特開平 9－2 2 7 3 3 1 号公報

発明の概要

[0006] 本発明によれば、次の成分（A）、（B）、（C）、（D 1）、（D 2）および（E）：

- (A) 紫外線防御剤、
- (B) N-アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントと、オルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマー、
- (C) 炭素数1以上4以下のアルコール、
- (D1) 数平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である粉体、
- (D2) 数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きく $25\mu\text{m}$ 以下である粉体、および

(E) 噴射剤

を含む皮膚化粧料であって、

当該皮膚化粧料の前記成分(E)を除く全成分中、前記成分(C)の含有量が40質量%以上95質量%以下であり、

当該皮膚化粧料中の前記成分(D1)と前記成分(D2)との質量比が、
(成分(D1)/成分(D2)) = $1/2 \sim 20/1$ である、皮膚化粧料が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明者らの検討により、特許文献1に記載の技術のように化粧料中にエタノールを多く含有させることにより、なじみ性や高い冷涼感が得られるという点で好ましい使用感が得られる反面、紫外線防御効果の持続性に劣るという点で改善の余地があることが見出された。

[0008] そこで、本発明は、紫外線防御効果の持続性と、べたつきが抑えられてさらさら感があるという使用感の向上との相反する効果を両立するとともに、粉体の再分散性に優れる皮膚化粧料を提供する。

[0009] 本発明によれば、紫外線防御効果の持続性と、べたつきが抑えられてさらさら感があるという使用感の向上との相反する効果を両立するとともに、粉体の再分散性に優れる皮膚化粧料を得ることができる。

[0010] 本実施形態において、皮膚化粧料は、以下の成分(A)、(B)、(C)、(D1)、(D2)および(E)を含む組成物である。

(A) 紫外線防御剤、

(B) N-アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントと、オルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマー、

(C) 炭素数1以上4以下のアルコール、

(D1) 数平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、

(D2) 数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ より大きく $25\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、および

(E) 噴射剤

さらに、皮膚化粧料の成分(E)を除く全成分中、成分(C)の含有量が40質量%以上95質量%以下であり、皮膚化粧料中の成分(D1)と成分(D2)との質量比が、 $(\text{成分(D1)}) / (\text{成分(D2)}) = 1 / 2 \sim 20 / 1$ である。

[0011] 以下、各成分について具体例を挙げて説明する。なお、各成分はいずれも単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、本実施形態において、使用感とは、化粧料を使用した場合に、べたつきがなく、さらさら感を感じることを意味する。

[0012] (成分(A))

成分(A)は、紫外線防御剤である。成分(A)としては、通常用いられる紫外線散乱剤、有機紫外線吸収剤、のいずれをも好適に使用することができる。これらのうち、紫外線散乱剤の具体例として、数平均粒子径がたとえば $1\ \text{nm}$ 以上であり、好ましくは $10\ \text{nm}$ 以上、より好ましくは $30\ \text{nm}$ 以上であり、また、たとえば $500\ \text{nm}$ 以下であり、好ましくは $300\ \text{nm}$ 以下、より好ましくは $200\ \text{nm}$ 以下である、酸化チタン、微粒子酸化チタン(特開昭57-67681号公報に記載のもの等)、酸化亜鉛、微細亜鉛華(特開昭62-228006号公報に記載のもの等)、薄片状酸化亜鉛(特開平1-175921号公報に記載のもの等)、酸化鉄、微粒子酸化鉄、酸化セリウム、酸化ジルコニウム等が挙げられ、これらはシリコーン、金属石鹸、N-アシルグルタミン酸、パーフルオロアルキルリン酸エステル等で表面処理したものであってもよい。これらの形状、形態は限定されず、ゾルな

どの形態で使用してもよい。

[0013] また、有機紫外線吸収剤としては、油溶性のものが好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

安息香酸系紫外線吸収剤として、パラアミノ安息香酸（以下、PABAと略す）、グリセリルPABA、エチルジヒドロキシプロピルPABA、N-エトキシレートPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAブチルエステル、N-ジメチルPABAアミルエステル、オクチルジメチルPABA、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル等が挙げられる。紫外線吸収効果を高めつつ、べたつきを抑制する観点から、パラアミノ安息香酸、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルが好ましく、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルがより好ましい。

アントラニル酸系紫外線吸収剤として、ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等が挙げられる。

サリチル酸系紫外線吸収剤として、アミルサリチレート、メンチルサリチレート、ホモメンチルサリチレート、オクチルサリチレート、フェニルサリチレート、ベンジルサリチレート、p-イソプロパノールフェニルサリチレート等が挙げられる。

桂皮酸系紫外線吸収剤として、オクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、エチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2,4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ

ー2ーエチルヘキサノイルジパラメトキシシンナメート等が挙げられる。これらの中で、紫外線吸収効果を高めつつ、べたつきを抑制する観点から、オクチルシンナメート、2ーエチルヘキシルーpーメトキシシンナメートが好ましく、2ーエチルヘキシルーpーメトキシシンナメートがより好ましい。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、2, 4ージヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'ージヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2, 2'ージヒドロキシー4, 4'ージヒドロキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシー4'ーメチルベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、4ーフェニルベンゾフェノン、2ーエチルヘキシルー4'ーフェニルベンゾフェノンー2ーカルボキシレート、2ーヒドロキシー4ーnーオクトキシベンゾフェノン、4ーヒドロキシー3ーカルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。

トリアジン系紫外線吸収剤としては、2, 4, 6ートリス[4ー(2ーエチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]ー1, 3, 5ートリアジン、2, 4ービスー[{4ー(2ーエチルヘキシルオキシ)ー2ーヒドロキシ}ーフェニル]ー6ー(4ーメトキシフェニル)ー1, 3, 5ートリアジン等が挙げられる。

その他のものとして、3ー(4'ーメチルベンジリデン)ーd lーカンファー、3ーベンジリデンーd lーカンファー、ウロカニン酸エチルエステル、2ーフェニルー5ーメチルベンゾキサゾール、2, 2'ーヒドロキシー5ーメチルフェニルベンゾトリアゾール、2ー(2'ーヒドロキシー5ーtーオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4ーメトキシー4'ーtーブチルジベンゾイルメタン、5ー(3, 3ージメチルー2ーノルボニリデン)ー3ーペンタンー2ーオン、特開平2ー212579号公報記載のベンゼン・ビスー1, 3ージケトン誘導体、特開平3ー220153号公報記載のベンゾイルピナロン誘導体等が挙げられる。

[0014] 成分(A)としては、紫外線防御効果を高めつつ、べたつきを抑制する観点から、安息香酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、桂皮酸

系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも１種を含有することが好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも１種を含有していることがさらに好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも２種を含有していることがより好ましい。

[0015] 成分（Ａ）の紫外線防御剤は、１種又は２種以上を組合わせて使用することができ、その組合わせおよび配合量は、たとえば皮膚化粧品料の紫外線防御効果に応じて決定される。皮膚化粧品料の紫外線防御効果をより発現させる観点から、成分（Ａ）の含有量は、皮膚化粧品料の成分（Ｅ）を除く全成分中、たとえば０．１質量％以上であり、好ましくは１質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上とする。また、皮膚化粧品料の使用感をさらに向上させる観点からは、すなわち、べたつきの抑制およびさらさら感を付与する観点から、成分（Ａ）の配合量は、皮膚化粧品料の成分（Ｅ）を除く全成分中、たとえば３０質量％以下であり、好ましくは２５質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１８質量％以下である。

[0016] また、成分（Ａ）として、２－エチルヘキシル－ｐ－メトキシシンナメートおよびジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルを組み合わせると、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルに対する２－エチルヘキシル－ｐ－メトキシシンナメートの割合は、べたつきを抑制する観点および紫外線防御効果をより発現させる観点から、質量比（２－エチルヘキシル－ｐ－メトキシシンナメート／ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル）でたとえば１０／１以下であり、好ましくは８／１以下であり、より好ましくは７／１以下であり、また、たとえば２／１以上であり、好ましくは３／１以上であり、より好ましくは４／１以上である。

[0017] （成分（Ｂ））

成分（Ｂ）は、Ｎ－アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントと、オルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマーである。

[0018] 成分（Ｂ）において、Ｎ－アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントに対するオルガノポリシロキサンセグメントの質量比（オルガノポリシロキサンセグメント a / Ｎ－アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメント b）は、化粧料の紫外線防御効果の持続性とべたつきの抑制とのバランスを向上させる観点から、たとえば $a/b = 4.5/5.5$ 以上であり、好ましくは $6.5/3.5$ 以上、さらに好ましくは $8.5/1.5$ 以上であり、また、たとえば $9.4/6$ 以下であり、好ましくは $9.2/8$ 以下、さらに好ましくは $9.0/1.0$ 以下である。

なお、本明細書において、上記質量比は、本発明のオルガノポリシロキサンを重クロロホルム中に 5 質量％で溶解させ、核磁気共鳴（ $^1\text{H-NMR}$ ）分析により、オルガノポリシロキサンセグメント中のアルキル基またはフェニル基と、ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）セグメント中のメチレン基の積分比より求めた値をいう。

[0019] 成分（Ｂ）において、オルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量は、化粧料の紫外線防御効果の持続性を向上させる観点、べたつきを抑制する観点、化粧料の伸ばし易さを向上させる観点および有機紫外線吸収剤との相溶性を向上させる観点から、たとえば 1×10^4 以上であり、好ましくは 2×10^4 以上、さらに好ましくは 3.5×10^4 以上であり、また、たとえば 3×10^5 以下であり、好ましくは 2×10^5 以下、さらに好ましくは 1.5×10^5 以下である。

なお、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンは、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンの重量平均分子量は変性オルガノポリシロキサンの平均分子量と略同一である。

ここで、変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、ゲルパーミエ

ションクロマトグラフィ（GPC）により下記条件で測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

カラム：Super HZ4000 + Super HZ2000（東ソー社製）

溶離液：1 mM トリエチルアミン／THF

流量：0.35 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：UV検出器

サンプル：50 μL

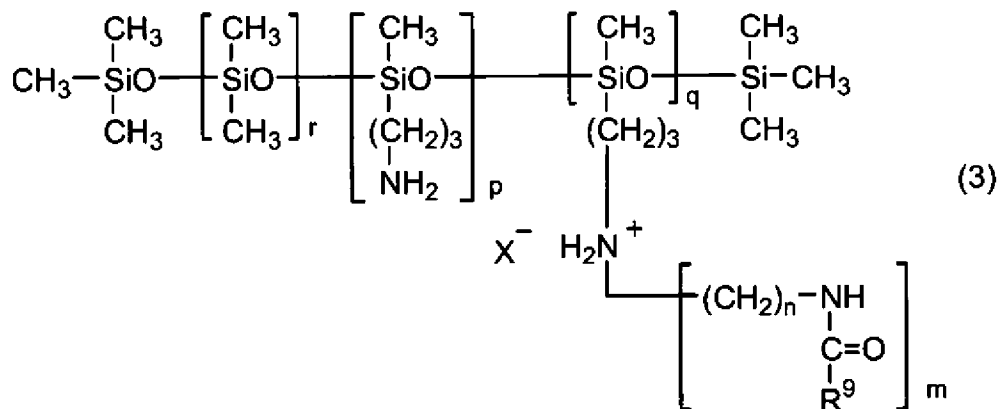
[0020] また、成分（B）において、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの数平均分子量は、化粧料の紫外線防御効果の持続性を向上させる観点、べたつきを抑制する観点、化粧料の伸ばし易さを向上させる観点、有機紫外線吸収剤との相溶性を高める観点、および化粧料の皮膜の柔軟性と溶媒への溶解性を高める観点から、たとえば 5×10^2 以上であり、好ましくは 7×10^2 以上、さらに好ましくは 8×10^2 以上であり、また、たとえば 4×10^3 以下であり、好ましくは 3.5×10^3 以下、さらに好ましくは 3×10^3 以下である。

なお、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの数平均分子量は、N-アシルアルキレンイミン単位の分子量と重合度とから算出する方法または上記GPC測定法により測定することが可能であるが、本実施形態においてはGPC測定法により測定される数平均分子量をいう。

[0021] 成分（B）のポリマーの具体例として、下記一般式（3）で示すものが挙げられる。

[0022]

[化1]



[0023] (上記一般式(3)中、 n は1～5の数を示し、 R^9 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 m はモノマーの重合度であって、1～1000の数を示し、 r は平均で10～2000、 p は平均で0～20、 q は平均で1～20の数を示し、 X^- は四級アンモニウムイオンの対イオンを示し、エチル硫酸イオン、メチル硫酸イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン又は過塩素酸イオンを示す。なお、 N -アシルアルキレンイミンの繰り返し単位の N 末端には、重合開始剤残基が結合する。)

重合開始剤としては、ジエチル硫酸、ジメチル硫酸、塩酸、ヨウ化水素、硫酸、 p -トルエンスルホン酸、過塩素酸等が用いられ、これらの残基が重合後の N -末端に結合する。

[0024] 成分(B)のポリマーとして、 N -プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体(POLYSILICONE-9)が好ましい。POLYSILICONE-9として、たとえば特開2009-256367号公報に記載のものを用いることができる。

[0025] 本実施形態において、皮膚化粧品中の成分(B)の含有量は、さらさら感の持続性を向上させる観点および化粧料の紫外線防御効果の持続性を向上させる観点から、皮膚化粧品の成分(E)を除く全成分中、たとえば0.1質量%以上であり、好ましくは0.3質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%

量%以上、より好ましくは0.8質量%以上である。また、化粧料のべたつきを抑制してさらさら感を得る観点、および、化粧料の塗布時の感触が重すぎないようにするとともに化粧料の保存安定性を安定的に得る観点から、皮膚化粧料中の成分(B)の含有量は、皮膚化粧料の成分(E)を除く全成分中、たとえば3質量%以下であり、好ましくは2.5質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。

[0026] (成分(C))

成分(C)は、炭素数1以上4以下のアルコールである。

さらに具体的には、成分(C)は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールからなる群から選択される1種または2種以上であり、成分(B)の溶解性、分散性を向上させる観点および化粧料に配合する際のハンドリング性を向上させる観点から、エタノールが好ましい。

[0027] 皮膚化粧料中の成分(C)の含有量は、べたつきを抑制する観点から、成分(E)を除く全成分中、40質量%以上であり、好ましくは60質量%以上である。

また、さらさら感およびその持続性を向上させる観点から、皮膚化粧料の成分(C)の含有量は、成分(E)を除く全成分中、95質量%以下であり、好ましくは90質量%以下である。

また、化粧料組成物中の成分(E)を除く全成分により構成される原液において、成分(C)の含有量は、原液中の成分(C)以外の成分を除く残部とすることができる。

[0028] (粉体)

本実施形態における皮膚化粧料は、粉体成分として成分(D1)および(D2)を含む。

このうち、成分(D1)は、数平均粒子径が1 μ m以上10 μ m以下の粉体である。また、成分(D2)は、数平均粒子径が10 μ mより大きく25 μ m以下の粉体である。

[0029] ここで、本明細書において、平均粒子径とは光散乱法により測定される数

平均粒子径である。なお、数平均粒子径とは、各粒子の粒径を算術平均した値を意味する。

[0030] 成分（D 1）および（D 2）の粉体は、形状が略球状の粉体をいい、回転楕円体、表面に凹凸がある球状粉体等であってもよく、完全な球形であることを必要としない。

成分（D 1）および（D 2）の形状は同じであっても異なってもよい。

[0031] 成分（D 1）および（D 2）の材料は、通常の化粧料に用いられるものであれば制限されず、成分（D 1）および（D 2）の具体例として、ポリアミドパウダー、ナイロンパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、ポリウレタンパウダー、ビニル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂；ジメチルシリコーンを架橋したシリコーンエラストマーパウダーやポリメチルシルセスキオキサンパウダー等のシリコーンパウダー；アクリル酸ブチル・酢酸ビニル共重合体、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、（メタクリル酸ラウリル／ジメタクリル酸エチレングリコール）コポリマー等のような、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキレングリコールから選ばれる１種または２種以上の重合体または共重合体のパウダー等の架橋型あるいは非架橋型の有機球状粉体が挙げられる。

成分（D 1）および（D 2）の材料は同じであっても異なってもよい。

以下、成分（D 1）および（D 2）の構成をさらに具体的に説明する。

[0032] 成分（D 1）の数平均粒子径は、化粧料を塗布した際にさらさらした感触に優れる点で、すなわち、さらさら感を向上させる観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上である。また、上記観点から、成分（D 1）の数平均粒子径は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $9\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0033] 成分(D1)としては、べたつきを抑制する観点、さらさら感およびその持続性を向上させる観点、ならびに、粉体の再分散性を向上させる観点から、ナイロンパウダー、エチレンパウダー、シリコンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダーが好ましく、ナイロンパウダー、シリコンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダーがさらに好ましく、シリコンパウダーがより好ましい。

[0034] 成分(D1)として、さらに具体的には、シリコンパウダーとして、KMP-599 (3 μ m)、KSP-100 (5 μ m)、KSP-105 (2 μ m)、KSP-300 (5 μ m)、X-52-1621 (5 μ m) (以上、信越化学工業社製) ;

トスパール120A (2 μ m)、トスパール145A (4.5 μ m) (以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製) ;

トレフィルE506S (4 μ m)、トレフィルE508 (4 μ m)、BY29-129 (4 μ m) (以上、東レ・ダウコーニング社製) ;

ガンツパールS1-045C (4.5 μ m)、ガンツパールS1G-070 (7 μ m)、メタクリル酸アルキルとして、ガンツパールGMP-0800 (8 μ m)、ポリアクリル酸として、ガンツパールGMP-0820 (8 μ m) (以上、アイカ工業社製) ;

メタクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキレングリコールの共重合体として、マツモトマイクロスフェアM-201 (4 μ m)、マツモトマイクロスフェアM-305 (8 μ m)、マツモトマイクロスフェアM312 (5.5 μ m) (以上、松本油脂製薬社製) ;

ナイロンパウダーとして、ナイロンSP-500 (5 μ m)、ナイロンSP-10 (10 μ m) (以上、東レ社製) 等の市販品を用いることができる。

[0035] 中でも、成分(D1)として、シリコンパウダーであるX-52-1621(5 μ m)(信越化学工業社製)や、トスパール145A(4.5 μ m)(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製)、ガンツパールS1-045C(4.5 μ m)(アイカ工業社製)が、塗布時にさらさらとした感触が得られる、すなわち、より優れたさらさら感を得ることができる点、および、白浮きしない仕上がりになる点で好ましい。

[0036] 次に、成分(D2)について説明する。

成分(D2)の数平均粒子径は、肌へののびなじみを良好にする観点および粉体の再分散性を向上させる観点から、10 μ mより大きく、好ましくは11 μ m以上、さらに好ましくは13 μ m以上、より好ましくは15 μ m以上である。また、上記観点から、成分(D2)の数平均粒子径は、25 μ m以下であり、好ましくは24 μ m以下、さらに好ましくは23 μ m以下である。

[0037] 成分(D2)に対する成分(D1)の粒径比((D1)/(D2))は、化粧料を皮膚に塗布した際にさらさらした感触に優れる点で、すなわち、さらさら感を向上させる観点、肌へののびなじみを良好にする観点および粉体の再分散性を向上させる観点から、たとえば1/2以下であり、好ましくは1/2.5以下、さらに好ましくは1/2.8以下であり、より好ましくは1/3以下であり、また、たとえば1/10以上であり、好ましくは1/8以上、さらに好ましくは1/7以上であり、より好ましくは1/6以上である。

[0038] 成分(D2)としては、ナイロンパウダー、エチレンパウダー、シリコンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダーが好ましく、アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキルから選ばれるすくなくとも1種と、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ば

れるすくなくとも１種との共重合体のパウダーがより好ましく、メタクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキレングリコールとの共重合体のパウダーがさらに好ましい。

[0039] 成分（Ｄ２）として、さらに具体的には、シリコーンパウダーとして、ＫＭＰ－６０１（１２μｍ）、ＫＭＰ－５９８（１３μｍ）、ＫＳＰ－１０１（１２μｍ）（以上、信越化学工業）；

メタクリル酸アルキルとして、ガンツパールＧＭ－２０００（２０μｍ）、ガンツパールＧＭＸ－２００１（２０μｍ）、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体として、ガンツパールＧＳ－１１０５（１１μｍ）（以上、アイカ工業社製）；

メタクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキレングリコールの共重合体として、マツモトマイクロスフェアＭ－５０３（２０μｍ）（以上、松本油脂製薬社製）；

エチレンパウダーとして、フロービーズＣＬ－２０８０（１１μｍ）、フロービーズＣＬ－３０８０（１３μｍ）（以上、住友精化社製）；

ナイロンパウダーとして、ナイロンＴＲ－１（１３μｍ）、ナイロンＴＲ－２（２０μｍ）（以上、東レ社製）等の市販品を用いることができる。

[0040] 中でも、成分（Ｄ２）としては、メタクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキレングリコールの共重合体であるマツモトマイクロスフェアＭ－５０３（２０μｍ）（松本油脂製薬社製）や、ガンツパールＧＭＸ－２００１（２０μｍ）、ガンツパールＧＭ－２０００（２０μｍ）（アイカ工業社製）が、粉体の再分散性を向上させる観点および化粧料の塗布時ののびが良い点で好ましい。

[0041] また、さらさら感およびその持続性を向上させる観点、ならびに、粉体の再分散性を向上させる観点から、成分（Ｄ１）または成分（Ｄ２）が、ナイロンパウダー、エチレンパウダー、シリコーンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸ア

ルキレングリコールから選ばれる 1 種または 2 種以上の重合体または共重合体のパウダーであってもよい。

[0042] また、成分 (D 1) および (D 2) の組み合わせの具体例として、成分 (D 1) がシリコーンパウダー、ナイロンパウダーならびにアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる 1 種または 2 種以上の重合体または共重合体のパウダーからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上であり、成分 (D 2) が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる 1 種または 2 種以上の重合体または共重合体のパウダー、エチレンパウダーならびにナイロンパウダーからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である組み合わせが好ましい。

[0043] 成分 (D 1) と成分 (D 2) との質量比すなわち成分 (D 2) に対する成分 (D 1) の質量割合 ($(D 1) / (D 2)$) は、粉体の化粧料中での再分散性を向上させる観点や、肌へ好適に密着し、塗布時のさらさらした感触 (さらさら感) を向上させる観点から、たとえば $20 / 1$ 以下であり、好ましくは $15 / 1$ 以下、さらに好ましくは $10 / 1$ 以下であり、より好ましくは $8 / 1$ 以下であり、また、たとえば $1 / 2$ 以上であり、好ましくは $1 / 1$ 以上、さらに好ましくは $2 / 1$ 以上である。

[0044] また、本実施形態における皮膚化粧料中の成分 (D 1) および (D 2) の含有量は、塗布時に化粧料のべたつきを抑制し、肌にさらさらとした感触 (さらさら感) を付与する観点から、成分 (E) を除く全成分すなわち原液を 100% としたときに成分 (D 1) と (D 2) の合計で、たとえば 0.5 質量%以上とすることが好ましく、 1 質量%以上とすることがより好ましく、 1.5 質量%以上とすることがさらに好ましい。

また、粉体の再分散性を良好に保つ観点および化粧料噴霧時の皮膚化粧料の詰まりを抑制する観点から、皮膚化粧料中の成分 (D 1) および (D 2)

の含有量は、成分（E）を除く全成分すなわち原液を100%としたときに成分（D1）と（D2）の合計で、たとえば10質量%以下であり、好ましくは6質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、よりいっそう好ましくは4質量%以下とする。

本実施形態において、化粧料噴霧時の皮膚化粧料の詰まりとは、容器に収納された化粧料を皮膚に塗布する際、容器から容器外への吐出口にでるまでのいずれかの容器の部位において、化粧料の吐出が抑制されることをいう。

[0045] また、成分（D1）と（D2）の総和に対する成分（B）の割合（ $(B) / ((D1) + (D2))$ ）は、肌へ好適に密着して紫外線防御効果の持続性およびさらさら感の持続性をさらに向上させる観点から、質量比でたとえば0.05以上であり、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上、より好ましくは0.25以上とし、また、たとえば1以下であり、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.75以下とする。

[0046] （成分（E））

成分（E）は、噴射剤である。

成分（E）の噴射剤の具体例としては、液化天然ガス（LPG）、ジメチルエーテル（DME）、炭酸ガス、窒素ガス、これらの混合物等から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。また、HFC-152a等の代替フロンを使用することもできる。

成分（E）の噴射剤の沸点は、良好な冷涼感を得る観点から、たとえば-50℃以上であり、好ましくは-40℃以上、また、たとえば0℃以下であり、好ましくは-20℃以下である。成分（E）のさらに好ましい例としてLPGが挙げられる。

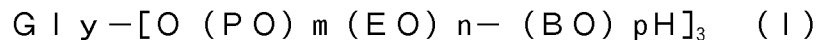
[0047] 皮膚化粧料中の成分（E）の噴射剤の含有量は、良好な冷涼感を得る観点、ならびに、化粧料を肌へ好適に付着させ、紫外線防御効果および使用感を向上させる観点から、皮膚化粧料中の成分（E）を除く成分、すなわち成分（A）～（C）、（D1）、（D2）および任意成分から構成される原液と噴射剤との質量比で、原液／噴射剤がたとえば10／90以上であり、好ま

しくは20/80以上、さらに好ましくは30/70以上であり、また、たとえば70/30以下であり、好ましくは60/40以下、さらに好ましくは50/50以下である。

[0048] また、皮膚化粧料が充填される耐圧容器内の圧力が25℃の温度でたとえば0.15MPa以上0.40MPa以下、好ましくは0.18MPa以上0.35MPa以下になるように成分(E)の量または比を調整するのが好ましい。

[0049] また、本実施形態において、皮膚化粧料がさらに以下の成分(F)を含んでもよい。

(F) 下記一般式(1)で示されるアルキレンオキシド誘導体



(上記一般式(1)中、Glyはグリセリンから水酸基を除いた残基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基である。mおよびnはそれぞれPOおよびEOの平均付加モル数であって、1~50の値であり、POとEOとの質量比(PO/EO)は1/5~5/1である。BOは炭素数4のオキシアルキレン基である。pはBOの平均付加モル数であって、0.5~5の値である。)

[0050] 成分(F)として、具体的には、特開2006-225324号公報に記載の材料を用いることができる。すなわち、成分(F)は、グリセリンにプロピレンオキシド(PO)およびエチレンオキシド(EO)をそれぞれグリセリンに対して3~150モル当量の割合で付加させた後に、炭素数4のアルキレンオキシドをグリセリンに対して1.5~15モル当量の割合で付加させて得られる。つまり、成分(F)は、いったん、POとEOとの付加物を合成した後、炭素数4のアルキレンオキシドをブロック状で付加することにより得られる。

[0051] プロピレンオキシド(PO)およびエチレンオキシド(EO)の平均付加モル数は、化粧料のべたつきを抑える観点および化粧料の伸ばし易さを向上させる観点から、それぞれ1以上とすることが好ましい。また、同様の観点

から、P OおよびE Oの平均付加モル数は、それぞれ5 0以下とすることが好ましい。

[0052] 炭素数4のアルキレンオキシド(B O)の平均付加モル数は、べたつきを抑制する観点から、0. 5以上とすることが好ましい。また、化粧料の伸ばし易さを向上させる観点および化粧料の付着性を向上させる観点から、B Oの平均付加モル数は5以下とすることが好ましい。

[0053] 炭素数4のアルキレンオキシドとしては、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド(テトラヒドロフラン)などが挙げられる。これらの中で、入手の容易さ、反応制御の容易さなどの点から、1, 2-ブチレンオキシドが好ましい。

[0054] グリセリンにこれらのアルキレンオキシドを付加させる場合、アルカリ触媒、相関移動触媒、ルイス酸触媒などを用いて付加反応を行う。一般的には、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒を用いることが好ましい。

化粧料のべたつきを抑える観点および化粧料の伸ばし易さを向上させる観点から、成分(F)のアルキレンオキシド誘導体がポリオキシブチレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリン(INCI名:PEG/PPG/ポリブチレングリコール-8/5/3グリセリン)であることが好ましく、日本油脂社よりウイルブライドS-753として市販されている。

[0055] 皮膚化粧料中の成分(F)の含有量は、べたつきを抑制する観点から、成分(E)を除く全成分中、たとえば0. 1質量%以上であり、好ましくは0. 5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、さらにより好ましくは1. 2質量%以上である。

また、べたつきを抑制する観点およびさらさらした使用感(さらさら感)を得る観点から、皮膚化粧料中の成分(F)の含有量は、成分(E)を除く全成分中、たとえば3質量%以下であり、好ましくは2. 5質量%以下である。

[0056] また、本実施形態の皮膚化粧料中の成分(F)に対する成分(A)の質量比((A)/(F))は、べたつきを抑制する観点およびさらさらした使用

感（さらさら感）を得る観点から、好ましくは $2.5/1$ 以下であり、より好ましくは $1.5/1$ 以下、さらに好ましくは $1.0/1$ 以下であり、また、好ましくは $3/1$ 以上であり、より好ましくは $4/1$ 以上、さらに好ましくは $5/1$ 以上である。

[0057] また、本実施形態の皮膚化粧料には、上述した成分以外の成分、たとえば、界面活性剤、油性成分、香料、保湿剤、美容成分、薬効成分、増粘剤、殺菌剤、pH調整剤、酸化防止剤、防腐剤およびその他の通常の化粧料に用いられる成分を含有させることもできる。

[0058] さらに、本実施形態の皮膚化粧料において、水の含有量は、均一で外観の良好な組成物を得る観点から、成分（E）を除く全組成中に1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましく、0.05質量%以下がよりさらに好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、実質0であるのがよりさらに好ましい。

また、本実施形態の皮膚化粧料において、水の含有量は、紫外線吸収能をより向上させる観点および使用時にみずみずしさを付与する観点から、成分（E）を除く全組成中に1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましい。また、べたつきを抑制しさっぱりとした使用感を付与する観点から、皮膚化粧料中の水の含有量は、成分（E）を除く全組成中に8質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましい。

[0059] 本実施形態の皮膚化粧料において、増粘剤の含有量は、良好な噴霧状態を実現させる観点から、成分（E）を除く全組成中に3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.05質量%以下がよりさらに好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、実質0であるのがよりさらに好ましい。良好な噴霧状態を確保することで、肌への塗布中のムラや化粧料の付きムラを改善することができる。このため、べたつきの抑制およびさらさら感の付与についての化粧料の使用感、および、紫外線防御効果の持続性を向上させることができる。

[0060] また、本実施形態の皮膚化粧料においては、紫外線防御剤および粉体の分

散性を高め、さらに粉体の再分散性を向上させる観点から、界面活性剤を含有することも有効な方法である。前記観点から、界面活性剤の含有量は、成分（E）を除く全組成中に0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.007質量%以上がさらに好ましく、また、0.5質量%以下が好ましく、0.3質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。

[0061] 次に、本実施形態における皮膚化粧料の製造方法を説明する。

本実施形態における皮膚化粧料は、たとえば、成分（E）の噴射剤以外の成分を混合し、溶解または分散して原液を調製する工程と、上記工程で得られた原液を、成分（E）の噴射剤とともに耐圧容器に充填する工程と、を含む方法により製造される。

耐圧容器としては、通常のエアゾール製剤に用いられるものを使用することができる。

[0062] 本実施形態においては、成分（A）～（C）、（D1）、（D2）および（E）を組み合わせるとともに、成分（C）の含有量および成分（D1）と成分（D2）との質量比が特定の範囲にあるため、好ましい使用感と紫外線防御効果の持続性とのバランスに優れるとともに、化粧料中での粉体の再分散性に優れた化粧料を得ることができる。さらに具体的には、べたつきを抑制し、さらさら感のある皮膚化粧料を得ることができる。

[0063] さらに具体的には、成分（B）および（C）を組み合わせるとにより、化粧料の紫外線防御効果の持続性とべたつきの抑制効果とのバランスを向上させることができる。

また、成分（D1）および（D2）として、大きさの異なる複数の粉体を特定の組み合わせで用いることにより、肌への塗布中のムラや化粧料の付きムラを改善することができる。このため、べたつきの抑制およびさらさら感の付与についての化粧料の使用感、および、紫外線防御効果の持続性を向上

させることができる。また、化粧料中での粉体の再分散性を向上させることもできる。

また、本実施形態の皮膚化粧料は、たとえば紫外線防御化粧料として好適に用いることができる。

本実施形態の皮膚化粧料は、皮膚、好ましくは顔、身体、手足等のいずれかに塗布することにより、使用することができる。また、本実施形態の皮膚化粧料を頭皮や髪に使用することもできる。

また、本実施形態の皮膚化粧料は、皮膚に塗布することにより、紫外線を防御することができ、また、べたつきを抑えることができ、さらにさらさら感を得ることができる。

[0064] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

[0065] 以上に述べた実施形態に関し、以下に本発明の好ましい態様を更に開示する。

[0066] <1>次の成分（A）、（B）、（C）、（D 1）、（D 2）および（E）：

（A）紫外線防御剤、

（B）N－アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントと、オルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマー、

（C）炭素数1以上4以下のアルコール、

（D 1）数平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、

（D 2）数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ より大きく $25\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、および

（E）噴射剤

を含む皮膚化粧料であって、

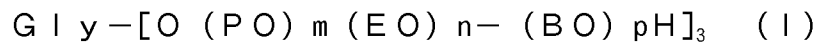
当該皮膚化粧料の前記成分（E）を除く全成分中、前記成分（C）の含有量が40質量%以上95質量%以下であり、

当該皮膚化粧料中の前記成分（D 1）と前記成分（D 2）との質量比が、

(成分(D1)/成分(D2)) = 1/2 ~ 20/1である、皮膚化粧料。

[0067] <2> 当該皮膚化粧料中の前記成分(E)を除く全成分中、前記成分(D1)と前記成分(D2)の含有量の合計が0.5質量%以上10質量%以下である、前記<1>に記載の皮膚化粧料。

<3> (F) 下記一般式(1)で示されるアルキレンオキシド誘導体 0.1質量%以上3質量%以下をさらに含む、前記<1>または<2>に記載の皮膚化粧料。



(上記一般式(1)中、Glyはグリセリンから水酸基を除いた残基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基である。mおよびnはそれぞれPOおよびEOの平均付加モル数であって、1~50の値であり、POとEOとの質量比(PO/EO)は1/5~5/1である。BOは炭素数4のオキシアルキレン基である。pはBOの平均付加モル数であって、0.5~5の値である。)

<4> 成分(A)は、紫外線散乱剤および有機紫外線吸収剤からなる群から選択される1種または2種以上であって、数平均粒子径が1nm以上であり、好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上であり、また、500nm以下であり、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下である、紫外線散乱剤および有機紫外線吸収剤からなる群から選択される1種または2種以上が好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも1種を含有することがより好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも1種を含有していることがさらに好ましく、安息香酸系紫外線吸収剤、桂皮酸系紫外線吸収剤およびトリアジン系紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも2種を含有していることがさらに好ましく、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメートとジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルとを組み合わせる用いることがよりいっそう好ましい、

前記<1>~<3>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<5>ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルに対する2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメートの割合が質量比(2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート/ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル)でたとえば10/1以下であり、好ましくは8/1以下であり、より好ましくは7/1以下であり、また、たとえば2/1以上であり、好ましくは3/1以上であり、より好ましくは4/1以上である、前記<4>記載の皮膚化粧料。

<6>皮膚化粧料中の成分(A)の含有量が、皮膚化粧料の成分(E)を除く全成分中、0.1質量%以上であり、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、また、30質量%以下であり、好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、より好ましくは18質量%以下である、前記<1>~<5>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<7>成分(B)において、N-アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントに対するオルガノポリシロキサンセグメントの質量比(オルガノポリシロキサンセグメントa/N-アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントb)であるa/bが、45/55以上であり、好ましくは65/35以上、さらに好ましくは85/15以上であり、また、94/6以下であり、好ましくは92/8以下、さらに好ましくは90/10以下である、前記<1>~<6>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<8>成分(B)において、オルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が、 1×10^4 以上であり、好ましくは 2×10^4 以上、さらに好ましくは 3.5×10^4 以上であり、また、 3×10^5 以下であり、好ましくは 2×10^5 以下、さらに好ましくは 1.5×10^5 以下である、前記<1>~<7>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<9>成分(B)において、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメン

トの数平均分子量は、 5×10^2 以上であり、好ましくは 7×10^2 以上、さらに好ましくは 8×10^2 以上であり、また、 4×10^3 以下であり、好ましくは 3.5×10^3 以下、さらに好ましくは 3×10^3 以下である、前記<1>~<8>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<10>成分(B)のポリマーとして、N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体(POLYSILICONE-9)を含む、前記<1>~<9>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<11>皮膚化粧料中の成分(B)の含有量が、皮膚化粧料の成分(E)を除く全成分中、0.1質量%以上であり、好ましくは0.3質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上であり、また、3質量%以下であり、好ましくは2.5質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である、前記<1>~<10>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<12>成分(C)が、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールからなる群から選択される1種または2種以上であり、エタノールが好ましい、前記<1>~<11>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<13>皮膚化粧料中の成分(C)の含有量が、成分(E)を除く全成分中、40質量%以上であり、好ましくは60質量%以上であり、また、95質量%以下であり、好ましくは90質量%以下であり、化粧料組成物中の成分(E)を除く全成分により構成される原液中の成分(C)以外の成分を除く残部であってもよい、前記<1>~<12>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<14>成分(D1)および(D2)の材料が、ポリアミドパウダー、ナイロンパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、ポリウレタンパウダー、ビニル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂；ジメチルシリコーンを架橋したシリコーンエラストマーパウダーやポリメ

チルシルセスキオキサンパウダー等のシリコーンパウダー；アクリル酸ブチル・酢酸ビニル共重合体、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、（メタクリル酸ラウリル／ジメタクリル酸エチレングリコール）コポリマー等のような、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキレングリコールから選ばれる１種または２種以上の重合体または共重合体のパウダー等の架橋型あるいは非架橋型の有機球状粉体である、前記＜１＞～＜１３＞のいずれか１に記載の皮膚化粧料。

＜１５＞成分（Ｄ１）の数平均粒子径が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、前記＜１＞～＜１４＞のいずれか１に記載の皮膚化粧料。

＜１６＞成分（Ｄ２）に対する成分（Ｄ１）の粒径比（（Ｄ１）／（Ｄ２））は、 $1/2$ 以下であり、好ましくは $1/2.5$ 以下、さらに好ましくは $1/2.8$ 以下であり、より好ましくは $1/3$ 以下であり、また、たとえば $1/10$ 以上であり、好ましくは $1/8$ 以上、さらに好ましくは $1/7$ 以上であり、より好ましくは $1/6$ 以上である前記＜１＞～＜１５＞のいずれか１に記載の皮膚化粧料。

＜１７＞成分（Ｄ１）が、ナイロンパウダー、シリコーンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる１種または２種以上の重合体または共重合体のパウダーであり、ナイロンパウダー、シリコーンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルから選ばれる１種または２種以上の重合体または共重合体のパウダーがさらに好ましく、シリコーンパウダーがより好ましい、前記＜１＞～＜１６＞のいずれか１に記載の皮膚化粧料。

＜１８＞成分（Ｄ２）の数平均粒子径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きく、好ましくは

11 μm 以上、さらに好ましくは13 μm 以上、より好ましくは15 μm 以上であり、また、25 μm 以下であり、好ましくは24 μm 以下、さらに好ましくは23 μm 以下である、前記<1>~<17>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<19>成分(D2)が、ナイロンパウダー、エチレンパウダー、シリコンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダーであり、アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキルから選ばれるすくなくとも1種と、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれるすくなくとも1種との共重合体のパウダーがより好ましく、メタクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキレングリコールとの共重合体のパウダーがさらに好ましい、前記<1>~<18>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<20>成分(D2)に対する成分(D1)の割合($(D1)/(D2)$)が、質量比で20/1以下であり、好ましくは15/1以下、さらに好ましくは10/1以下であり、より好ましくは8/1以下であり、また、1/2以上であり、好ましくは1/1以上、さらに好ましくは2/1以上である、前記<1>~<19>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<21>皮膚化粧料中の成分(D1)および(D2)の含有量が、成分(D1)と(D2)の合計で、0.5質量%以上であり、1質量%以上とすることが好ましく、1.5質量%以上とすることがさらに好ましく、また、10質量%以下であり、好ましくは6質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、よりいっそう好ましくは4質量%以下である、前記<1>~<20>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<22>成分(D1)と(D2)の総和に対する成分(B)の割合($(B)/((D1)+(D2))$)が、質量比で0.05以上であり、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上、より好ましくは0.25以上で

あり、また、1以下であり、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.75以下である、前記<1>～<21>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<23>成分(E)が、液化天然ガス(LPG)、ジメチルエーテル(DME)、炭酸ガス、窒素ガス、代替フロン、これらの混合物等から選ばれる1種または2種以上であり、好ましくはLPGである、前記<1>～<22>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<24>成分(E)の沸点が、-50℃以上であり、好ましくは-40℃以上であり、また、0℃以下であり、好ましくは-20℃以下である、前記<1>～<23>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<25>皮膚化粧料中の成分(E)の含有量が、皮膚化粧料中の成分(E)を除く成分、すなわち成分(A)～(C)、(D1)、(D2)および任意成分から構成される原液と噴射剤との質量比で、原液/噴射剤が10/90以上であり、好ましくは20/80以上、さらに好ましくは30/70以上であり、また、70/30以下であり、好ましくは60/40以下、さらに好ましくは50/50以下である、前記<1>～<24>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<26>(F)上記一般式(1)に示したアルキレンオキシド誘導体をさらに含み、成分(F)のアルキレンオキシド誘導体がポリオキシブチレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリン(INCI名:PEG/PPG/ポリブチレングリコール-8/5/3グリセリン)である、前記<1>～<25>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<27>皮膚化粧料中の水の含有量が、成分(E)を除く全成分中、1質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下、さらにより好ましくは0.05質量%以下、さらに好ましくは0.01質量%以下であり、殊更好ましくは実質0質量%以下である、前記<1>～<26>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<28>皮膚化粧料中の水の含有量が、成分(E)を除く全成分中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、また、好ましくは

8質量%以下であり、より好ましくは7質量%以下である、前記<1>~<26>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<29> (F) 上記一般式 (I) に示したアルキレンオキシド誘導体をさらに含み、皮膚化粧料中の成分 (F) の含有量が、成分 (E) を除く全成分中、0.1質量%以上であり、好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、さらにより好ましくは1.2質量%以上であり、また、3質量%以下であり、好ましくは2.5質量%以下である、前記<1>~<28>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<30> (F) 上記一般式 (I) に示したアルキレンオキシド誘導体をさらに含み、皮膚化粧料中の成分 (F) に対する成分 (A) の質量比 ($(A) / (F)$) が、好ましくは25/1以下であり、より好ましくは15/1以下、さらに好ましくは10/1以下であり、また、好ましくは3/1以上であり、より好ましくは4/1以上、さらに好ましくは5/1以上である、前記<1>~<29>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<31> 皮膚化粧料中の増粘剤の含有量が、成分 (E) を除く全成分中、3質量%以下であり、2質量%以下が好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.05質量%以下がよりさらに好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、実質0であるのがよりさらに好ましい前記<1>~<30>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<32> 皮膚化粧料中の界面活性剤の含有量が、成分 (E) を除く全成分中、0.001質量%以上であり、0.005質量%以上が好ましく、0.007質量%以上がさらに好ましく、また、0.5質量%以下であり、0.3質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい前記<1>~<31>のいずれか1に記載の皮膚化粧料。

<33> 成分 (E) 以外の成分を混合し、溶解または分散して原液を調製する工程と、

上記工程で得られた原液を、成分 (E) の噴射剤とともに耐圧容器に充填する工程と、

を含む、前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料の製造方法。

<34>前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布するステップを含み、好ましくは、頭皮、顔、身体、手足等のいずれかに塗布するステップを含む、皮膚化粧料の使用法。

<35>前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布するステップを含む、紫外線防御方法。

<36>前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布するステップを含む、べたつきの抑制方法。

<37>前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料を皮膚に塗布するステップを含む、さらさら感を創出する方法、または、さらさら感の持続性を向上させる方法。

<38>前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料の、紫外線防御、べたつきの抑制、さらさら感の付与のための使用。

<39>紫外線防御化粧料、べたつき抑制化粧料、または、さらさら感付与化粧料の製造のための、前記<1>～<32>のいずれか1に記載の皮膚化粧料の使用。

実施例

[0068] 以下の実施例により、本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。実施例は説明のためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

[0069] 製造例1（N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体の製造 1）

硫酸ジエチル0.8g（0.005モル）と2-エチル-2-オキサゾリン12.8g（0.14モル）、脱水した酢酸エチル29gから、数平均分子量2700のポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を得た。更に、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量100000、アミン当量20000）100gを用いて、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を、淡黄色ゴム状固体（111g

、収率98%)として得た。最終生成物のオルガノポリシロキサンセグメントの含有率は88質量% ($a/b = 88/12$) であり、オルガノポリシロキサン(Mwt)の重量平均分子量は114000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、アミノ基は残存していないことがわかった。

[0070] 製造例2 (N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体の製造 2)

製造例1に準じた方法により、硫酸ジエチル6.17g (0.04モル) と2-エチル-2-オキサゾリン34.7g (0.35モル) を脱水した酢酸エチル83g に溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。数平均分子量をGPCにより測定したところ、1000であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量30000、アミン当量2000) 100g の33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、N-プロピオニルエチレンイミン・ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色ゴム状半固体(141g、収率97%)として得た。最終生成物のオルガノポリシロキサンセグメントの含有率は71質量% ($a/b = 71/29$) であり、オルガノポリシロキサン(Mwt)の重量平均分子量は42000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約20モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0071] 製造例3 (N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体の製造 3)

製造例1に準じた方法により、硫酸ジエチル3.2g (0.021モル) と2-エチル-2-オキサゾリン92.8g (0.98モル)、脱水した酢酸エチル205g から、数平均分子量5200のポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) を得た。更に、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量50000、アミン当量3800) 100g を用

いて、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を、淡黄色ゴム状固体（188 g、収率96%）として得た。最終生成物のオルガノポリシロキサンセグメントの含有率は51質量%（ $a/b = 51/49$ ）であり、オルガノポリシロキサン(Mwt)の重量平均分子量は98000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約24質量%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0072] （実施例1～36および比較例1～11）

表1～表4に示す組成の皮膚化粧品を製造し、後述する方法で、紫外線防御能の持続性、使用感（べたつきのなさ、さらさらの程度、さらさらの持続性）、粉体の再分散性（再分散製指数）を評価した。結果を表1～表4に併せて示す。

[0073] （製造方法）

噴射剤を除くすべての成分を混合し、ディスパーで分散して原液を調製した。

得られた原液を噴射剤（LPG）とともに耐圧容器に充填し、皮膚化粧料のエアゾール製剤を得た。

[0074] （評価方法）

（紫外線防御能の持続性）

28.5±0.5 mgの各試料（原液）を、ポリメチルメタクリレート（PMMA）プレート（50 mm×50 mm）上に注射器で点状にのせ、あらかじめ試料により飽和させた人差し指を使って、試料をプレート状に均一に広げた。その後、プレートを遮光した箱の中に室温で15分間保管し、UV-2000 SPFアナライザー（Labsphere社製）にてin vitro SPFを測定した。

2.5リットルの室温の蒸留水を満たした3リットルのビーカーを用いて耐水性の試験を行った。ビーカーの壁にスペーサーでPMMAプレートを固定した後、プレートの周囲に最適な層流が確実に起こるように、電磁攪拌機を用いて水を常に攪拌した（270 rpm/min）。60分間浸漬した後

、試料を取り出し、室温で60分間乾燥した後、*invitro*SPFを再び測定して以下の式に基づきSPF持続性(%)を算出した。また、得られた数値に基づき下記の判定基準にて耐水性を評価した。数値が高いほど、耐水性が高く、紫外線防御能の持続性に優れることを示す。

$$\text{SPF 持続性 (\%)} = (\text{水処理後の SPF 値} / \text{水処理前の SPF 値}) \times 100$$

[0075] (使用感：べたつきのなさ)

専門パネラー3名が各エアゾール製品を腕に1秒間噴射したとき、べたつきのなさを以下の基準で評価し、平均値を求めた。

- 5：べたつきをまったく感じない
- 4：べたつきをほとんど感じない
- 3：ややべたつきを感じない
- 2：べたつきを感じ不快感がある
- 1：非常にべたつき、非常に不快感を感じる

[0076] (使用感：さらさら感の程度)

専門パネラー3名が各エアゾール製品を腕に1秒間噴射したとき、さらさら感の程度を以下の基準で評価し、平均値を求めた。

- 5：非常にさらさらする
- 4：さらさらする
- 3：ややさらさらする
- 2：ほとんどさらさらしない
- 1：まったくさらさらしない

[0077] (使用感：さらさら感の持続性の程度)

専門パネラー3名が各エアゾール製品を腕に1秒間噴射し、腕に5回伸び広げたあとの、さらさら感の程度を以下の基準で評価し、平均値を求めた。

- 5：非常にさらさらする
- 4：さらさらする
- 3：ややさらさらする

2：ほとんどさらさらしない

1：まったくさらさらしない

[0078] (粉体の再分散性)

エアゾール製品を20℃の恒温室内で1日静置し、粉体を容器底部に沈降させたものを用いて、容器を正立から横に倒し、目視により均一に再分散したと判断されるまでの回数を測定した。そして、以下の式に基づき、再分散性指数を算出した。数値が高いほど、粉体が短時間で再分散されることを示し、粉体の再分散性に優れることを示す。

再分散性指数 = (1 ÷ 回数) × 100

[0079]

[表1]

表1	組成物(原液)		粉体の 数平均粒子径 (μm)	実施例1	実施例2	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例3	実施例4
				6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	7.68	6.44	6.44
組成物(原液)	(A)	2-エチルヘキシル- α -メトキシシランナメート *1												
		2-エチルヘキシル- α -メトキシシランナメート/ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルの混合物(64/36) *2		5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	6.67	5.56	5.56
	(B)	N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体 (製造例1) *3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体 (製造例2) *4												
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体 (製造例3) *5												
	(B')	(エポセ/ビニルピロリドン)コポリマー *6												
		(アクリレート/12-22アルキルメタクリレート)コポリマー *7												
		ポリアクリレート-15/17 *8												
		イソステアリン酸チキストリン *9												
	(C)	エタノール	82.5	83.5	76.5	78.5	80.5	84	82	81.5	79.65	85	84.5	
		メチルシロキサン糊状重合体 *10	4.5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(D1)	ナイロンパウダー *11	5											
		架橋ポリアクリル酸アルキル *12	4											
		架橋ポリアクリル酸アルキル *13	8											
	(D2)	架橋ポリアクリル酸アルキル *14	20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		エチレンパウダー *15	13											
	(D')	ナイロンパウダー *16	20											
		ステレン・アクリル酸共重合体 *17	0.3											
	(F)	ポリオキシプロピレンポリエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル(BEO)(8EO) *18	2	1	2	2	2	2	0.5	2.5	3	2.5		
皮膚化粧品		精製水			6	4	2							
	合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(A)の合計		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	14.4	12.0	12.0
	(D1)/(D2)		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	(D1)+(D2)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(B)/(D1)+(D2)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4
	(A)/(F)		6.0	12.0	6.0	6.0	6.0	24.0	4.8	4.8	4.0	5.7	-	-
	組合物(原液)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(E) 増粘剤		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	紫外線防御能の持続性(%)		92	93	93	90	91	91	92	92	92	93	85	91
	使用感(べたつきのなさ)		5	4	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4
	使用感(さらさの程度)		5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5
	使用感(さらさの持続性)		5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	4	5
	粉体の再分散性(再分散性指数)		33.3	25.0	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	25.0	25.0	25.0	33.3

[0080]

[表2]

表2			粉体の 数平均粒子径 (μm)	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
組成物(原液)	(A)	2-エチルヘキシルメタクリルシロキサンナメート *1		6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	4.29	5.06	6.44
		2-エチルヘキシルメタクリルシロキサンナメート/シエチルアミド/ロキサン/イソヘキシルの混合物(64/36) *2		5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	3.71	6.94	5.56
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体(製造例1) *3	2				1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(B)	N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体(製造例2) *4	1												
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体(製造例3) *5			1										
		(エイコセン/ビニルピロリドン)コポリマー *6													
	(B')	(アクリレート/C12-22アルキルメタクリレート)コポリマー *7													
		ポリアクリレート-15/17 *8													
		イソステアリン酸デキストリン *9													
	(C)	エタノール		83.5	84.5	84.5	83.25	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	89.5	84.5	85.8
		メチルシロキサン網状重合体 *10	4.5	2	2	2	3	1.25	2.25	2	2	2	2	2	0.96
		ナイロンパウダー *11	5							2		2			
	(D1)	炭素ポリアクリル酸アルキル *12	4												
		炭素ポリアクリル酸アルキル *13	8												
		炭素ポリアクリル酸アルキル *14	20	0.5	0.5	0.5	0.75	1.25	0.25						
	(D2)	エチレンパウダー *15	13							0.5	0.5				0.24
		ナイロンパウダー *16	20												
		ステレン・アクリル酸共重合体 *17	0.3												
	(F)	ポリオキシブチレンポリエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル(8EO)(6PO)(3BO) *18													
		精製水													
		合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
皮膚化粧品	組成物(原液)	成分(A)の合計		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.0	12.0	12.0
		(D1)/(D2)		4.0	4.0	4.0	4.0	1.0	9.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		(D1)*(D2)		2.5	2.5	2.5	3.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.2
	(B)/(D1)+(D2))			0.8	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
		(A)/(F)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		合計		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(E) 噴霧剤			60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		紫外線防御能の持続性(%)		96	85	78	93	93	90	91	92	91	92	90	92
	評価結果	使用感(べたつきのみ)		4	4	4	5	4	5	4	4	4	4	3	3
		使用感(さらさの程度)		4	5	5	5	3	5	4	4	4	5	4	4
		使用感(さらさの持続性)		4	4	4	5	3	5	4	4	4	5	4	4
		粉体の再分散性(再分散性指数)		33.3	25.0	33.3	14.3	11.1	9.1	25.0	20.0	14.3	20.0	25.0	50.0

[0081]

[表3]

表3

		粉体の 数平均粒子径 (μm)	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
組成物(原液)	(A)	2-エチルヘキシル-D-メチキシンナレート*1	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44
		2-エチルヘキシル-D-メチキシンナレート/ジエチルアジメチレート・ロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルの混合物(64/36)*2	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例1)*3	1	1	1	0.5	1.3	1.5	0.2	1.2	0.8	1	1	1	1
	(B)	N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例2)*4													
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例3)*5													
		(エイコセン/ビニルピロリドン)コポリマー*6													
	(B')	(アクリレート/C12-22アルキルメタクリレート) コポリマー*7													
		ポリアクリレート-15/17*8													
		ポリスチレン/アクリル酸チキストリン*9													
	(C)	エタノール	78	85.4	83.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	85.2	84.5	84.5	84.5	84.5
組成物(原液)	(D1)	メチルシロキサン網状重合体*10	4.5	7.2	2.4	2.4	1.76	1.6	2.64	2.4	1.5		2		
		ナイロンパウダー*11	5									2			
		架橋ポリアクリル酸アルキル*12	4										2		2
		架橋ポリアクリル酸アルキル*13	8										2		
		架橋ポリアクリル酸アルキル*14	20	1.8	0.24	1.1	0.6	0.44	0.4	0.66	0.6	0.4	0.5	0.5	
	(D2)	エチレンパウダー*15	13												
		ナイロンパウダー*16	20												
	(D')	スチレン/アクリル酸共重合体*17	0.3											0.5	0.5
	(F)	ポリオキシプロピレンポリエチレンポリオキシプロピレン グリセリルエーテル(8EO)(5PO)(3BD)*18													
		精製水													
皮膚化粧料	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(A)の合計		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	(D1)/(D2)		4.0	5.7	2.2	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	(D1)+(D2)		9.0	1.6	3.5	3.0	2.2	2.0	3.3	3.0	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5
	(B)/((D1)+(D2))		0.1	0.6	0.3	0.2	0.6	0.8	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	(A)/(F)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	組成物(原液)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(E) 噴射剤		50	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	評価結果	紫外線防御能の持続性(%)		93	91	92	87	93	94	80	92	90	92	93	91
使用感(べたつきのなさ)			5	4	5	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4
使用感(さらさらの程度)			5	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5
使用感(さらさらの持続性)			4	4	5	4	5	4	4	3	5	5	5	5	5
粉体の再分散性(再分散性指数)			7.7	33.3	10.0	20.0	20.0	33.3	12.5	16.7	35.3	25.0	20.0	14.3	25.0

[表4]

表4	組成物(原液)	粉体の 数平均粒子径 (μm)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
			6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44	6.44
組成物(原液)	(A)	2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート *1 2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート/ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルの混合物(64/36) *2	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56	5.56
	(B)	N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例1) *3	1	1	1	1	1	1	1				
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例2) *4											
		N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン 共重合体(製造例3) *5											
	(B')	(エリコセン/ビニルピリジン)コポリマー *6 (アクリレート/C12-22アルキルメタクリレート) コポリマー *7								1	1		
		ポリアクリレート15/17 *8										1	1
		イソステアリン酸キスチリン *9											1
	(C)	エタノール	85.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5
	(D1)	メチルシロキサン網状重合体 *10	4.5	2	2.42	0.5				2	2	2	2
		ナイロンパウダー *11	5										
		架橋ポリアクリル酸アルキル *12	4				2.5						
		架橋ポリアクリル酸アルキル *13	8										
	(D2)	架橋ポリアクリル酸アルキル *14	20	0.5	0.08	2	2.5		1.25	0.5	0.5	0.5	0.5
		エチレンパウダー *15	13					1.25					
	(D')	ナイロンパウダー *16	20										
		スチレン・アクリル酸共重合体 *17	0.3						2				
	(F)	ポリオキシプロピレンポリエチレンポリオキシプロピレン グリセリルエーテル(8EO)(5PO)(3BO) *18											
		精製水											
皮膚化粧品	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(A)の合計		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
評価結果	(D1)/(D2)		4.0	30.3	0.3	0.0	-	0.0	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	(D1)+(D2)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	(B)/(D1)+(D2))		0.0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(A)/(F)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	組成物(原液)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
皮膚化粧品	(E) 固形率		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	紫外線防護性能の持続性(%)		59	92	91	92	92	90	91	95	98	88	87
	使用感(べたつき)		4	4	2	2	4	2	2	1	2	1	2
	使用感(さらさらの程度)		5	5	2	2	4	2	2	3	3	3	3
	使用感(さらさらの持続性)		1	5	2	2	4	2	2	3	3	3	3
	粉体の水分散性(水分散性指数)		25.0	5.9	4.5	4.0	4.3	5.6	3.4	16.7	20.0	14.3	12.5

[0083] 実施例または比較例で用いられた成分を以下に示す。

*1 2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート：ユビナール MC 80、BASF社製

*2 2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート／ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシルの混合物(64/36)：ユビナール

A PLUS B、BASF社製

*3 N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体：製造例1で得られたもの、 $a/b = 88/12$

*4 N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体：製造例2で得られたもの、 $a/b = 71/29$

*5 N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体：製造例3で得られたもの、 $a/b = 51/49$

*6 (エイコセン/ビニルピロリドン) コポリマー：アンタロン V-220、ISPジャパン社製

*7 (アクリレーツ/C12-22アルキルメタクリレーツ) コポリマー：SOLTEX OPT、ザダウケミカルカンパニー製

*8 ポリアクリレート-15/17：SYNTRAN PC5527、インターポリマー社製

*9 イソステアリン酸デキストリン：ユニフィルHVY、千葉製粉社製

*10 メチルシロキサン網状重合体：トスパール145A、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製

*11 ナイロンパウダー：ナイロンSP-500、東レ社製

*12 架橋ポリアクリル酸アルキル：マツモトマイクロスフェアM201、松本油脂製薬社製

*13 架橋ポリアクリル酸アルキル：マツモトマイクロスフェアM305、松本油脂製薬社製

*14 架橋ポリアクリル酸アルキル：マツモトマイクロスフェアM503B、松本油脂製薬社製

*15 エチレンパウダー：フロービーズCL3080、住友精化油社製

*16 ナイロンパウダー：ナイロンTR-2、東レ社製

*17 スチレン・アクリル酸共重合体：Rohmsphere Powder、ローム・アンド・ハース・ジャパン社製

*18 ポリオキシブチレンポリエチレンポリオキシプロピレングリセリル

エーテル（８ＥＯ）（５ＰＯ）（３ＢＯ）：ウィルブライドＳ－７５３、日油社製

[0084] 表１～表４より、各実施例に記載の化粧品は、成分（Ａ）～（Ｃ）、（Ｄ１）、（Ｄ２）および（Ｅ）を含むとともに、成分（Ｃ）の含有量および成分（Ｄ１）と成分（Ｄ２）との質量比が特定の範囲にあるため、各比較例に記載のものに対し、紫外線防御能の持続性に優れるとともに、べたつきのなさ、さらさら感およびその持続性の点で使用感のバランスに優れた化粧品が得られた。また、各実施例に記載の化粧品は、化粧品中の粉体成分の再分散性の点でも各比較例に記載のものに比べて優れていた。

[0085] （処方例１、２）

皮膚化粧料の処方例を表５に示す。

[0086]

[表5]

表5

		処方例1	処方例2
組成物(原液)	2-エチルヘキシル-p-メトキシシナメート (ユビナール MC80、BASF社製)	6.44	6.44
	2-エチルヘキシル-p-メトキシシナメート/ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル の混合物(64/36) (ユビナール A PLUS B、BASF社製)	5.56	5.56
	2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)- 1,3,5-トリアジン (チノソーブ S、BASF社製)	0.3	0.5
	2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリ]-1,3,5-トリアジン (ユビナール T150、BASF社製)	0.5	1
	N-プロピオニルポリエチレンイミン・メチルポリシロキサン共重合体 (製造例1: a/b=88/12)	0.8	0.6
	99度合成アルコール	74.8	42.85
	ポリオキシブチレンポリエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル(8EO) (5PO)(3BO) (ウィルブライドS-753、日油社製)	1.0	2
	安息香酸アルキル (フィンソルブTN、Innospec Active Chemicals LLC 製)	3.0	5
	軽質イソパラフィン (マルカゾールR、丸善石油化学社製)		30
	メチルポリシクロシロキサン (シリコーン TSF405A、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン 合同会社製)	5.0	2
	メチルシロキサン網状重合体 (トスパール145A、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン 合同会社製)	2.00	3
	架橋ポリアクリル酸アルキル (マツモトマイクロスフェアM503B、松本油脂製薬社製)	0.50	1
香料		0.10	0.05
――小計――		100.00	100.00
組成物(原液)		40	30
噴射剤		60	70
合計		100	100

請求の範囲

[請求項1] 次の成分（A）、（B）、（C）、（D 1）、（D 2）および（E）：

（A）紫外線防御剤、

（B）N－アシルアルキレンイミンを繰り返し単位とする親水性セグメントと、オルガノポリシロキサンセグメントとを構成単位とするポリマー、

（C）炭素数1以上4以下のアルコール、

（D 1）数平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、

（D 2）数平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ より大きく $25\ \mu\text{m}$ 以下である粉体、および

（E）噴射剤

を含む皮膚化粧料であって、

当該皮膚化粧料の前記成分（E）を除く全成分中、前記成分（C）の含有量が40質量%以上95質量%以下であり、

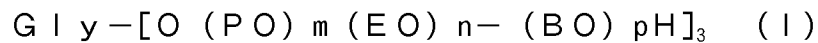
当該皮膚化粧料中の前記成分（D 1）と前記成分（D 2）との質量比が、 $(\text{成分（D 1）} / \text{成分（D 2）}) = 1 / 2 \sim 20 / 1$ である、皮膚化粧料。

[請求項2] 当該皮膚化粧料中の前記成分（E）を除く全成分中、前記成分（D 1）と前記成分（D 2）の含有量の合計が0.5質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の皮膚化粧料。

[請求項3] 前記成分（D 1）または前記成分（D 2）が、ナイロンパウダー、エチレンパウダー、シリコーンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキレングリコールおよびメタクリル酸アルキレングリコールから選ばれる1種または2種以上の重合体または共重合体のパウダーである、請求項1または2に記載の皮膚化粧料。

[請求項4] 前記成分 (D 1) と (D 2) の総和に対する前記成分 (B) の質量割合 $((B) / ((D 1) + (D 2)))$ が、0.05 以上 1 以下である、請求項 1～3 いずれか 1 項に記載の皮膚化粧料。

[請求項5] (F) 下記一般式 (I) で示されるアルキレンオキシド誘導体成分 (E) を除く全成分中 0.1 質量% 以上 3 質量% 以下 をさらに含む、請求項 1～4 いずれか 1 項に記載の皮膚化粧料。



(上記一般式 (I) 中、Gly はグリセリンから水酸基を除いた残基、P O はオキシプロピレン基、E O はオキシエチレン基である。m および n はそれぞれ P O および E O の平均付加モル数であって、1～50 の値であり、P O と E O との質量比 $(P O / E O)$ は $1 / 5 \sim 5 / 1$ である。B O は炭素数 4 のオキシアルキレン基である。p は B O の平均付加モル数であって、0.5～5 の値である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/72(2006.01)i, A61K8/898
(2006.01)i, A61Q1/00(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)

A61K8, A61Q

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.
A	JP 2010-120871 A (Kao Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2011/065439 A1 (Kao Corp.), 03 June 2011 (03.06.2011), entire text & JP 2011-111402 A & US 2012/0294912 A1 & EP 2505183 A1 & CN 102665656 A & HK 1171186 A & TW 201127413 A & KR 10-2012-0116911 A	1-5
A	JP 2013-103895 A (Kao Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text (Family: none)	1-5

☐ 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
12 June 2015 (12.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/34(2006.01)i, A61K8/37(2006.01)i, A61K8/72(2006.01)i, A61K8/898(2006.01)i,
A61Q1/00(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（I P C））

Int.Cl. A61K8, A61Q

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2010-120871 A（花王株式会社）2010.06.03, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	WO 2011/065439 A1（花王株式会社）2011.06.03, 全文 & JP 2011-111402 A & US 2012/0294912 A1 & EP 2505183 A1 & CN 102665656 A & HK 1171186 A & TW 201127413 A & KR 10-2012-0116911 A	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

岩下 直人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

9 8 4 1

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 2013-103895 A (花王株式会社) 2013.05.30, 全文 (ファミリーなし)	1-5