

(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
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145613 A1

(51) 国際特許分類:

A61Q 17/04 (2006.01) *A61K 8/37* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61K 8/40* (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) *A61K 8/49* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) *A61K 8/73* (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01) *A61K 8/898* (2006.01)
A61K 8/362 (2006.01)

LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001583

(22) 国際出願日: 2023年1月19日(19.01.2023)

(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:
63/304,103 2022年1月28日(28.01.2022) US

(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14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤井 智也(**FUJII Tomoya**); 〒1318501
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内 Tokyo (JP). 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).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI**
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S
ビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(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, CV, 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, ME, 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:** OIL-IN-WATER EMULSION SKIN PREPARATION FOR EXTERNAL USE

(54) 発明の名称: 水中油型乳化皮膚外用剤

(57) **Abstract:** The present invention relates to an oil-in-water emulsion skin preparation for external use that contains the following components (A), (B), (C) and (D), and a method for producing the oil-in-water emulsion skin preparation for external use. (A) Silica particles having an average particle diameter of 0.3-3 μm inclusive; (B) (B1) a cationic polymer having a hydrophobic moiety and/or (B2) a cationic surfactant having an alkyl group; (C) an oily component; and (D) an aqueous component.

(57) 要約: 下記成分(A)、(B)、(C)、及び(D)を含有する、水中油型乳化皮膚外用剤、及び該水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法に関する。(A): 平均粒子径が0.3 μm 以上3 μm 以下であるシリカ粒子 (B): (B1) 疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び(B2) アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種 (C): 油性成分 (D): 水性成分

WO 2023/145613 A1

明 細 書

発明の名称：水中油型乳化皮膚外用剤

技術分野

[0001] 本発明は、水中油型乳化皮膚外用剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、水中油型乳化物の調製方法として、界面活性剤を用いて乳化させる方法、高分子乳化剤を用いて乳化させる方法が利用されてきた。しかしながら、界面活性剤を用いる方法では汗や水に対する耐久性が低下する場合があります、また、高分子乳化剤を用いる方法では内油相の組成又は量により乳化力が不十分な場合があった。

そこで、微粒子を乳化剤として用いて乳化させる方法が検討されてきた。

例えば、特開2008-291026号（特許文献1）には、乳化安定性に優れる水中油型乳化組成物等の提供を目的として、（a）粉末成分を1～20質量%、（b）炭素鎖が12以上、22以下であるアルキル鎖を2つ有するカチオン性界面活性剤を0.001～0.5質量%、（c）油相成分、（d）水相成分を含有し、水相に分散した油滴上に（a）の粉末粒子が吸着してなる構造を有し、且つ、（b）のカチオン性界面活性剤以外に界面活性剤を実質的に含有しない水中油型乳化組成物が記載されている。

また、特表2005-527548号（特許文献2）には、スキンケア製品等に好適な粒子安定組成物に関し、該組成物が、a. エマルションであって、エマルションの約1重量%～約99重量%の内相、及びエマルションの約1重量%～約99重量%の外相から構成されるエマルションと、b. 前記エマルション中に存在する荷電種と、c. 前記エマルション中に分散されている荷電不溶性固体粒子とを含み、前記荷電種が、前記荷電不溶性固体粒子の電荷と反対の電荷を有し、本質的に全ての荷電種及び荷電不溶性固体粒子がエマルションの界面に蓄積し、前記荷電不溶性固体粒子がブラウン運動を示さない組成物が記載されている。

発明の概要

[0003] 本発明は、下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、及び（Ｄ）を含有する、水中油型乳化皮膚外用剤に関する。

（Ａ）：平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子

（Ｂ）：（Ｂ１）疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び（Ｂ２）アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも１種

（Ｃ）：油性成分

（Ｄ）：水性成分

図面の簡単な説明

[0004] [図1]実施例１で得られた水中油型乳化皮膚外用剤の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

[図2]実施例１で得られた水中油型乳化皮膚外用剤を水で５０倍希釈した希釈物の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

[図3]実施例１の乳化安定性の評価における攪拌前の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

[図4]実施例１の乳化安定性の評価における攪拌後の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

[図5]比較例１の乳化安定性の評価における攪拌前の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

[図6]比較例１の乳化安定性の評価における攪拌後の乳化状態を示す顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0005] 特許文献１では、粉末成分は粒子径が $1\sim 200\text{nm}$ であるものが好ましいと記載され、実施例において粒子径が 10nm であるシリカ被覆酸化チタン、粒子径が 30nm であるシリカ被覆酸化亜鉛、粒子径が 10nm であるシリカが用いられている。また、特許文献２の技術では、荷電不溶性固体粒子として酸化チタンが用いられている。

しかしながら、特許文献 1 及び 2 の技術では、調製直後の乳化状態が不均一で乳化安定性が不十分な場合があることが判明した。そのため、調製直後の乳化状態及び乳化安定性の更なる改善が求められる。

本発明は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性に優れる、水中油型乳化皮膚外用剤に関する。

[0006] 本発明者らは、平均粒子径が所定の範囲であるシリカ粒子、及び、疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及びアルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することにより、水中油型の安定な乳化系を形成することができることに着目し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性に優れる、水中油型乳化皮膚外用剤を提供することができることを見出した。

すなわち、本発明は、下記の [1] 及び [2] に関する。

[1] 下記成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) を含有する、水中油型乳化皮膚外用剤。

(A) : 平均粒子径が 0.3 μm 以上 3 μm 以下であるシリカ粒子

(B) : (B1) 疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び (B2) アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種

(C) : 油性成分

(D) : 水性成分

[2] 成分 (A) と成分 (B) とを水中で混合する工程 1 を含む、前記 [1] に記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

[0007] 本発明によれば、調製直後の乳化状態及び乳化安定性に優れる、水中油型乳化皮膚外用剤を提供することができる。

[0008] [水中油型乳化皮膚外用剤]

本発明の水中油型乳化皮膚外用剤（以下、「本発明の皮膚外用剤」、「皮膚外用剤」、又は「水中油型乳化皮膚外用剤」ともいう）は、下記成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) を含有する。

(A) : 平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子

(B) : (B1) 疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び(B2) アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種

(C) : 油性成分

(D) : 水性成分

なお、本発明における「平均粒子径」とは、成分(A) $0.1\ \text{g}$ を精製水 $10\ \text{g}$ に添加した後、1分間超音波分散を行い、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」((株)堀場製作所製)を用いて測定した体積平均粒子径(D_{50})である。

[0009] 本発明の水中油型乳化皮膚外用剤は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性に優れる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の水中油型乳化皮膚外用剤は、平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子、及び、疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及びアルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性化合物を含有する。水中において、前記シリカ粒子に前記カチオン性化合物が吸着してなる粒子が形成される。そして、この粒子は、前記シリカ粒子の表面のシラノール基に起因する親水的な性質と前記カチオン性化合物の疎水性部位又はアルキル基に起因する疎水的な性質とを有する両親媒性のシリカ粒子となる。この両親媒性のシリカ粒子が水相と油相の界面に配向することにより、水中油型の安定な乳化系を形成することができ、その結果、調製直後の乳化状態及び乳化安定性が向上すると考えられる。

ここで、本発明において、前記シリカ粒子に前記カチオン性化合物が吸着してなる粒子における「吸着」は、特に限定されるものではなく、静電引力のような化学吸着でもよく、ファンデルワールス力による疎水性吸着のような物理吸着でもよい。

[0010] <成分(A)>

本発明の皮膚外用剤は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直

後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、成分（A）として、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子を含有する。

本発明において、成分（A）のシリカ粒子は、水相と油相の界面に配向してなることが好ましい。すなわち、本発明の皮膚外用剤は、水中油型の乳化系において、成分（A）のシリカ粒子が水相と油相の界面に配向し、油相を水相中に乳化してなる、いわゆるピッカリング乳化の形態を有することが好ましい。本発明の皮膚外用剤中の成分（A）のシリカ粒子の水相と油相の界面への配向は、顕微鏡観察により確認することができる。

[0011] 成分（A）は、シリカ（二酸化珪素）を主成分とする粒子である。

成分（A）としては、合成品又は天然品、結晶性又は非結晶性があるが、これらの中でも、合成シリカ粒子が好ましい。合成シリカ粒子の製法としては、沈降法、ゲル法等の湿式法；燃焼法、アーク法等の乾式法がある。

成分（A）は、親水性シリカ粒子でもよく、疎水性シリカ粒子でもよい。

本明細書において「親水性シリカ粒子」とは、その表面にシラノール（ SiOH ）基を有するシリカ粒子（すなわち、その表面を疎水化処理していない表面未処理シリカ粒子）を意味する。また、「疎水性シリカ粒子」とは、その表面がアルキルシラン等で疎水化処理されてなる表面疎水化処理シリカ粒子を意味する。

[0012] 成分（A）として、親水性シリカ粒子を用いる場合には、水中において、成分（A）の表面は負電荷を帯びているため、成分（A）の負電荷と成分（B）の正電荷との静電引力による化学吸着が支配的になり、成分（A）に成分（B）が吸着してなる粒子が形成される。そして、この粒子は、成分（A）の表面のシラノール基に起因する親水的な性質と成分（B）の疎水性部位又はアルキル基に起因する疎水的な性質とを有する両親媒性のシリカ粒子となり、この両親媒性のシリカ粒子が水相と油相の界面に配向することにより、水中油型の安定な乳化系を形成することができ、その結果、調製直後の乳化状態及び乳化安定性が向上すると考えられる

また、成分（A）として、疎水性シリカ粒子を用いる場合には、成分（A

）の表面のアルキル基等の疎水的な官能基と、成分（Ｂ）の疎水性部位又はアルキル基とのファンデルワールス力による疎水性吸着のような物理吸着により、成分（Ａ）に成分（Ｂ）が吸着してなる粒子が形成される。そして、この粒子は、成分（Ａ）の表面に残存するシラノール基と成分（Ｂ）のカチオン部位に起因する親水的な性質及び成分（Ａ）の疎水化処理部と成分（Ｂ）の疎水性部位又はアルキル基に起因する疎水的な性質を有する両親媒性のシリカ粒子となり、この両親媒性のシリカ粒子が水相と油相の界面に配向することにより、水中油型の安定な乳化系を形成することができ、その結果、調製直後の乳化状態及び乳化安定性が向上すると考えられる。

これらの中でも、成分（Ａ）は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは親水性シリカ粒子（すなわち、表面未処理シリカ粒子）である。

成分（Ａ）が親水性シリカ粒子である場合、該親水性シリカ粒子は、 Al 等の Si 以外の無機元素を含んでもよいが、該親水性シリカ粒子中のシリカ（ SiO_2 ）含有量は、好ましくは 90 質量％以上、より好ましくは 95 質量％以上、更に好ましくは 99 質量％以上であり、そして、好ましくは 100 質量％以下である。

[0013] 成分（Ａ）の平均粒子径の定義は、前記のとおりである。

成分（Ａ）の平均粒子径は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは $0.4\ \mu m$ 以上、より好ましくは $0.5\ \mu m$ 以上、更に好ましくは $0.6\ \mu m$ 以上であり、そして、好ましくは $2.9\ \mu m$ 以下、より好ましくは $2.8\ \mu m$ 以下である。より具体的には、成分（Ａ）の平均粒子径は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは $0.4\ \mu m$ 以上 $3\ \mu m$ 以下、より好ましくは $0.5\ \mu m$ 以上 $3\ \mu m$ 以下、更に好ましくは $0.5\ \mu m$ 以上 $2.9\ \mu m$ 以下、より更に好ましくは $0.6\ \mu m$ 以上 $2.8\ \mu m$ 以下である。

成分（Ａ）の平均粒子径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0014] 成分（A）の吸油量は、好ましくは5 mL／100 g以上、より好ましくは10 mL／100 g以上、更に好ましくは20 mL／100 g以上であり、そして、好ましくは700 mL／100 g以下、より好ましくは600 mL／100 g以下、更に好ましくは500 mL／100 g以下、より更に好ましくは300 mL／100 g以下、より更に好ましくは200 mL／100 g以下、より更に好ましくは170 mL／100 g以下、より更に好ましくは150 mL／100 g以下である。吸油量は、JIS K 5101-13-2：2004に準じて測定することができる。

[0015] 成分（A）の粒子構造としては、多孔質粒子、非多孔質粒子等が挙げられる。本発明における「多孔質粒子」とは高比表面積を有する粒子であり、比表面積が50 m²/g超である粒子を意味し、「非多孔質粒子」とは低比表面積を有する粒子であり、比表面積が50 m²/g以下である粒子を意味する。前記比表面積は、JIS Z 8830：2013に準じてBET法により測定することができる。

成分（A）の市販品としては、「SILICA MICRO BEAD」シリーズ（日揮触媒化成（株）製）、「ゴッドボール（Godd Ball）」シリーズ（鈴木油脂工業（株））等が挙げられる。

[0016] 本発明の皮膚外用剤中の成分（A）の含有量は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは13質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分（A）の含有量は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3～13質量%、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～10質量%、より更に好ましくは1～7質量%、より更に好ましくは1～5質量%、より更に好ま

しくは2～5質量%、より更に好ましくは2～4質量%である。

[0017] <成分（B）>

本発明の皮膚外用剤は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、成分（B）として、（B 1）疎水性部位を有するカチオン性ポリマー（以下、「成分（B 1）」ともいう）及び（B 2）アルキル基を有するカチオン性界面活性剤（以下、「成分（B 2）」ともいう）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。

本発明における「カチオン性基」とは、カチオン基、又は、イオン化されてカチオン基になり得る基をいう。成分（B）のカチオン性基としては、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、第四級アンモニウム基が挙げられる。

本発明において、水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（A）及び成分（B）の存在形態は、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、成分（A）のシリカ粒子に成分（B）のカチオン性ポリマー又はカチオン性界面活性剤が吸着してなる粒子の形態であることが好ましい。

ここで、成分（A）に成分（B）が吸着してなる粒子における「吸着」は、前述のとおり、特に限定されるものではなく、静電引力のような化学吸着でもよく、ファンデルワールス力による疎水性吸着のような物理吸着でもよいが、成分（A）が、親水性シリカ粒子である場合には、静電引力による化学吸着が支配的になると考えられ、また、成分（A）が疎水性シリカ粒子である場合にはファンデルワールス力による疎水性吸着のような物理吸着によるものと考えられる。

[0018] 〔（B 1）疎水性部位を有するカチオン性ポリマー〕

本発明における「カチオン性ポリマー」とは、カチオン性基を有するものであり、かつ、全体としてカチオン性を示すポリマーである。

成分（B 1）のカチオン性基は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向

上させる観点から、好ましくは第四級アンモニウム基である。

成分（B 1）の疎水性部位としては、ポリシロキサン部位；アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基部位；炭素数 3 以上のアルキレンオキシ基部位などが好ましく挙げられる。成分（B 1）の疎水性部位は、1 種又は 2 種以上であってもよい。これらの中でも、成分（B 1）の疎水性部位は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはポリシロキサン部位、炭化水素基部位、及び炭素数 3 以上のアルキレンオキシ基部位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の疎水性部位である。

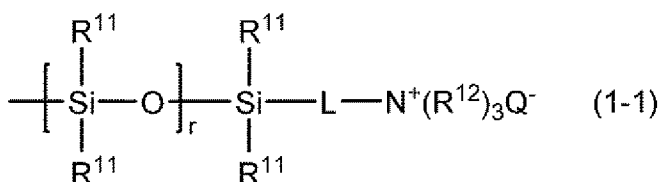
成分（B 1）は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはカチオン性シリコーン、カチオン性ビニル系ポリマー、及びカチオン化セルロース誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

成分（B 1）は、1 種を単独で又は 2 種以上を併用して用いることができる。

[0019] （カチオン性シリコーン）

カチオン性シリコーンは、好ましくはオルガノポリシロキサンの末端又は側鎖に少なくとも 1 つの第四級アンモニウム基を含有するシリコーンである。前記第四級アンモニウム基を含有するシリコーンの具体例としては、下記一般式（1-1）で表される構造及び下記一般式（1-2）で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造を有する第四級アンモニウムカチオン変性シリコーン（以下、単に「第四級アンモニウムカチオン変性シリコーン」ともいう）が好ましく挙げられる。

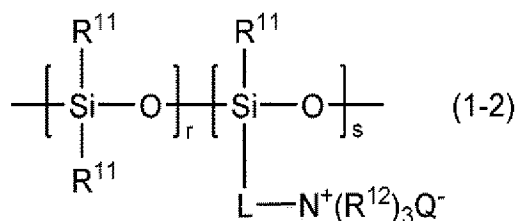
[0020] [化1]



〔式（1-1）中、R¹¹は炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を示す。R¹²は、

水素原子、炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基、又は炭素数 1 以上 20 以下のアミド結合を含む炭化水素基を示す。L は 2 価の有機基を示す。Q⁻ は第四級アンモニウムイオンの対イオンである。r は 2 以上の数を示す。複数個の R¹¹ 及び R¹² は同一でも異なってもよい。また、括弧内の構造単位同士の結合順序は問わず、結合形態はブロック状でもランダム状でもよい。]

[0021] [化2]



[式 (1-2) 中、R¹¹、R¹²、L、Q⁻ 及び r は前記と同じである。s は 1 以上の数を示す。括弧内の構造単位同士の結合順序は問わず、結合形態はブロック状でもランダム状でもよい。複数個の R¹¹ 及び R¹² は同一でも異なってもよい。また、括弧内の構造単位同士の結合順序は問わず、結合形態はブロック状でもランダム状でもよい。]

[0022] 一般式 (1-1) 及び (1-2) において、R¹¹ はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、又はフェニル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

一般式 (1-1) 及び (1-2) において、R¹² は炭素数 1 以上 20 以下の炭化水素基又は炭素数 1 以上 20 以下のアミド結合を含む炭化水素基であることが好ましく、複数存在する R¹² の少なくとも 1 つは、炭素数 1 以上 20 以下のアミド結合を含む炭化水素基であることがより好ましい。

[0023] 一般式 (1-1) 及び (1-2) において、L は、好ましくは *¹—R¹³—C H₂—C H O H—C H₂—*² である。ここで、R¹³ は 2 価の有機基であり、好ましくは炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン基、又は炭素数 1 以上 20 以下のオキシアルキレン基であり、より好ましくは炭素数 1 以上 20 以下のオキシアルキレン基であり、更に好ましくは炭素数 2 以上 6 以下のオキシアルキレ

ン基である。 $*^1$ はケイ素原子との結合部位を示し、 $*^2$ は窒素原子との結合部位を示す。

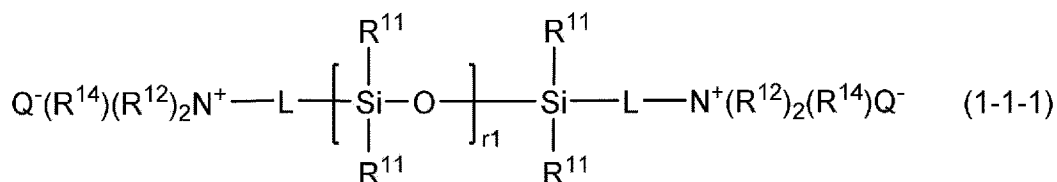
[0024] 一般式(1-1)及び(1-2)において、 r は好ましくは2以上200以下の数、より好ましくは2以上100以下の数である。

一般式(1-2)において、 s は好ましくは1以上50以下の数、より好ましくは2以上20以下の数、更に好ましくは2以上10以下の数である。

[0025] 一般式(1-1)及び(1-2)において、 Q^- は、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、クエン酸イオン、グリコール酸イオン等の有機酸イオン；等のアニオンを示す。これらの中でも有機酸イオンが好ましく、酢酸イオン又は乳酸イオンであることがより好ましい。

[0026] 第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンは、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは前記一般式(1-1)で表される構造を有する第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンであり、より好ましくは、下記一般式(1-1-1)で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーン及び下記一般式(1-1-2)で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0027] [化3]



〔式(1-1-1)中、 R^{11} は炭素数1以上6以下の炭化水素基を示す。 R^{12} は、水素原子、炭素数1以上20以下の炭化水素基、又は炭素数1以上20以下のアミド結合を含む炭化水素基を示す。 R^{14} は、炭素数1以上20以下の炭化水素基、又は炭素数1以上20以下のアミド結合を含む炭化水素基を示す。 L は2価の有機基を示す。 Q^- は第四級アンモニウムイオンの対イオンで

の結合部位を示し、*²は窒素原子との結合部位を示す。

[0031] 一般式(1-1-1)及び(1-1-2)において、R¹⁴は、炭素数1以上20以下の炭化水素基、又は炭素数1以上20以下のアミド結合を含む炭化水素基が好ましく、炭素数1以上20以下のアミド結合を含む炭化水素基がより好ましく、-R¹⁵-NHCO-R¹⁶が更に好ましい。

ここで、R¹⁵は炭素数1以上18以下のアルキレン基又はオキシアルキレン基であり、好ましくは炭素数1以上18以下のアルキレン基、より好ましくは炭素数2以上6以下のアルキレン基である。R¹⁶は炭素数1以上18以下のアルキル基であり、好ましくは炭素数8以上18以下のアルキル基である。

[0032] 一般式(1-1-2)において、R¹⁷は、炭素数1以上6以下のアルキル基、又はフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

[0033] 一般式(1-1-1)において、r₁は好ましくは2以上200以下の数、より好ましくは2以上100以下の数、更に好ましくは10以上100以下の数、より更に好ましくは20以上100以下の数である。

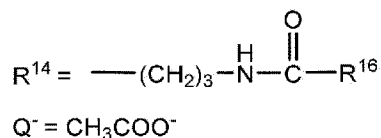
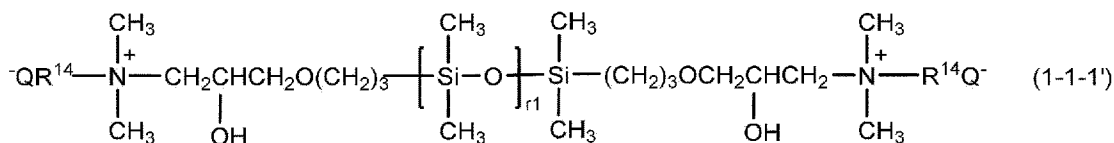
一般式(1-1-2)において、r₂は好ましくは2以上200以下の数、より好ましくは2以上100以下の数である。

[0034] 一般式(1-1-1)及び(1-1-2)において、Q⁻は一般式(1-1)において例示したものと同一であり、塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオン；炭素数1以上3以下のアルキル硫酸イオン、酢酸イオン、乳酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン、ギ酸イオン、リンゴ酸イオン、クエン酸イオン、グリコール酸イオン等の有機酸イオン；等のアニオンを示す。これらの中でも有機酸イオンが好ましく、酢酸イオン又は乳酸イオンであることがより好ましい。

[0035] 第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンは、一般式(1-1-1)で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンの中でも、より好ましくは下記一般式(1-1-1')で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンであり、一般式(1-1-2)で表される第四級アンモニウム

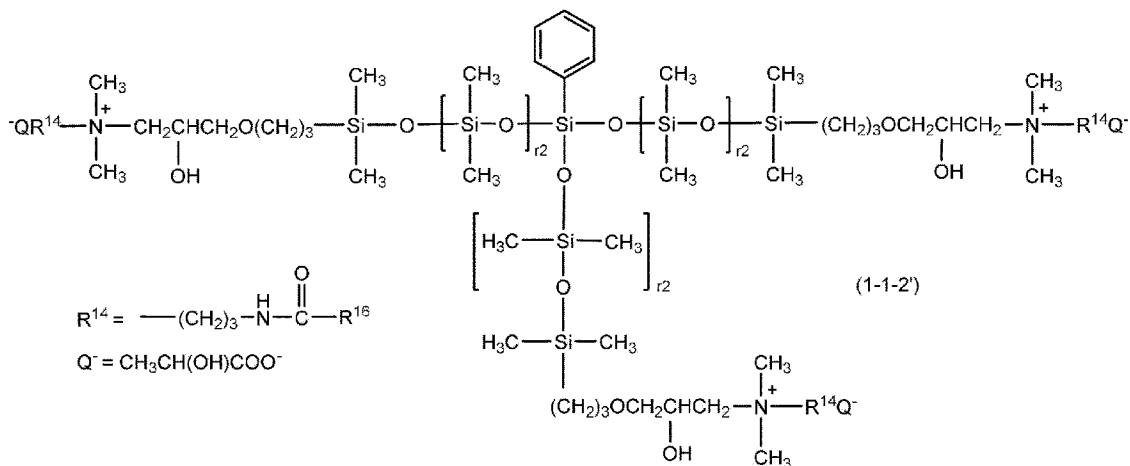
カチオン変性シリコンの中でも、より好ましくは、下記一般式（1-1-2'）で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコンである。

[0036] [化5]



〔式（１－１－１’）中、 r_1 は前記と同じである。 R^{16} は炭素数８以上１８以下のアルキル基である。〕

[0037] [化,6]



〔式（１－１－２’）中、 r は前記と同じである。 R^{16} は炭素数８以上１８以下のアルキル基である。〕

[0038] 一般式 (1-1-1') で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンとして、クオタニウム-80が挙げられる。その具体例としては、Evonik社製の「ABIL Quat 3272」(r1=30)、「ABIL Quat 3474」(r1=80)等が挙げられる。

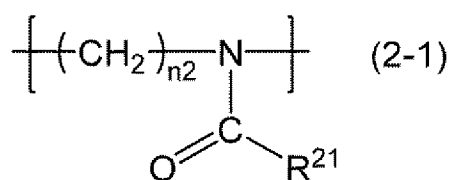
一般式（１－１－２'）で表される第四級アンモニウムカチオン変性シリコーンとして、シリコーンクオタニウム－２２が挙げられる。その具体例としては、Evonik社製の「ABIL T Quat 60」、「ABIL

L ME 45」等が挙げられる。

[0039] なお、クオタニウム－８０及びシリコンクオタニウム－２２以外の第四級アンモニウムカチオン変性シリコンとして、シリコンクオタニウム－１、シリコンクオタニウム－２、シリコンクオタニウム－３、シリコンクオタニウム－４、シリコンクオタニウム－５、シリコンクオタニウム－６、シリコンクオタニウム－７、シリコンクオタニウム－８、シリコンクオタニウム－９、シリコンクオタニウム－１０、シリコンクオタニウム－１１、シリコンクオタニウム－１２、シリコンクオタニウム－１５、シリコンクオタニウム－１６、シリコンクオタニウム－１７、シリコンクオタニウム－１８、シリコンクオタニウム－２０、シリコンクオタニウム－２１、シリコンクオタニウム－２パンテノールスクシナート、シリコンクオタニウム－１６／グリシジルジメチコンクロスポリマー、ポリシリコン－１９等が挙げられる。

[0040] 前記第四級アンモニウム基を含有するシリコンとしては、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式（２－１）で表される繰返し単位からなるポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）セグメントが結合してなるポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体（以下、単に「ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体」ともいう）も好ましく挙げられる。

[0041] [化7]

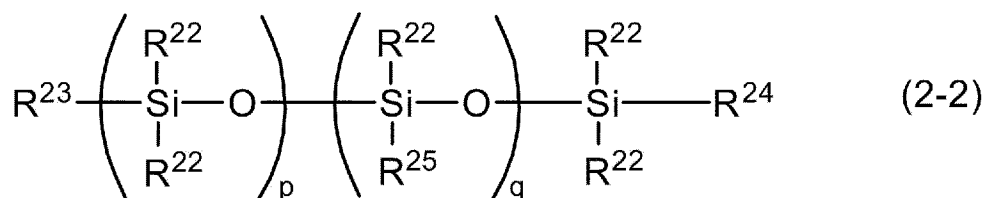


〔式（２－１）中、 R^{21} は水素原子、炭素数１以上２２以下のアルキル基、炭素数７以上２２以下のアラルキル基又は炭素数６以上２２以下のアリール基を示し、 $n2$ は２又は３である。〕

[0042] このようなポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサ

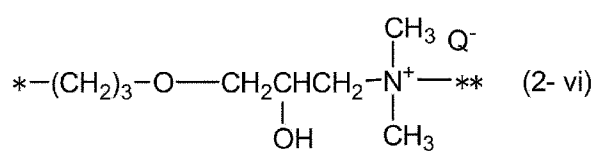
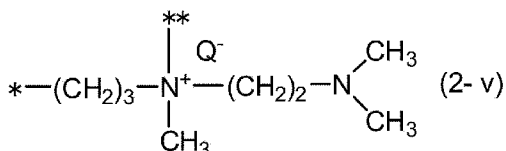
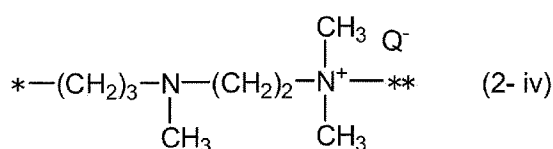
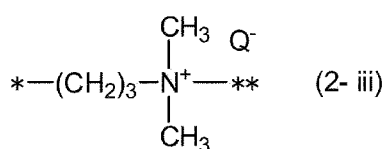
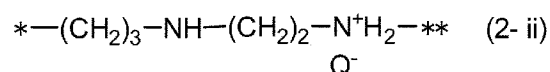
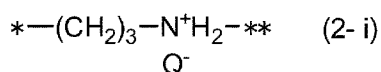
ン共重合体の具体例としては、好ましくは、下記一般式（２－２）で表される変性オルガノポリシロキサンセグメント（以下、「変性オルガノポリシロキサンセグメント（ａ）」又は「セグメント（ａ）」ともいう）と、前記一般式（２－１）で表される繰返し単位からなるポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）セグメント（以下、「ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）セグメント（ｂ）」又は「セグメント（ｂ）」ともいう）とからなるものである。

[0043] [化8]



〔式（２－２）中、 R^{22} は、それぞれ独立に炭素数１以上２２以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数１以上２２以下のアルキル基又はフェニル基を示すか又は下記式（２－ｉ）～（２－vi）のいずれかで表される２価の連結基を示し、 R^{25} は、下記式（２－ｉ）～（２－vi）のいずれかで表される２価の連結基を示す。 p は、２以上４０００以下の整数であり、 q は、２以上２５０以下の整数である。〕

[0044] [化9]



〔式（２－ｉ）～（２－vi）中、 $*$ は、前記一般式（２－２）におけるケイ素原子に結合する部位を示し、 $**$ は、前記一般式（２－１）で表される繰返し単位からなるポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）セグメントに結合する部位を示す。 Q^- は第四級アンモニウムイオンの対イオンを示す。〕

[0045] 一般式(2-1)中、 R^{21} で示される炭素数1以上22以下のアルキル基としては、例えば、炭素数1以上22以下の、直鎖、分岐又は環状アルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^{21} は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭素数1以上10以下のアルキル基、より好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基である。該アルキル基は、好ましくは直鎖又は分岐アルキル基であり、より好ましくは直鎖アルキル基である。

一般式(2-1)中、 R^{21} で示される炭素数7以上22以下のアラルキル基としては、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基等が挙げられる。これらの中でも、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭素数7以上14以下のアラルキル基、より好ましくは炭素数7以上10以下のアラルキル基である。

一般式(2-1)中、 R^{21} で示される炭素数6以上22以下のアリール基としては、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。これらの中でも、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭素数6以上14以下のアリール基、より好ましくは炭素数6以上12以下のアリール基である。

[0046] 上記の中でも、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、一般式(2-1)中の R^{21} は、好ましくは炭素数1以上22以下のアルキル基、より好ましくは炭素数1以上10以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数1以上6以下のアルキル基、より更に好ましくはメチル基又はエチル基、より更に好ましくはエチル基である。

一般式 (2-1) 中の n_2 は、好ましくは 2 である。

[0047] 一般式 (2-2) 中、 $R^{22} \sim R^{24}$ で示される炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基としては、例えば、炭素数 1 以上 22 以下の、直鎖、分岐又は環状アルキル基が挙げられる。具体例としては、前述の R^{21} で示される炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基で例示したものが挙げられる。

一般式 (2-2) 中の R^{22} は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭素数 1 以上 10 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 以上 6 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、更に好ましくは炭素数 1 以上 3 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、より更に好ましくはメチル基である。

一般式 (2-2) 中、 R^{23} 及び R^{24} が炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基又はフェニル基を示す場合、 R^{23} 及び R^{24} は、好ましくは炭素数 1 以上 10 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 以上 6 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、更に好ましくは炭素数 1 以上 3 以下の直鎖又は分岐状のアルキル基、より更に好ましくはメチル基である。

[0048] 一般式 (2-2) 中、 $R^{23} \sim R^{25}$ で示される 2 価の連結基は、変性オルガノポリシロキサンセグメント (a) とポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) との連結基として機能する。前記式 (2-i) ~ (2-vi) の中でも、2 価の連結基は、好ましくは前記式 (2-i) 又は (2-ii) で表される基であり、より好ましくは上記式 (2-i) で表される基である。

前記式 (2-i) ~ (2-vi) 中、 Q^- で示されるアニオンとしては、例えば、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、過塩素酸イオンが挙げられる。

[0049] 一般式 (2-2) 中、 p は、好ましくは 135 以上 1600 以下の整数、より好ましくは 400 以上 1350 以下の整数、更に好ましくは 800 以上 1350 以下の整数である。

一般式 (2-2) 中、 q は、好ましくは 3 以上 50 以下の整数、より好ましくは 5 以上 25 以下の整数、更に好ましくは 5 以上 20 以下の整数、より

更に好ましくは5以上10以下の整数である。

[0050] ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはポリ（N－ホルミルエチレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体、ポリ（N－アセチルエチレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体、及びポリ（N－プロピオニルエチレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリ（N－プロピオニルエチレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体であり、更に好ましくはポリ（N－プロピオニルエチレンイミン）／ジメチルポリシロキサン共重合体である。

ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0051] ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体は、公知の方法により製造することができる。例えば、環状イミノエーテルの開環重合物であるポリ（N－アシルアルキレンイミン）と変性オルガノポリシロキサンとを反応させる方法により得ることができる。より具体的には、例えば国際公開第2011／074585号に記載の方法により得ることができる。

[0052] ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体における変性オルガノポリシロキサンセグメント（a）及びポリ（N－アシルアルキレンイミン）セグメント（b）の合計含有量に対する変性オルガノポリシロキサンセグメント（a）の含有量の質量比〔セグメント（a）の含有量／〔セグメント（a）及びセグメント（b）の合計含有量〕〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上、より更に好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは0.99以下、より好ましくは0.98以下、更に好ましくは0.97以下、より更に好ましくは0.96以下である。

本明細書において、質量比〔セグメント（a）の含有量／〔セグメント（a）及びセグメント（b）の合計含有量〕〕は、ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体におけるセグメント（a）の質量（M_a）及びセグメント（b）の質量（M_b）の合計量に対するセグメント（a）の質量（M_a）の比である。

質量比〔セグメント（a）の含有量／〔セグメント（a）及びセグメント（b）の合計含有量〕〕は、ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体を重クロロホルム中に5質量％溶解させ、核磁気共鳴（¹H－NMR）分析により、セグメント（a）中のアルキル基又はフェニル基と、セグメント（b）中のメチレン基との積分比より算出することができる。

[0053] 変性オルガノポリシロキサンセグメント（a）の重量平均分子量（M_{wsi}）は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは7,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは30,000以上、より更に好ましくは50,000以上、より更に好ましくは70,000以上であり、そして、好ましくは300,000以下、より好ましくは200,000以下、更に好ましくは130,000以下である。

変性オルガノポリシロキサンセグメント（a）は、ポリ（N－アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体の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、変性オルガノポリシロキサンセグメント（a）の重量平均分子量（M_{wsi}）は変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量と同じとみなすことができる。

原料化合物として用いる変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により下記の測定条件で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

〔測定条件〕

カラム：GPC KF－804L（商品名、昭和電工（株）製、商品名）を直列に2つ連結したもの

溶離液：1 mmol / L N, N-ジメチル-n-ドデシルアミン / クロロホルム

流量：1.0 mL / min

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折率検出器 (RID), 40℃

サンプル濃度：5 mg / mL

サンプル注入量：100 μL

標準物質：ポリスチレン

[0054] ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) の数平均分子量 ($M_{n,ox}$) は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、更に好ましくは800以上であり、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは7,000以下、更に好ましくは6,000以下である。

ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) の数平均分子量 ($M_{n,ox}$) は、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) / オルガノポリシロキサン共重合体中の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こともできる。また、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) は、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) / オルガノポリシロキサン共重合体の原料化合物であるポリ (N-アシルアルキレンイミン) と共通の骨格を有するため、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) の数平均分子量 ($M_{n,ox}$) はポリ (N-アシルアルキレンイミン) の数平均分子量と同じとみなすことができる。ポリ (N-アシルアルキレンイミン) の数平均分子量は、GPC法により実施例に記載の方法で測定できる。

[0055] ポリ (N-アシルアルキレンイミン) / オルガノポリシロキサン共重合体の重量平均分子量 ($M_{w,t}$) は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは10,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは50,000以上、より更に好ましくは60,000以上であり、そして、好ましくは500,000以下、より好ましくは30

0, 000以下、更に好ましくは200, 000以下、より更に好ましくは150, 000以下、より更に好ましくは110, 000以下である。

ポリ(N-アシルアルキレンイミン)／オルガノポリシロキサン共重合体の重量平均分子量(Mwt)は、前述したポリ(N-アシルアルキレンイミン)／オルガノポリシロキサン共重合体の変性オルガノポリシロキサン(a)の重量平均分子量(Mwsi)と、質量比〔セグメント(a)の含有量／〔セグメント(a)及びセグメント(b)の合計含有量〕〕とから求めることができる。

[0056] (カチオン性ビニル系ポリマー)

カチオン性ビニル系ポリマーは、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭化水素基及び炭素数3以上のアルキレンオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の疎水性部位を有するモノマー（以下、単に「疎水性部位含有モノマー」ともいう）由来の構成単位とカチオン性基を有するモノマー（以下、単に「カチオン性基含有モノマー」ともいう）由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーである。

なお、本発明における「疎水性部位含有モノマー」の「疎水性部位」とは、前記ビニル系ポリマーを構成する疎水性部位含有モノマー以外の他のモノマーとの相対的な親疎水性の関係において、疎水的な性質を有する部位を意味する。

[0057] 疎水性部位含有モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート；アリール(メタ)アクリレート、アルキルアリール(メタ)アクリレート、スチレン系モノマー等の芳香族基含有モノマー；炭素数3以上のアルキレンオキシ基を含有するポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

なお、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートからなる群から選ばれる1種以上を意味する。以下における「(メタ)」も同義である。また、芳香族基含有モノマーの分子量は、500未満が好ましい。

疎水性部位含有モノマー由来の構成単位は、1種であってもよく、2種以上の異なる構成単位であってもよい。

[0058] アルキル（メタ）アクリレートとしては、炭素数1以上22以下、好ましくは炭素数1以上18以下、より好ましくは炭素数6以上18以下のアルキル基を有するものが好ましい。例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート；イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソドデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0059] アリール（メタ）アクリレートとしては、炭素数6以上14以下、好ましくは炭素数6以上10以下のアリール基を有するものが好ましい。例えば、フェニル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

アルキルアリール（メタ）アクリレートとしては、炭素数7以上15以下、好ましくは炭素数7以上8以下のアルキルアリール基を有するものが好ましい。例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレンがより好ましい。

[0060] また、疎水性部位含有モノマーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、へ

テロ原子を有する官能基を有してもよい。該官能基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基；ヒドロキシ基等が挙げられ、これらが前述のアルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、アルキルアリール（メタ）アクリレート、又はスチレン系モノマーの任意の位置に結合したものを意味する。

例えば、アルキル（メタ）アクリレートの場合、エトキシ基がエチル（メタ）アクリレートのエチル基の2位に結合した2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシ基がエチル（メタ）アクリレートのエチル基の2位に結合した2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ基がエチル（メタ）アクリレートのエチル基の2位に結合した2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基がエチル（メタ）メタクリレートのエチル基の2位に結合した2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アリール（メタ）アクリレートの場合、フェニル（メタ）アクリレートのフェニル基の4位にエチル基が結合した4-エチルフェニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

アルキルアリール（メタ）アクリレートの場合、ベンジル（メタ）アクリレートのフェニル基の4位にエチル基が結合した4-エチルフェニルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

疎水性部位含有モノマーがヘテロ原子を有する官能基を有する場合、該官能基は、好ましくはアルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、及びブトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0061] 炭素数3以上のアルキレンオキシ基を含有するポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートとしては、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、ポリプロピレングリコール（ $m=2\sim30$ 、 m は当該アルキレンオキシドの繰り返し単位数を示す。以下も同様である。）（メタ）ア

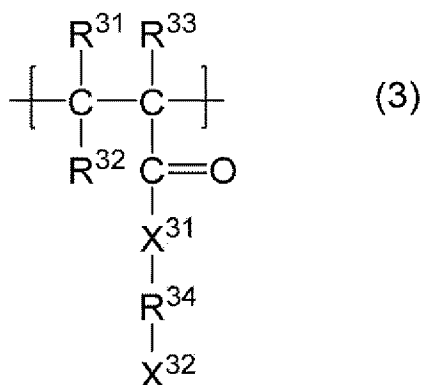
クリレート、オクトキシ（エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合）（ $m=2\sim30$ 、その中のプロピレンオキシド繰り返し単位数＝ $1\sim29$ ）（メタ）アクリレート、フェノキシ（エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合）（ $m=2\sim30$ 、その中のプロピレンオキシド繰り返し単位数＝ $1\sim29$ ）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレングリコール（ $m=2\sim30$ ）（メタ）アクリレートが好ましい。

前記ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの市販品としては、ブレンマーPP-500、同800、同1000（以上、日油株式会社）等が挙げられる。

[0062] カチオン性基含有モノマー由来の構成単位としては、下記式（3）で表されるカチオン性基を有する構成単位である。カチオン性基含有モノマー由来の構成単位は、1種であってもよく、2種以上の異なる構成単位であってもよい。

カチオン性基含有モノマー由来の構成単位は、例えば、下記式（3'）で表されるモノマー由来の構成単位である。

[0063] [化10]



〔式（3）中、

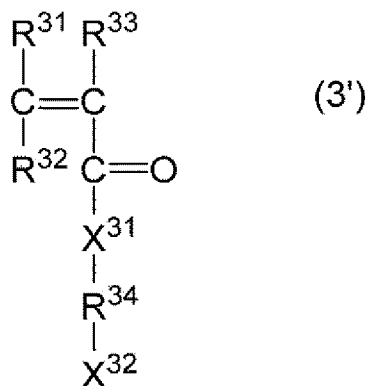
$\text{R}^{31}\sim\text{R}^{33}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1もしくは2のアルキル基を示し、

X^{31} は、酸素原子又はN R^{18} 基を示し、 R^{18} は、水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示し、

R^{34} は、炭素数1以上4以下のアルキレン基を示し、

X^{32} は、 $N^+R^{35}R^{36}R^{37}X^{33}$ 又は $NR^{38}R^{39}$ を示し、 $R^{35}\sim R^{39}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示し、 X^{33} は陰イオンを示す。]

[0064] [化11]



[式(3')中、 $R^{31}\sim R^{34}$ 、 X^{31} 、 X^{32} は前記と同じである。]

[0065] 式(3)及び(3')中、 $R^{31}\sim R^{34}$ 、 X^{31} 、 X^{34} の具体例又は好ましい態様は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、以下のとおりである。

R^{31} 及び R^{32} は、好ましくは水素原子である。

R^{33} は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

X^{31} は、好ましくは酸素原子である。

R^{34} は、好ましくは炭素数2又は3のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数2のアルキレン基である。

X^{32} は、 $N^+R^{35}R^{36}R^{37}X^{33}$ が好ましく、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は、前記と同様の観点から、好ましくはそれぞれメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

R^{38} 及び R^{39} は、四級化反応の容易性の観点から、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

X^{33} は、好ましくはハロゲン化物イオン又は $C_2H_5SO_4^-$ であり、より好ましくはハロゲン化物イオンである。

[0066] カチオン性基含有モノマー由来の構成単位は、調製直後の乳化状態及び乳

化安定性を向上させる観点から、好ましくはN，N－（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位であり、より好ましくはN，N－（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸の四級化物由来の構成単位であり、更に好ましくは、（メタ）アクリル酸2－（ジメチルアミノ）エチルの四級化物、（メタ）アクリル酸2－（ジエチルアミノ）エチルの四級化物、及び（メタ）アクリル酸3－（ジメチルアミノ）プロピルの四級化物からなる群から選ばれる少なくとも1種由来の構成単位であり、より更に好ましくは（メタ）アクリル酸2－（ジメチルアミノ）エチルの四級化物由来の構成単位である。

本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

[0067] カチオン性ビニル系ポリマーは、本発明の効果を損なわない範囲で、疎水性部位含有モノマー由来の構成単位及びカチオン性基含有モノマー由来の構成単位以外の他の構成単位を含有してもよい。他の構成単位としては、アルキル（メタ）アクリルアミド、ビニルピロリドン等のノニオン性のモノマー；ベタイン基含有モノマーなどの他のモノマー由来の構成単位が挙げられる。

本明細書において「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

ベタイン基含有モノマーとしては、N－カルボキシメチル－N－（メタ）アクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチルアンモニウムベタイン、N－カルボキシメチル－N－（メタ）アクリロイルアミドプロピル－N，N－ジメチルアンモニウムベタイン等のカルボベタイン基を有するモノマー；N－（3－スルホプロピル）－N－（メタ）アクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチルアンモニウムベタイン、N－（3－スルホプロピル）－N－（メタ）アクリロイルアミドプロピル－N，N－ジメチルアンモニウムベタイン等のスルホベタイン基を有するモノマー；2－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等のホスホベタイン基を有するモノマーが挙げられる。

[0068] カチオン性ビニル系ポリマーとして、ポリクオタニウム-99（メタクリル酸ブチル／メタクリル酸2-エトキシエチル／メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロリド共重合体）、ポリクオタニウム-48（メタクリル酸エチルベタイン／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル／メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロリド共重合体）が挙げられる。その具体例としては、互応化学工業（株）製の「PLASCIZE L-514」、「PLASCIZE L-450W」等が挙げられる。

[0069] 以上のとおり、カチオン性ビニル系ポリマーは、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはヘテロ原子を有する官能基を有してもよい、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有モノマー、及び炭素数3以上のアルキレンオキシ基を含有するポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種由来の構成単位と、N，N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーであり、より好ましくはヘテロ原子を有する官能基を有してもよいアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位とN，N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーであり、更に好ましくは炭素数1以上22以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位とN，N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーであり、より更に好ましくは炭素数1以上18以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位とN，N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーである。

ここで、ヘテロ原子を有する官能基を有する場合、該官能基は、好ましくはアルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、及びブトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも

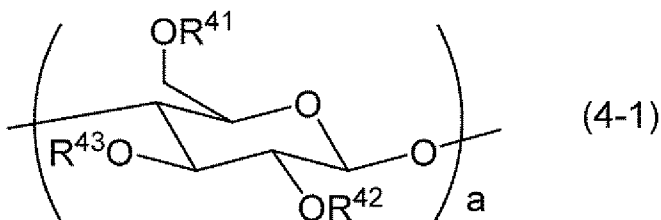
も１種である。

[0070] (カチオン化セルロース誘導体)

カチオン化セルロース誘導体は、好ましくは疎水性カチオン化セルロースであり、より好ましくは長鎖アルキル基を有する疎水性カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、及びプロピレンオキシ基部位を有する疎水性カチオン化ヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選ばれる少なくとも１種である。

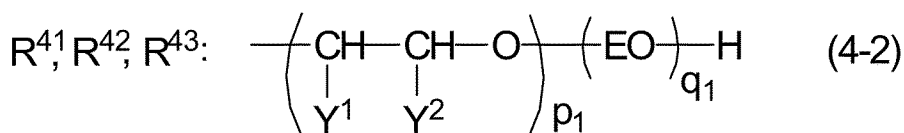
[0071] 疎水性カチオン化ヒドロキシエチルセルロース（以下、「C－H E C」ともいう）としては、下記一般式（４－１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有するものが好ましく挙げられる。

[0072] [化12]



〔式（４－１）中、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立に下記一般式（４－２）で表される置換基を示す。 a はアンヒドログルコースの平均重合度を示し、 a は２０以上５，０００以下である。また、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、同一であっても、異なってもよい。また、 a 個の R^{41} 、 a 個の R^{42} 、 a 個の R^{43} は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。〕

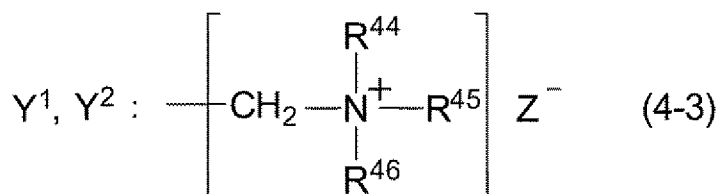
[0073] [化13]



〔式（４－２）中、 Y^1 及び Y^2 は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（４－３）で表されるカチオン性基を示し、EOはエチレンオキシ基を示す。 p_1 は一般式（４－２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－CH（ Y^1 ）－CH（ Y^2 ）－O－）の数を、 q_1 は一般式（４－２）中に含まれるエチレンオキシ基（－EO－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数であ

る。ただし、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} におけるすべての p_1 及び q_1 が同時に0となることはない。 p_1 及び q_1 のどちらもが0でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とエチレンオキシ基の付加順序は問わず、更に p_1 及び／又は q_1 が2以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。]

[0074] [化14]



[式(4-3)中、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に炭素数1以上18以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 Z^- はアニオンを示す。ただし、分子内に存在する全ての R^{46} のうち少なくとも1つは炭素数8以上18以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。]

[0075] 一般式(4-3)において、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基等が挙げられる。

R^{44} 及び R^{45} は、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、及び n -ドデシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはメチル基である。

R^{46} は、好ましくはメチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、及び n -ドデシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは n -ドデシル基である。

一般式(4-3)において、 Z^- は、アンモニウムカチオンの対イオンであるアニオンを示す。 Z^- はアニオンであれば特に限定されない。その具体例としてはアルキル硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アルキル炭酸イオン、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。これらの中でも、製造の容易さの観点から、ハロゲン化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンとして

は、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが挙げられるが、化学的安定性の観点から、好ましくは塩化物イオン又は臭化物イオンであり、より好ましくは塩化物イオンである。

[0076] C-H E Cのカチオン化エチレンオキシ基の置換度は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点、及び製造の容易さの観点から、好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは3.0以下である。

本発明における「カチオン化エチレンオキシ基の置換度」とは、セルロース主鎖を構成するアンヒドログルコース単位（以下「AGU」ともいう）1モルあたりのC-H P Cの分子中に存在するカチオン化エチレンオキシ基の平均モル数をいう。カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、具体的には国際公開第2011/059063号に記載のカチオン化エチレンオキシ基の置換度の測定方法と同様の方法により測定される。

[0077] C-H E Cにおいて、エチレンオキシ基の置換度は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、及び製造の容易さの観点から、好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは4.0以下である。

本発明における「エチレンオキシ基の置換度」とは、セルロース主鎖を構成するAGU1モルあたりのC-H E C分子中に存在するエチレンオキシ基の平均モル数をいう。エチレンオキシ基の置換度は、国際公開第2011/059063号に記載のプロピレンオキシ基の置換度の測定方法に準じて測定することができる。

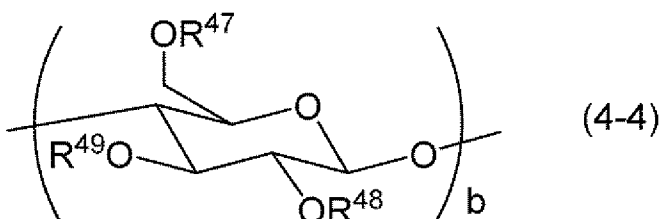
[0078] このようなC-H E Cとしては、ポリクオタニウム-67が挙げられる。その具体例としては、ダウケミカル社製の「ソフトキャットSL-100」、「ソフトキャットSL-5」、「ソフトキャットSL-30」、「ソフトキャットSL-60」が挙げられる。

また、ポリクオタニウム-67以外のC-H E Cとしては、ヒドロキシエチルセルロースに塩化グリシジルラウリルジメチルアンモニウムを付加重合して得られる第四級アンモニウム塩の重合体（ポリクオタニウム-24）、ヒドロキシエチルセルロースにヤシ油アルキルジメチルアンモニウム置換エ

ポキシドを付加反応させて得られる第四級アンモニウム塩の重合体（ポリクオタニウム－72）等が挙げられる。

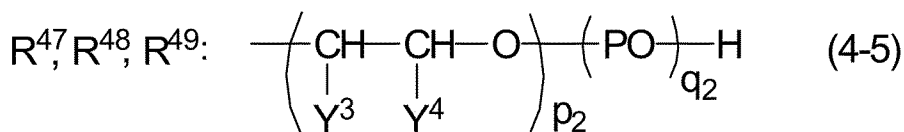
[0079] 疎水性カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（以下、「C-HPC」ともいう）としては、下記一般式（4-4）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有するものが好ましく挙げられる。

[0080] [化15]



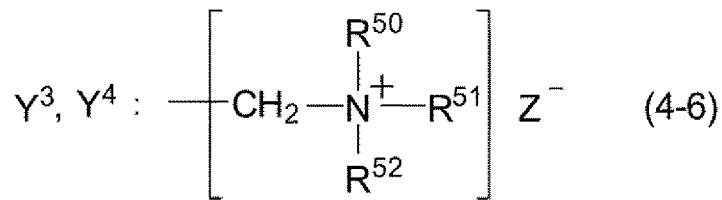
〔式（4-4）中、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立に下記一般式（4-5）で表される置換基を示す。 b はアンヒドログルコースの平均重合度を示し、 b は20以上5,000以下である。また、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} は、同一であっても、異なってもよい。また、 b 個の R^{47} 、 b 個の R^{48} 、 b 個の R^{49} は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。〕

[0081] [化16]



〔式（4-5）中、 Y^3 及び Y^4 は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（4-6）で表されるカチオン性基を示し、POはプロピレンオキシ基を示す。 p_2 は一般式（4-5）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（ $-\text{CH}(Y^3) - \text{CH}(Y^4) - \text{O}-$ ）の数を、 q_2 は一般式（4-5）中に含まれるプロピレンオキシ基（ $-\text{PO}-$ ）の数を示し、それぞれ0又は正の整数である。ただし、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} におけるすべての p_2 及び q_2 が同時に0となることはない。 p_2 及び q_2 のどちらかが0でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更に p_2 及び／又は q_2 が2以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。〕

[0082] [化17]



〔式（４－６）中、 R^{50} 、 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立に炭素数１以上３以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、 Z^- はアニオンを示す。〕

[0083] 一般式（４－４）における平均重合度 b は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは２０以上、より好ましくは５０以上、更に好ましくは１００以上である。また、上記と同様の観点及び製造の容易さの観点から、一般式（４－４）における平均重合度 b は、好ましくは５，０００以下、より好ましくは３，０００以下、更に好ましくは２，０００以下である。

本発明における「平均重合度」とは、銅－アンモニア法により測定される粘度平均重合度をいい、具体的には国際公開第２０１１／０５９０６３号に記載の方法により算出される。

[0084] p_2 は一般式（４－５）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（ $-\text{CH}(Y^3)-\text{CH}(Y^4)-\text{O}-$ ）の数を示し、０又は正の整数である。製造の容易さの観点から、 p_2 は、好ましくは０以上３以下の整数であり、より好ましくは０以上２以下の整数であり、更に好ましくは０又は１である。

q_2 は一般式（４－５）中に含まれるプロピレンオキシ基（ $-\text{PO}-$ ）の数を示し、０又は正の整数である。製造の容易さの観点から、 q_2 は、好ましくは０以上４以下の整数であり、より好ましくは０以上２以下の整数であり、更に好ましくは０又は１である。

$\text{C}-\text{HPC}$ 分子内に複数の一般式（４－５）で表される置換基が存在する場合、該置換基間において p_2 、 q_2 の値はそれぞれ異なっていてよい。

[0085] p_2 と q_2 の合計は、製造の容易さの観点から、好ましくは１以上５以下の整数であり、より好ましくは１以上４以下の整数であり、更に好ましくは１以上３以下の整数であり、より更に好ましくは１又は２である。

p_2 及び q_2 のどちらもが 0 でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わないが、製造の容易さの観点から、一般式 (4-5) に記載した順序であることが好ましい。

p_2 及び q_2 のどちらもが 0 でなく、かつ p_2 及び / 又は q_2 が 2 以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよいが、製造の容易さの観点から、ブロック結合であることが好ましい。

b 個の R^{47} 、 b 個の R^{48} 、 b 個の R^{49} において、少なくとも 1 つは、一般式 (4-5) の p_2 が 0 でなく、また、少なくとも 1 つは、一般式 (4-5) の q_2 が 0 ではない。

[0086] 一般式 (4-5) において、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 3 以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。これらの中でも、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

一般式 (4-6) において、 Z^- は、アンモニウムカチオンの対イオンであるアニオンを示す。 Z^- はアニオンであれば特に限定されない。その具体例としてはアルキル硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アルキル炭酸イオン、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。これらの中では、製造の容易さの観点から、ハロゲン化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが挙げられるが、化学的安定性の観点から、好ましくは塩化物イオン又は臭化物イオンであり、より好ましくは塩化物イオンである。

[0087] $C-HPC$ のカチオン化エチレンオキシ基の置換度は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点、及び製造の容易さの観点から、好ましくは 0.01 以上であり、そして、好ましくは 2.9 以下である。

本発明における「カチオン化エチレンオキシ基の置換度」とは、セルロース主鎖を構成するアンヒドログルコース単位 (AGU) 1 モルあたりの $C-HPC$ の分子中に存在するカチオン化エチレンオキシ基の平均モル数をいう。

。カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、具体的には国際公開第2011／059063号に記載の方法により測定される。

[0088] C－HPCのプロピレンオキシ基の置換度は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、及び製造の容易さの観点から、好ましくは0.1以上であり、そして、好ましくは4.0以下である。

本発明における「プロピレンオキシ基の置換度」とは、セルロース主鎖を構成するAGU1モルあたりのC－HPC分子中に存在するプロピレンオキシ基の平均モル数をいう。プロピレンオキシ基の置換度は、具体的には国際公開第2011／059063号に記載の方法により測定される。

[0089] 以上のとおり、成分(B1)は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはオルガノポリシロキサンの末端又は側鎖に少なくとも1つの第四級アンモニウム基を含有するシリコーン、炭化水素基及び炭素数3以上のアルキレンオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の疎水性部位を有するモノマー由来の構成単位とカチオン性基を有するモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマー、長鎖アルキル基を有する疎水性カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、並びにプロピレンオキシ基部位を有する疎水性カチオン化ヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはオルガノポリシロキサンの末端又は側鎖に少なくとも1つの第四級アンモニウム基を含有するシリコーン、並びに炭化水素基及び炭素数3以上のアルキレンオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の疎水性部位を有するモノマー由来の構成単位とカチオン性基を有するモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはオルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、前記一般式(2-1)で表される繰返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合してなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)／オルガノポリシロキサン共重合体、並びにヘテロ原子を有する官能基を有してもよいアルキル(メタ)アクリレート由来の構成単位と

N, N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはオルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、前記一般式（2-1）で表される繰返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントが結合してなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体、及び炭素数1以上22以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位とN, N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはオルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、前記一般式（2-1）で表される繰返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントが結合してなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）／オルガノポリシロキサン共重合体、及び炭素数1以上18以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位とN, N-（ジアルキルアミノ）アルキル（メタ）アクリル酸又はその四級化物由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

ここで、ヘテロ原子を有する官能基を有する場合、該官能基は、好ましくはアルコキシ基及びフェノキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、及びブトキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0090] 〔（B2）カチオン性界面活性剤〕

（B2）カチオン性界面活性剤（以下、「成分（B2）」ともいう）のアルキル基の炭素数は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは7以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上、より更に好ましくは14以上であり、そし

て、好ましくは22以下である。

成分(B2)のアルキル基は、好ましくは脂肪族アルキル基及び芳香族アルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは脂肪族アルキル基である。

脂肪族アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基のいずれでもよい。

芳香族アルキル基としては、例えば、ベンジル基が挙げられる。

成分(B2)は1種又は2種以上を用いることができる。

[0091] 成分(B2)としては、(i)アルキルトリメチルアンモニウム塩、(ii)アルコキシアリキルトリメチルアンモニウム塩、(iii)ジアルキルジメチルアンモニウム塩、(iv)アルキルアミドアルキルトリメチルアンモニウム塩、(v)アルキルジメチルアミン及びその塩、(vi)アルコキシアリキルジメチルアミン及びその塩、(vii)アルキルアミドアルキルジメチルアミン及びその塩、並びに、(viii)モノアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0092] (i)アルキルトリメチルアンモニウム塩としては、好ましくは炭素数12以上22以下、より好ましくは炭素数16以上20以下のアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩が挙げられ、具体的には、セチルトリメチルアンモニウムクロリド(セトリモニウムクロリド)、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド(ステアルトリモニウムクロリド)、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド(ベヘントリモニウムクロリド)等が挙げられる。

(ii)アルコキシアリキルトリメチルアンモニウム塩としては、好ましくは炭素数12以上22以下、より好ましくは炭素数16以上20以下のアルコキシ基を有するアルコキシアリキルトリメチルアンモニウム塩が挙げられ、具体的には、ステアロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアロキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

(iii) ジアルキルジメチルアンモニウム塩としては、好ましくは炭素数 12 以上 22 以下、より好ましくは炭素数 16 以上 20 以下のアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩が挙げられ、具体的には、ジセチルジメチルアンモニウムクロリド（ジセチルジモニウムクロリド）、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド（ジステアリルジモニウムクロリド）、ジパルミトイルエチルジメチルアンモニウムクロリド（ジパルミトイルエチルジモニウムクロリド）等が挙げられる。

(iv) アルキルアミドアルキルトリメチルアンモニウム塩としては、好ましくは炭素数 11 以上 21 以下、より好ましくは炭素数 13 以上 19 以下のアルキル基を有するアルキルアミドアルキルトリメチルアンモニウム塩が挙げられ、具体的にはパルミタミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド（パルミタミドプロピルトリモニウムクロリド）等が挙げられる。

[0093] (v) アルキルジメチルアミン、(vi) アルコキシアルキルジメチルアミン、及び (vii) アルキルアミドアルキルジメチルアミンは、酸と反応して第 3 級アミン塩となり、カチオン性界面活性剤となる。

(v) アルキルジメチルアミン及びその塩、(vi) アルコキシアルキルジメチルアミン及びその塩におけるアルキル基は、好ましくは炭素数 12 以上 22 以下、より好ましくは炭素数 16 以上 20 以下のアルキル基である。

(vii) アルキルアミドアルキルジメチルアミン及びその塩におけるアルキル基は、好ましくは炭素数 11 以上 21 以下、より好ましくは炭素数 15 以上 19 以下のアルキル基である。

(viii) モノアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩としては、好ましくは炭素数 8 以上 18 以下のアルキル基を有するモノアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩が挙げられ、具体的にはベンザルコニウムクロリド等が挙げられる。

[0094] (v) ~ (vii) のアミンは予め酸と反応させて塩として皮膚外用剤に配合してもよく、また、そのままアミンとして皮膚外用剤に配合し、更に皮膚外用剤に酸を配合することにより該組成物中で塩を形成させてもよい。従って

、ここでは、上記アミン及びその塩をカチオン性界面活性剤と定義する。また、その含有量又は配合量は、上記アミンの質量で換算する。

(v) ~ (vii) のアミンの塩としては、有機酸又は無機酸による塩が挙げられる。有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸；ポリグルタミン酸等のポリカルボン酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸等が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。これらの中では、有機酸が好ましく、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及び酸性アミノ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。ジカルボン酸としてはマレイン酸及びコハク酸からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。ヒドロキシカルボン酸としてはグリコール酸、乳酸及びリンゴ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。酸性アミノ酸としてはグルタミン酸がより好ましい。

[0095] (v) アルキルジメチルアミン及びその塩としては、N, N-ジメチルベヘニルアミン、N, N-ジメチルステアリルアミン及びそれらの有機酸塩が挙げられ、N, N-ジメチルベヘニルアミンの乳酸塩、N, N-ジメチルステアリルアミンのグリコール酸塩等が好ましい。

(vi) アルコキシアルキルジメチルアミン及びその塩としては、N, N-ジメチルー3-ヘキサデシルオキシプロピルアミン、N, N-ジメチルー3-オクタデシルオキシプロピルアミン及びそれらの有機酸塩が挙げられ、N, N-ジメチルー3-ヘキサデシルオキシプロピルアミン又はその塩、N, N-ジメチルー3-オクタデシルオキシプロピルアミン〔ステアロキシプロピルジメチルアミン〕又はその塩、N, N-ジメチルー3-オクタデシルオキシプロピルアミン又はその塩が好ましい。

[0096] (vii) アルキルアミドアルキルジメチルアミン及びその塩としては、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ドコサナミド、N-[3-(ジメチル

アミノ) プロピル] ステアラミド及びそれらの有機酸塩が挙げられ、N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] ドコサナミドの乳酸塩、N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] ステアラミドのグリコール酸塩が好ましい。

[0097] これらの中でも、成分 (B 2) は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは炭素数 8 以上 22 以下のアルキル基を有するカチオン性界面活性剤であり、より好ましくは (i) アルキルトリメチルアンモニウム塩、(ii) アルコキシアルキルトリメチルアンモニウム塩、(iii) ジアルキルジメチルアンモニウム塩、(iv) アルキルジメチルアミン及びその塩、(v) アルコキシアルキルジメチルアミン及びその塩、並びに、(vi) アルキルアミドアルキルジメチルアミン及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、更に好ましくは (i) アルキルトリメチルアンモニウム塩、及び (iii) ジアルキルジメチルアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、より更に好ましくは (iii) ジアルキルジメチルアンモニウム塩であり、より更に好ましくは炭素数 12 以上 22 以下のアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩であり、より更に好ましくは炭素数 16 以上 20 以下のアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩である。

[0098] 本発明の皮膚外用剤中の成分 (B) の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.02 質量%以上、更に好ましくは 0.03 質量%以上であり、そして、好ましくは 1 質量%以下、より好ましくは 0.7 質量%以下、更に好ましくは 0.5 質量%以下、より更に好ましくは 0.3 質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分 (B) の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは 0.01 ~ 1 質量%、より好ましくは 0.02 ~ 0.7 質量%、更に好ましくは 0.02 ~ 0.5 質量%、より更に好ましくは 0.02 ~ 0.3 質量%、より更に好ましくは 0.03 ~ 0.3 質量%である。

本発明の皮膚外用剤中の成分 (A) の含有量に対する成分 (B) の含有量

の質量比〔成分（B）／成分（A）〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下、より更に好ましくは0.05以下である。より具体的には、質量比〔成分（B）／成分（A）〕は、好ましくは0.003～0.30、より好ましくは0.005～0.20、更に好ましくは0.005～0.10、より更に好ましくは0.005～0.05、より更に好ましくは0.007～0.05である。

[0099] 本発明の皮膚外用剤中の成分（B1）の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上であり、そして、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.3質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分（B1）の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01～1質量%、より好ましくは0.02～0.7質量%、更に好ましくは0.02～0.5質量%、より更に好ましくは0.02～0.3質量%、より更に好ましくは0.03～0.3質量%である。

本発明の皮膚外用剤中の成分（A）の含有量に対する成分（B1）の含有量の質量比〔成分（B1）／成分（A）〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下、より更に好ましくは0.05以下である。より具体的には、質量比〔成分（B1）／成分（A）〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003～0.30、より好ましくは0.005～0.20、更に好ましくは0.005～0.10、より更に好ましくは

0.005～0.05、より更に好ましくは0.007～0.05である。

[0100] 本発明の皮膚外用剤中の成分（B2）の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上、より更に好ましくは0.04質量%以上、より更に好ましくは0.05質量%以上、より更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分（B2）の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01～1質量%、より好ましくは0.02～1質量%、更に好ましくは0.03～1質量%、より更に好ましくは0.04～1質量%、より更に好ましくは0.05～1質量%、より更に好ましくは0.05～0.7質量%、より更に好ましくは0.1～0.5質量%である。

本発明の皮膚外用剤中の成分（A）の含有量に対する成分（B2）の含有量の質量比〔成分（B2）／成分（A）〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.03以上、より更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.15以下、より更に好ましくは0.10以下である。より具体的には、質量比〔成分（B2）／成分（A）〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005～0.30、より好ましくは0.01～0.30、更に好ましくは0.01～0.20、より更に好ましくは0.03～0.20、より更に好ましくは0.05～0.15、より更に好ましくは0.05～0.10である。

[0101] <成分（C）>

本発明の皮膚外用剤は、成分（C）：油性成分を含有する。

本発明において「油性成分」とは、水への溶解度が1w/w%以下である成分を意味する。成分（C）としては、紫外線吸収剤、油剤、乳化剤、分散

剤等が挙げられる。

[0102] 〔紫外線吸収剤〕

成分（C）は、紫外線防御効果を向上させる観点から、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤は、好ましくは液体状の有機紫外線吸収剤、及び固体状の有機紫外線吸収剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

本明細書において、「液体状」とは、1気圧下、25℃の環境下において、流動性を有している状態をいい、すなわち、融点以上の温度条件の下にある状態（融点を有さない非晶性物質においては溶融点以上の温度条件の下にある状態）をいう。また、「固体状」とは、1気圧下、25℃の環境下において、流動性を有していない状態をいい、すなわち、融点未満の温度条件の下にある状態（融点を有さない非晶性物質においては溶融点未満の温度条件の下にある状態）をいう。

紫外線吸収剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて含有させることができる。

[0103] 液体状の有機紫外線吸収剤としては、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル（メトキシケイ皮酸エチルヘキシル）、パラメトキシケイ皮酸2-エトキシエチル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル・ジイソプロピルケイ皮酸エステル混合物、トリメトキシケイ皮酸メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルイソペンチルのケイ皮酸系紫外線吸収剤；パラジメチルアミノ安息香酸アミル、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のパラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤；サリチル酸エチレングリコール、サリチル酸エチルヘキシル、サリチル酸ブチルオクチル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸ホモメンチル（ホモサレート）等のサリチル酸系紫外線吸収剤；オクトクリレン；エチルヘキシルメトキシクリレン；ジメチコジエチルベンザルマロネート等が挙げられる。

固体状の有機紫外線吸収剤としては、2-（4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル）安息香酸ヘキシルエステル（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)、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(ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン)、2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン(エチルヘキシルトリアゾン)、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(tert-ブチルメトキシジベンゾイルメタン)、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0104] 紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、「UVINUL MC80」(パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル)、「UVINUL A PLUS GRANULAR」(2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸ヘキシルエステル)、「TINOSORB S」(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)、「UVINUL T-150」(2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]-1,3,5-トリアジン)(以上、BASF社製)；「ソフトシェードDH」(ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリジンプロピオン酸2-エチルヘキシル)(味の素株式会社製)；「PARSOL 1789」(4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン)、PARSOL SLX(ポリシリコーン-15(ジメチコジエチルベンザルマロネート)) (以上、DSM社製)が挙げられる。

[0105] 本発明の皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量は、紫外線防御効果を向上させる観点から、好ましくは3~30質量%、より好ましくは5~25質量%、更に好ましくは5

～20質量%、より更に好ましくは10～15質量%である。

[0106] 〔液体状の油剤〕

成分（C）は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、紫外線吸収剤以外の他の油性成分を含んでもよい。また、肌へのエモリエント効果を付与する観点からは、成分（C）は、紫外線吸収剤以外の他の油性成分を含むことが好ましい。他の油性成分としては、1気圧下、25℃の環境下において液体状の油剤が挙げられる。

液体状の油剤としては、通常の化粧品に用いられる油剤が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、エステル油、炭化水素油、シリコン油、高級アルコール、及び高級脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。液体状の油剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせることで含有させることができる。

[0107] エステル油としては、合成エステル油、天然油脂が挙げられる。

エステル油としては、例えば、炭素数2以上26以下の1価カルボン酸と炭素数1以上30以下の1価アルコールとのエステル、炭素数2以上26以下の1価カルボン酸と炭素数2以上10以下の多価アルコールとのエステル、炭素数2以上18以下の多価カルボン酸と炭素数1以上30以下の1価アルコールとのエステルが挙げられる。

これらの中でも、エステル油は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは、炭素数4以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上24以下のアルコールとのモノエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上10以下のジアルコールとのジエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とグリセリンとのトリエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル、炭素数2以上18以下のジカルボン酸と炭素数2以上18以下の分岐鎖のアルコールとのジエステル、及び安息香酸アルキルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

[0108] 炭素数4以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上24以下のアルコールとのモノエステルとしては、ネオペンタン酸イソデシル、イソノナン酸イソノニ

ル、イソノナン酸イソトリデシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸エチルヘキシル、及びパルミチン酸2-ヘキシルデシルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

炭素数6以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上10以下のジアルコールとのジエステルとしては、ジカプリン酸ジエチレングリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

炭素数6以上18以下の脂肪酸とグリセリンとのトリエステルとしては、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル、及び天然油脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

天然油脂としては、ヒマシ油、ミンク油、アボカド油、オリーブ油、ヒマワリ油、ツバキ油、キョウニン油、アーモンド油、コムギ胚芽油、ブドウ種子油、ババス油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ユチャ油、メドウフォーム油が挙げられる。

炭素数6以上18以下の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステルとしては、ペンタイソステアリン酸ジペンタエリスリチル、テトライソステアリン酸ジペンタエリスリチル、及びトリポリヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

炭素数2以上18以下のジカルボン酸と炭素数2以上18以下の分岐鎖のアルコールとのジエステルとしては、リンゴ酸ジイソステアリル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、及びセバシン酸ジイソプロピルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

また、安息香酸アルキルとしては、安息香酸アルキル（C12～C15）（例えば、フィンソルブTN；Innospec Active Chemicals LLC製）等が挙げられる。

[0109] 炭化水素油の具体例としては、イソヘキサデカン、流動パラフィン、水添ポリイソブテン（流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン）、シクロパラフィン、流動オゾケライト、スクワレン、スクワラン、プリスタン、 α -オレフィンオリゴマー、ポリブテン等が挙げられる。

[0110] シリコーン油は、好ましくはジメチルシリコーン（ジメチルポリシロキサン、ジメチコン）及び変性シリコーンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはジメチルポリシロキサン及びフェニル変性シリコーンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは25℃における動粘度が5,000 mm²/s以下のジメチルポリシロキサン及びフェニル変性シリコーンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

フェニル変性シリコーンとしては、フェニルトリメチコン、ジフェニルジメチコン、ジフェニルシロキシフェニルトリメチコン、フェニルメチコン等が挙げられる。

シリコーン油の25℃における動粘度は、ASTM D 445-46T又はJIS Z 8803に準じて、ウベローデ粘度計により測定することができる。

シリコーン油の市販品としては、信越化学工業（株）製の「KF-96A-6cs」（ジメチルポリシロキサン）、「KF-96A-10cs」（ジメチルポリシロキサン）、「KF-96A-20cs」（ジメチルポリシロキサン）、「KF-96A-100cs」（ジメチルポリシロキサン）；ダウ・ケミカル日本（株）製の「DOWSIL 556 COSMETIC GRADE FLUID」（フェニルトリメチコン）、ダウ・ケミカル日本（株）等が挙げられる。

[0111] 高級アルコールとしては、炭素数12以上24以下の高級アルコールが挙げられる。高級アルコールの具体例としては、2-オクチルドデカノール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、炭素数12以上22以下の脂肪酸が挙げられる。高級脂肪酸の具体例としては、オレイン酸、イソステアリン酸、リノール酸、

リノレン酸等が挙げられる。

[0112] 液体状の油剤は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくはエステル油、シリコン油、及び炭化水素油からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、より好ましくはエステル油及び炭化水素油からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはエステル油を含み、より更に好ましくは、炭素数4以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上24以下のアルコールとのモノエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上10以下のジアルコールとのジエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とグリセリンとのトリエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル、炭素数2以上18以下のジカルボン酸と炭素数2以上18以下の分岐鎖のアルコールとのジエステル、及び安息香酸アルキル(C12~15)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

[0113] 本発明の皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは1~30質量%、より好ましくは1~25質量%、更に好ましくは2~25質量%、より更に好ましくは2~20質量%、より更に好ましくは3~10質量%である。

[0114] 液体状の油剤がエステル油及び炭化水素油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油及び炭化水素油の合計含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、そして、上限は100質量%である。より具体的には、液体状の油剤中のエステル油及び炭化水

素油の合計含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは60～100質量%、より好ましくは70～100質量%、更に好ましくは80～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%、より更に好ましくは95～100質量%である。

[0115] 液体状の油剤がエステル油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、そして、上限は100質量%である。より具体的には、液体状の油剤中のエステル油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは40～100質量%、より好ましくは50～100質量%、更に好ましくは60～100質量%、より更に好ましくは70～100質量%、より更に好ましくは80～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%、より更に好ましくは95～100質量%である。

[0116] 液体状の油剤中のシリコン油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは12質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0質量%である。より具体的には、液体状の油剤中のシリコン油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～17質量%、更に好ましくは0～15質量%、より更に好ましくは0～12質量%、より更に好ましくは0～10質量%、より更に好ましくは0～5質量%、より更に好ましくは0～3質量%、より更に好ましくは0～1質量%、より更に好ましくは0質量%である。

[0117] また、本発明において、乳化安定性の観点から、他の油性成分として1気圧下、25℃の環境下において固体状の油剤を含んでもよい。

固体状の油剤としては、モノステアリン酸グリセリル、モノミリスチン酸グリセリル等の固体状のエステル油；アルキル変性シリコーン等の固体状のシリコーン油；ワセリン等の固体状の炭化水素油；セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の固体状の高級アルコール；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ラノリン脂肪酸等の固体状の高級脂肪酸などが挙げられる。

[0118] 本発明の皮膚外用剤中の固体状の油剤の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0119] 本発明の皮膚外用剤中の成分(C)の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分(C)の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～30質量%、更に好ましくは10～25質量%、より更に好ましくは15～20質量%である。

[0120] 成分(C)は、好ましくは紫外線吸収剤及びエステル油からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。この場合、本発明の皮膚外用剤中の紫外線吸収剤及びエステル油の合計含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量

%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の紫外線吸収剤及びエステル油の合計含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～25質量%、更に好ましくは15～20質量%である。

[0121] 成分(C)中のシリコン油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0質量%である。より具体的には、成分(C)中のシリコン油の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～7質量%、更に好ましくは0～5質量%、より更に好ましくは0～3質量%、より更に好ましくは0～1質量%、より更に好ましくは0質量%である。

[0122] <成分(D)>

本発明の皮膚外用剤は、成分(D)：水性成分を含有する。

本発明において「水性成分」とは、水への溶解度が1w/w%超である成分を意味する。成分(D)としては、水、水と任意に混和する有機溶媒（以下、「水溶性有機溶媒」ともいう）が挙げられる。

成分(D)は、水及び水溶性有機溶媒のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

水溶性有機溶媒としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等の炭素数1以上3以下の飽和1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量650未満）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（平均分子量650未満）、イソプレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコールが挙げられる。水溶性有機溶媒は、1種を単独で又

は2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中でも、水溶性有機溶媒は、好ましくは炭素数1以上3以下の飽和1価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、及びグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはエタノール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、及びグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0123] 本発明の皮膚外用剤中の成分(D)の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは53質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは57質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは73質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分(D)の含有量は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは53～80質量%、より好ましくは55～75質量%、更に好ましくは57～73質量%である。

[0124] <成分(E)>

本発明の皮膚外用剤は、良好な乳化安定性を得る観点から、好ましくはさらに(E):増粘剤(以下、「成分(E)」ともいう)を含有する。

成分(E)としては、好ましくは増粘作用を有する水溶性高分子であり、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(B1)以外の、天然高分子、半合成高分子、合成高分子のいずれも用いることができる。成分(E)は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0125] 天然高分子としては、例えば、キサンタンガム、カラギーナン、アルギン酸が挙げられる。中でも、良好な乳化安定性を得る観点から、キサンタンガムが好ましい。

半合成高分子としては、例えば、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の変性多糖類が挙げられる。

[0126] 合成高分子としては、例えば、（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマー；ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルピロリドンが挙げられる。中でも、良好な乳化安定性を得る観点から、（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーが好ましい。

（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーとしては、架橋ポリアクリル酸（カルボマー、カルボキシビニルポリマー）、ポリアクリル酸、（アクリル酸／メタクリル酸アルキル）共重合体、ポリアクリルアミド、ポリアクリロイルジメチルタウリン酸、アクリルアミド及びアクリロイルジメチルタウリン酸（以下、「AMP S」ともいう）からなる群から選ばれる少なくとも１種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含む共重合体、並びにこれらの塩が挙げられる。

[0127] アクリルアミド及びAMP Sからなる群から選ばれる少なくとも１種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含む共重合体としては、（アクリル酸／アクリルアミド）共重合体、（アクリル酸／AMP S）共重合体、（アクリルアミド／AMP S）共重合体、（アクリル酸／アクリルアミド／AMP S）共重合体、（アクリル酸／AMP S／ジメチルアクリルアミド）共重合体、（アクリル酸ヒドロキシエチル／AMP S）共重合体、（AMP S／ビニルピロリドン）共重合体、（AMP S／ビニルホルムアミド）共重合体、（AMP S／メタクリル酸のポリオキシエチレンアルキルエステル（エチレンオキシドの平均付加モル数：１０～３０））共重合体、及びこれらの塩が挙げられる。

[0128] 前記共重合体及びこれらの塩のより具体的な例として、（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー（INCI名：Hydroxyethyl Acrylate/Sodium Acryloyldimethyl Taurate Copolymer）、（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー（INCI名：Sodium Acrylate/Sodium Acryloyldimethyl Taurate Copolymer）、（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリン／ジメチルアクリルアミド）クロスポリマー（INCI名：Sodium Acrylate/Acryloyldimethyltaurate/Dimethylacrylamide Crosspolymer）、（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ビニルピロリドン）コポリマー（INCI名：Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer）、（アクリル酸／アクリルアミド／アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー（INCI名：Polyacrylate-13）、（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ジメチルアクリルアミド／メタクリル酸ラウリル／メタクリル酸ラウレスー4）クロスポリマー（INCI名：Polyacrylate Crosspolymer-6）、（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ベヘネスー25）クロスポリマー（INCI名：Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Beheneth-25 Methacrylate Crosspolymer）、（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ステアレスー25）クロスポリマー（INCI名：Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Steareth-25 Methacrylate Crosspolymer）等が挙げられる。

[0129] これらの中でも、成分（E）は、良好な乳化安定性を得る観点から、好ましくは天然高分子、半合成高分子及び合成高分子からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはキサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース、及び（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはキサンタンガム、及び（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーを含み、より更に好ましくはキサンタンガム、並びにアクリルアミド

及びAMP Sからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含むビニル系ポリマー及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはキサンタンガム、ポリアクリルアミド、ポリアクリロイルジメチルタウリン酸、アクリルアミド及びAMP Sからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含む共重合体、並びにこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。

[0130] ヒドロキシエチルセルロースの市販品としては、「HECダイセル SE 400」、「HEC SE 550」、「HEC SE 600」、「HEC SE 850」、「HECダイセル SE 900」（以上、ダイセルミライズ（株））等が挙げられる。

カルボマーの市販品としては、「カーボポール910」、「カーボポール934」、「カーボポール940」、「カーボポール941」、「カーボポール980」、「カーボポール981」（以上、Lubrizol Advanced Materials社製）等が挙げられる。

（アクリル酸／メタクリル酸アルキル）共重合体の市販品としては、「カーボポール1382」、「カーボポールETD2020」、「PEMULEN TR-1」、「PEMULEN TR-2」（以上、Lubrizol Advanced Materials社製）等が挙げられる。

[0131] （メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーを含む市販品としては、「SEPIGEL 501」（ポリアクリルアミド、ポリソルベート85、ミネラルオイル、イソパラフィン）、「SEPIGEL 305」（ポリアクリルアミド、水添ポリイソブテン（または（C13, 14）イソパラフィン）、ラウレスー7、水）、「SIMULGEL EG」（（アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー、イソヘキサデカン、ポリソルベート80）、「SEPIMAX ZEN」（ポリアクリレートクロスポリマー-6（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ジメチルアクリルアミド／メ

タクリル酸ラウリル／メタクリル酸ラウレスー4) クロスポリマー)、 「SEPINOV EMT 10」 ((アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、イソステアリン酸ソルビタン、ポリソルベート60)、 「SIMULGEL NS」 ((アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、スクワラン、ポリソルベート60、水)、 「SIMULGEL FL」 ((アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、イソヘキサデカン、ポリソルベート60、水)、 「SEPIPLUS S」 ((アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、ポリイソブテン、PEG-7トリメチロールプロパンヤシ油アルキルエーテル、水)、 「SEPIPLUS 400」 ((アクリル酸／アクリルアミド／アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、ポリイソブテン、ポリソルベート20、水)、 「SEPI LIFE NUDE」 ((アクリル酸Na／アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー、水、(C15-19) アルカン、ラウリン酸ポリグリセリルー6、ポリグリセリンー6、オレイン酸ソルビタン、イソステアリン酸ソルビタン) (以上、SEPPIC社製) ; 「Aristoflex AVC」 ((アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ビニルピロリドン) コポリマー)、 「Aristoflex HMB」 ((アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ベヘネスー25) クロスポリマー)、 「Aristoflex HMS」 ((アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／メタクリル酸ステアレスー25) クロスポリマー) (以上、クラリアント社製) ; 「VOLAREST FL」 ((アクリレーツ／メタクリル酸ベヘネスー25) コポリマー、水、ラウレス硫酸Na) (クローダ社製) が挙げられる。

[0132] 本発明の皮膚外用剤中の成分(E)の含有量は、良好な乳化安定性を得る観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上、更に好ましくは0.13質量%以上であり、そして、好ましくは3質

量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下である。より具体的には、本発明の皮膚外用剤中の成分(E)の含有量は、良好な乳化安定性を得る観点から、好ましくは0.05~3質量%、より好ましくは0.10~2質量%、更に好ましくは0.13~1.5質量%である。

[0133] 本発明の皮膚外用剤中の成分(A)の含有量に対する成分(E)の含有量の質量比〔成分(E)/成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.03以上、更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.5以下である。より具体的には、質量比〔成分(B)/成分(A)〕は、好ましくは0.01~1.5、より好ましくは0.03~1.3、更に好ましくは0.03~0.7、より更に好ましくは0.03~0.5、より更に好ましくは0.05~0.5である。

[0134] 本発明の皮膚外用剤は、成分(A)~成分(E)の他、皮膚外用剤の用途において用いられる任意成分を、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜含有してもよい。当該任意成分としては、成分(A)~成分(E)以外の、紫外線散乱剤、界面活性剤、中和剤、pH調整剤、殺菌剤、抗炎症剤、防腐剤、着色剤、キレート剤、美白剤、制汗剤、酸化防止剤、香料等が挙げられる。

[0135] 本発明の皮膚外用剤は、紫外線を散乱させ、紫外線防御効果を高める観点から、好ましくはさらに紫外線散乱剤を含有してもよい。

紫外線散乱剤は、好ましくは無機粒子であり、より好ましくは微粒子金属酸化物である。紫外線散乱剤は、1種を単独で又は2種以上を組みわせて用いることができる。

紫外線散乱剤として用いられる微粒子金属酸化物は、紫外線を散乱させ、紫外線防御効果を高める観点から、好ましくは微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化チタン、及び微粒子酸化セリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは微粒子酸化亜鉛及び微粒子酸化チタンからなる群から

選ばれる少なくとも1種である。また、これらの微粒子金属酸化物は2価以上の金属を含有させることができ、鉄、ジルコニウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、イットリウム等の金属又はその酸化物を、単独又は2種以上を適宜組み合わせる含有させることができる。

[0136] 微粒子金属酸化物の形状は、例えば、球状、薄片状、棒状、紡錘状、針状、不定形状が挙げられる。

微粒子金属酸化物の平均一次粒子径は、紫外線防御効果を高める観点から、好ましくは100nm未満、より好ましくは90nm以下、更に好ましくは70nm以下、より更に好ましくは50nm以下であり、そして、好ましくは1nm以上、より好ましくは3nm以上、更に好ましくは5nm以上である。

微粒子金属酸化物の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) による観察画像から求めることができる。具体的にはTEMにより観察倍率50,000倍の条件にて観察し、観察画像中の300個の一次粒子の最大短径を測定し、その数平均値を算出することにより求められる。ここで、最大短径とは、微粒子金属酸化物が薄片状以外の形状を有する場合には、長径と直交する短径のうち、最大長を有する短径を意味する。また、微粒子金属酸化物が薄片状の形状を有する場合には、上記と同様の条件で観察される観察画像中の300個の一次粒子の厚さを測定し、その数平均値を算出することにより求められる。

[0137] 微粒子金属酸化物は、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、好ましくは疎水化処理された微粒子金属酸化物である。本発明において「疎水化処理された微粒子金属酸化物」とは、その表面が疎水化処理されてなる微粒子金属酸化物をいう。

紫外線散乱剤の疎水化処理としては、シリコーン処理；アルキルアルコキシシラン処理；脂肪酸処理；パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルコール等によるフッ素含有化合物処理；N-アシルグルタミン酸等によるアミノ酸処理；レシチン処理；金属石鹸処理；アルキルリン酸エス

テル処理；N-アシルアミノ酸金属塩（ラウロイルアスパラギン酸ナトリウム）と塩化亜鉛とアルコキシチタニウムアルキレート（トリイソステアリン酸イソプロピルチタン）とによるAS1処理などが挙げられる。

これらの疎水化処理は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。

これらの中でも、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、疎水化処理は、好ましくはシリコーン処理、アルキルアルコキシシラン処理、及び脂肪酸処理からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0138] シリコーン処理に用いられる表面処理剤としては、例えば、メチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ジメチルシロキサン／メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン／メチル（ポリオキシプロピレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチル（ポリオキシプロピレン）シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルセチルオキシシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン／メチルステアロキシシロキサン共重合体、（アクリル酸アルキル／ジメチコン）共重合体等の各種シリコーン油が挙げられる。シリコーン処理に用いられる表面処理剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、シリコーン処理に用いられる表面処理剤は、好ましくはメチルハイドロジェンポリシロキサン及びジメチルポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0139] アルキルアルコキシシラン処理に用いる表面処理剤は、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、好ましくは炭素数6以上20以下の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するものであり、より好

ましくはオクチルトリエトキシシラン及びオクチルトリメトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

脂肪酸処理に用いる表面処理剤としては、炭素数12以上22以下の直鎖又は分岐鎖の高級脂肪酸等が挙げられる。これらの中でも、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、脂肪酸処理に用いる表面処理剤は、好ましくは炭素数14以上22以下の直鎖又は分岐鎖の高級脂肪酸であり、より好ましくは炭素数16以上20以下の直鎖又は分岐鎖の高級脂肪酸であり、更に好ましくはステアリン酸及びイソステアリン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0140] 疎水化処理された微粒子金属酸化物における疎水化処理の処理量は、皮膚外用剤中での分散性を高めて、紫外線防御効果を向上させる観点から、該疎水化処理された微粒子金属酸化物中、好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

なお、本発明において、微粒子金属酸化物が疎水化処理されてなるものである場合、微粒子金属酸化物の質量及び平均一次粒子径は、表面処理剤を含めた質量及び平均一次粒子径を意味する。

[0141] 疎水化処理された微粒子酸化亜鉛の市販品としては、FINE Xシリーズ（堺化学工業株式会社製）、MZシリーズ、MZYシリーズ（以上、ティカ株式会社製）等が挙げられる。

疎水化処理された微粒子酸化チタンの市販品としては、STRシリーズ（堺化学工業株式会社製）、TTO-55シリーズ、TTO-51シリーズ（以上、石原産業株式会社製）、MTシリーズ、MTYシリーズ（以上、ティカ株式会社製）等が挙げられる。

[0142] 本発明の皮膚外用剤中の紫外線散乱剤の含有量は、紫外線防御効果を高める観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ま

しくは17質量%以下である。より具体的には、発明の皮膚外用剤中の紫外線散乱剤の含有量は、紫外線防御効果を高める観点から、好ましくは1～30質量%、より好ましくは5～25質量%、更に好ましくは5～20質量%、より更に好ましくは7～17質量%である。

[0143] 本発明の皮膚外用剤は、皮膚化粧料として用いることが好ましい。皮膚化粧料としては、化粧水、クリーム、乳液、美容液、サンタン、化粧下地化粧料、ファンデーション等が挙げられる。これらの中でも、紫外線吸収剤又は紫外線散乱剤を含有する場合には、紫外線防御効果に優れるため、日焼け止め用途として、日焼け止め化粧料（化粧水、クリーム、乳液、美容液等）、サンタン、化粧下地化粧料、ファンデーション等に適用することが好ましい。

本発明の皮膚外用剤の剤形としては、液体状、泡状、ペースト状、クリーム状、固体状等に適応が可能であり、さらにシート剤、スプレー剤、ムース剤としても適用できる。

本発明の皮膚外用剤を皮膚に塗布する方法としては、外用剤の使用形態又は目的に応じて、公知の方法により塗布することができる。ここで、「皮膚に塗布する」とは、皮膚表面に手等で外用剤を直接塗布することだけでなく、噴霧等により外用剤を皮膚表面に付着させることを含む。前記外用剤が、液体状、泡状、ペースト状、クリーム状、固体状のものは、通常そのまま塗布、噴霧等により施用することができる。

[0144] [水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法]

本発明の皮膚外用剤の製造方法は、特に限定されず、皮膚外用剤の剤形に応じて公知の方法を適宜用いることができる。例えば、成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（D）、並びに、必要に応じて成分（E）及び前述の任意成分を配合し、ホモミキサー等により均一に混合する工程を含む方法が挙げられる。

[0145] 本発明の皮膚外用剤の製造方法としては、水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、成分

(A) と成分 (B) とを水中で混合する工程 1 を含む方法が好ましい。該工程 1 により、成分 (A) の表面に成分 (B) を吸着させて、両親媒性のシリカ粒子を形成することができる。

本発明の皮膚外用剤の製造方法は、工程 1 により成分 (A) と成分 (B) とを水中で混合した混合物を得た後には、該混合物と水相成分及び油相成分とを混合及び乳化させる工程をさらに含む方法がより好ましく、下記の工程 I ～工程 IV を含む方法又は工程 I' ～工程 IV' を含む方法が更に好ましい。

工程 I：成分 (D) に成分 (A) を添加した後、成分 (D) で希釈した成分 (B) を添加して混合し、成分 (A) の表面に成分 (B) を吸着させて、成分 (A) と成分 (B) との混合物を得る工程

工程 II：成分 (D) 並びに必要なに応じて成分 (E) 及び前述の水溶性の任意成分を混合し、水相成分を得る工程

工程 III：成分 (C) 及び必要なに応じて前述の油溶性の任意成分を混合し、油相成分を得る工程

工程 IV：工程 II で得られた水相成分に対し、工程 I で得られた成分 (A) と成分 (B) の混合物及び工程 III で得られた油相成分を添加し、混合及び乳化させて、皮膚外用剤を得る工程

工程 I'：成分 (D) に成分 (A) を添加した後、成分 (D) で希釈した成分 (B) を添加して混合し、成分 (A) の表面に成分 (B) を吸着させて、成分 (A) と成分 (B) との混合物を得る工程

工程 II'：工程 I' で得られた混合物に対し、成分 (D) 並びに必要なに応じて成分 (E) 及び前述の水溶性の任意成分を混合し、水相成分を得る工程

工程 III'：成分 (C) 及び必要なに応じて前述の油溶性の任意成分を混合し、油相成分を得る工程

工程 IV'：工程 II' で得られた水相成分に対し、工程 III' で得られた油相成分を添加し、混合及び乳化させて、皮膚外用剤を得る工程

[0146] 工程 I 及び工程 I' において用いられる成分 (D) は、両親媒性のシリカ

粒子を形成させて水中油型の安定な乳化系を迅速に形成し、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、それぞれ、少なくとも水を含むことが好ましい。

工程I、II、及びIVにおける混合、並びに工程I'、II'、及びIV'における混合は、それぞれ好ましくは15℃以上35℃以下の温度範囲で行うことが好ましい。

工程III及び工程III'における油相成分の混合は、好ましくは60℃以上90℃以下の温度範囲で加熱しながら攪拌して行うことが好ましい。

[0147] 本発明の皮膚外用剤の製造方法において、成分(A)の配合量に対する成分(B)の配合量の質量比〔成分(B)／成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下、より更に好ましくは0.05以下である。より具体的には、質量比〔成分(B)／成分(A)〕は、好ましくは0.003～0.30、より好ましくは0.005～0.20、更に好ましくは0.005～0.10、より更に好ましくは0.005～0.05、より更に好ましくは0.007～0.05である。

[0148] 本発明の皮膚外用剤の製造方法において、成分(A)の配合量に対する成分(B1)の配合量の質量比〔成分(B1)／成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下、より更に好ましくは0.05以下である。より具体的には、質量比〔成分(B1)／成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.003～0.30、より好ましくは0.005～0.20、更に好ましくは0.005～0.10、より更に好ましくは0.005～0.05、より更に好ましくは0.007～

0.05である。

[0149] 本発明の皮膚外用剤の製造方法において、成分(A)の配合量に対する成分(B2)の配合量の質量比〔成分(B2)／成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.03以上、より更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.15以下、より更に好ましくは0.10以下である。より具体的には、質量比〔成分(B2)／成分(A)〕は、調製直後の乳化状態及び乳化安定性を向上させる観点から、好ましくは0.005～0.30、より好ましくは0.01～0.30、更に好ましくは0.01～0.20、より更に好ましくは0.03～0.20、より更に好ましくは0.05～0.15、より更に好ましくは0.05～0.10である。

[0150] 上述の実施形態に関し、本発明はさらに以下の実施態様を開示する。

<1>

下記成分(A)、(B)、(C)、及び(D)を含有する、水中油型乳化皮膚外用剤。

(A)：平均粒子径が0.3 μ m以上3 μ m以下であるシリカ粒子

(B)：(B1)疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び(B2)アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種

(C)：油性成分

(D)：水性成分

<2>

成分(A)の平均粒子径が、好ましくは0.4 μ m以上、より好ましくは0.5 μ m以上、更に好ましくは0.6 μ m以上であり、そして、好ましくは2.9 μ m以下、より好ましくは2.8 μ m以下である、<1>に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<3>

成分（A）の平均粒子径が、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.9\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以上 $2.8\mu\text{m}$ 以下である、<1>に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<4>

成分（A）の吸油量が、好ましくは $5\text{mL}/100\text{g}$ 以上、より好ましくは $10\text{mL}/100\text{g}$ 以上、更に好ましくは $20\text{mL}/100\text{g}$ 以上であり、そして、好ましくは $700\text{mL}/100\text{g}$ 以下、より好ましくは $600\text{mL}/100\text{g}$ 以下、更に好ましくは $500\text{mL}/100\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $300\text{mL}/100\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $200\text{mL}/100\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $170\text{mL}/100\text{g}$ 以下、より更に好ましくは $150\text{mL}/100\text{g}$ 以下である、<1>～<3>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<5>

成分（A）のシリカ粒子が、親水性シリカ粒子（すなわち、表面未処理シリカ粒子）である、<1>～<4>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<6>

成分（A）が水相と油相の界面に配向してなる、<1>～<5>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<7>

成分（A）のシリカ粒子に成分（B）のカチオン性ポリマー又はカチオン性界面活性剤が吸着してなる、<1>～<6>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<8>

成分（B1）のカチオン性基が、第四級アンモニウム基である、<1>～<7>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 9 >

成分（B 1）が、ポリシロキサン部位、炭化水素基部位、及び炭素数 3 以上のアルキレンオキシ基部位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の疎水性部位を有するカチオン性ポリマーである、< 1 >～< 8 >のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 10 >

成分（B 1）が、カチオン性シリコーン、カチオン性ビニル系ポリマー、及びカチオン化セルロース誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、< 1 >～< 9 >のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 11 >

カチオン性シリコーンが、オルガノポリシロキサンの末端又は側鎖に少なくとも 1 つの第四級アンモニウム基を含有するシリコーンである、< 10 >に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 12 >

カチオン性ビニル系ポリマーが、炭化水素基及び炭素数 3 以上のアルキレンオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の疎水性部位を有するモノマー由来の構成単位とカチオン性基を有するモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーである、< 10 >又は< 11 >に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 13 >

カチオン化セルロース誘導体が、好ましくは疎水性カチオン化セルロースであり、より好ましくは、長鎖アルキル基を有する疎水性カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、及びプロピレンオキシ基部位を有する疎水性カチオン化ヒドロキシプロピルセルロースからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、< 10 >～< 12 >のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 14 >

成分（B 2）のアルキル基が、好ましくは脂肪族アルキル基及び芳香族アルキル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくは脂

肪族アルキル基である、＜1＞～＜13＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜15＞

成分（B2）のアルキル基の炭素数が、好ましくは7以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上、より更に好ましくは12以上、より更に好ましくは14以上であり、そして、好ましくは22以下である、＜1＞～＜14＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜16＞

成分（B2）が、好ましくは（i）アルキルトリメチルアンモニウム塩、（ii）アルコキシアルキルトリメチルアンモニウム塩、（iii）ジアルキルジメチルアンモニウム塩、（iv）アルキルアミドアルキルトリメチルアンモニウム塩、（v）アルキルジメチルアミン及びその塩、（vi）アルコキシアルキルジメチルアミン及びその塩、（vii）アルキルアミドアルキルジメチルアミン及びその塩、並びに、（viii）モノアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、（i）アルキルトリメチルアンモニウム塩、及び（iii）ジアルキルジメチルアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは（iii）ジアルキルジメチルアンモニウム塩であり、より更に好ましくは炭素数12以上22以下のアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩であり、より更に好ましくは炭素数16以上20以下のアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩である、＜1＞～＜15＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜17＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（A）の含有量が、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1質量%以上、より更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは13質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは4質量%以下である、＜

1>~<16>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<18>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分(A)の含有量が、好ましくは0.3~13質量%、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~10質量%、より更に好ましくは1~7質量%、より更に好ましくは1~5質量%、より更に好ましくは2~5質量%、より更に好ましくは2~4質量%である、<1>~<16>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<19>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分(B)の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上であり、そして、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.3質量%以下である、<1>~<18>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<20>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分(B)の含有量が、好ましくは0.01~1質量%、より好ましくは0.02~0.7質量%、更に好ましくは0.02~0.5質量%、より更に好ましくは0.02~0.3質量%、より更に好ましくは0.03~0.3質量%である、<1>~<18>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<21>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分(A)の含有量に対する成分(B)の含有量の質量比〔成分(B)/成分(A)〕が、好ましくは0.003以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.007以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下、より更に好ましくは0.05以下である、<1>~<20>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<22>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ａ）の含有量に対する成分（Ｂ）の含有量の質量比〔成分（Ｂ）／成分（Ａ）〕が、好ましくは０．００３～０．３０、より好ましくは０．００５～０．２０、更に好ましくは０．００５～０．１０、より更に好ましくは０．００５～０．０５、より更に好ましくは０．００７～０．０５である、＜１＞～＜２０＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 23 >

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ｂ１）の含有量が、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０２質量％以上、更に好ましくは０．０３質量％以上であり、そして、好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．７質量％以下、更に好ましくは０．５質量％以下、より更に好ましくは０．３質量％以下である、＜１＞～＜２２＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 24 >

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ｂ１）の含有量が、好ましくは０．０１～１質量％、より好ましくは０．０２～０．７質量％、更に好ましくは０．０２～０．５質量％、より更に好ましくは０．０２～０．３質量％、より更に好ましくは０．０３～０．３質量％である、＜１＞～＜２２＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 25 >

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ａ）の含有量に対する成分（Ｂ１）の含有量の質量比〔成分（Ｂ１）／成分（Ａ）〕が、好ましくは０．００３以上、より好ましくは０．００５以上、更に好ましくは０．００７以上であり、そして、好ましくは０．３０以下、より好ましくは０．２０以下、更に好ましくは０．１０以下、より更に好ましくは０．０５以下である。＜１＞～＜２４＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

< 26 >

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ａ）の含有量に対する成分（Ｂ１）の

含有量の質量比〔成分（B 1）／成分（A）〕が、好ましくは0.003～0.30、より好ましくは0.005～0.20、更に好ましくは0.005～0.10、より更に好ましくは0.005～0.05、より更に好ましくは0.007～0.05である、＜1＞～＜24＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜27＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（B 2）の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上、より更に好ましくは0.04質量%以上、より更に好ましくは0.05質量%以上、より更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である、＜1＞～＜26＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜28＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（B 2）の含有量が、好ましくは0.01～1質量%、より好ましくは0.02～1質量%、更に好ましくは0.03～1質量%、より更に好ましくは0.04～1質量%、より更に好ましくは0.05～1質量%、より更に好ましくは0.05～0.7質量%、より更に好ましくは0.1～0.5質量%である、＜1＞～＜26＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜29＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（A）の含有量に対する成分（B 2）の含有量の質量比〔成分（B 2）／成分（A）〕が、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.03以上、より更に好ましくは0.05以上であり、そして、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.15以下、より更に好ましくは0.10以下である、＜1＞～＜28＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<30>

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（A）の含有量に対する成分（B2）の含有量の質量比〔成分（B2）／成分（A）〕が、好ましくは0.005～0.30、より好ましくは0.01～0.30、更に好ましくは0.01～0.20、より更に好ましくは0.03～0.20、より更に好ましくは0.05～0.15、より更に好ましくは0.05～0.10である、<1>～<28>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<31>

成分（C）が、1気圧下、25℃の環境下において液体状の油剤を含む、<1>～<30>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<32>

液体状の油剤が、好ましくはエステル油、炭化水素油、シリコーン油、高級アルコール、及び高級脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、より好ましくはエステル油、シリコーン油、及び炭化水素油からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはエステル油及び炭化水素油からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、より更に好ましくはエステル油を含み、より更に好ましくは、炭素数4以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上24以下のアルコールとのモノエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸と炭素数2以上10以下のジアルコールとのジエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とグリセリンとのトリエステル、炭素数6以上18以下の脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステル、炭素数2以上18以下のジカルボン酸と炭素数2以上18以下の分岐鎖のアルコールとのジエステル、及び安息香酸アルキル（C12～15）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、<31>に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<33>

水中油型乳化皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更

に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である、
<31>又は<32>に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<34>

水中油型乳化皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量は、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1～25質量%、更に好ましくは2～25質量%、より更に好ましくは2～20質量%、より更に好ましくは3～10質量%である、<31>又は<32>に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<35>

液体状の油剤がエステル油及び炭化水素油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油及び炭化水素油の合計含有量が、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上である、<31>～<34>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<36>

液体状の油剤がエステル油及び炭化水素油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油及び炭化水素油の合計含有量が、好ましくは60～100質量%、より好ましくは70～100質量%、更に好ましくは80～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%、より更に好ましくは95～100質量%である、<31>～<34>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<37>

液体状の油剤がエステル油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油の含有量が、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上である、<31>～<36>のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

<38>

液体状の油剤がエステル油を含む場合、液体状の油剤中のエステル油の含有量が、好ましくは40～100質量%、より好ましくは50～100質量%、更に好ましくは60～100質量%、より更に好ましくは70～100質量%、より更に好ましくは80～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%、より更に好ましくは95～100質量%である、＜31＞～＜36＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜39＞

成分（C）が、1気圧下、25℃の環境下において固体状の油剤を含む、＜1＞～＜38＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜40＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の固体状の油剤の含有量が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である、＜39＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜41＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（C）の含有量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である、＜1＞～＜40＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜42＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（C）の含有量が、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～30質量%、更に好ましくは10～25質量%、より更に好ましくは15～20質量%である、＜1＞～＜40＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜43＞

成分（C）が、紫外線吸収剤及びエステル油からなる群から選ばれる少な

くとも１種を含む、＜１＞～＜４２＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜４４＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の紫外線吸収剤及びエステル油の合計含有量が、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１５質量％以上であり、そして、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２５質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である、＜４３＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜４５＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の紫外線吸収剤及びエステル油の合計含有量が、好ましくは５～３０質量％、より好ましくは１０～２５質量％、更に好ましくは１５～２０質量％である、＜４３＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜４６＞

成分（Ｄ）が、水及び水溶性有機溶媒のうち少なくとも１種を含む、＜１＞～＜４５＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜４７＞

水溶性有機溶媒が、好ましくは炭素数１以上３以下の飽和１価アルコール及び多価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、より好ましくは、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、及びグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、更に好ましくはエタノール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、及びグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも１種である、＜４６＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜４８＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（Ｄ）の含有量が、好ましくは５３質量％以上、より好ましくは５５質量％以上、更に好ましくは５７質量％以上で

あり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは73質量%以下である、＜1＞～＜47＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜49＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（D）の含有量が、好ましくは53～80質量%、より好ましくは55～75質量%、更に好ましくは57～73質量%である、＜1＞～＜47＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜50＞

さらに成分（E）：増粘剤を含有する、＜1＞～＜49＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜51＞

成分（E）が、好ましくは天然高分子、半合成高分子及び合成高分子からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはキサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース、及び（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはキサンタンガム、及び（メタ）アクリル酸由来の構成単位又は（メタ）アクリル酸誘導体由来の構成単位を含むビニル系ポリマーを含み、より更に好ましくはキサンタンガム、並びにアクリルアミド及びAMP Sからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含むビニル系ポリマー及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より更に好ましくはキサンタンガム、ポリアクリルアミド、ポリアクリロイルジメチルタウリン酸、アクリルアミド及びAMP Sからなる群から選ばれる少なくとも1種のアクリルアミド系モノマー由来の構成単位を含む共重合体、並びにこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、＜50＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜52＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（E）の含有量が、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上、更に好ましくは0.13質量%以上であり、そして、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下である、＜50＞又は＜51＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜53＞

水中油型乳化皮膚外用剤中の成分（E）の含有量が、好ましくは0.05～3質量%、より好ましくは0.10～2質量%、更に好ましくは0.13～1.5質量%である、＜50＞又は＜51＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。

＜54＞

成分（A）と成分（B）とを水中で混合する工程1を含む、＜1＞～＜53＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

＜55＞

工程1により成分（A）と成分（B）とを水中で混合した混合物を得た後に、該混合物と水相成分及び油相成分とを混合及び乳化させる工程をさらに含む、＜54＞に記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

＜56＞

工程Ⅰ～工程Ⅳを含む、＜1＞～＜55＞のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

工程Ⅰ：成分（D）に成分（A）を添加した後、成分（D）で希釈した成分（B）を添加して混合し、成分（A）と成分（B）との混合物を得る工程

工程Ⅱ：成分（D）並びに必要に応じて成分（E）増粘剤及び水溶性の任意成分を混合し、水相成分を得る工程

工程Ⅲ：成分（C）及び必要に応じて前述の溶性の任意成分を混合し、油相成分を得る工程

工程Ⅳ：工程Ⅱで得られた水相成分に対し、工程Ⅰで得られた成分（A）と成分（B）の混合物及び工程Ⅲで得られた油相成分を添加し、混合及び乳

化させて、皮膚外用剤を得る工程

< 5 7 >

工程 I' ~ 工程 IV' を含む、< 1 > ~ < 5 5 > のいずれかに記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

工程 I' : 成分 (D) に成分 (A) を添加した後、成分 (D) で希釈した成分 (B) を添加して混合し、成分 (A) と成分 (B) との混合物を得る工程

工程 II' : 工程 I' で得られた混合物に対し、成分 (D) 並びに必要なに応じて成分 (E) 増粘剤及び水溶性の任意成分を混合し、水相成分を得る工程

工程 III' : 成分 (C) 及び必要なに応じて油溶性の任意成分を混合し、油相成分を得る工程

工程 IV' : 工程 II' で得られた水相成分に対し、工程 III' で得られた油相成分を添加し、混合及び乳化させて、皮膚外用剤を得る工程

実施例

[0151] 以下の実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。

[0152] (成分 (A) の平均粒子径)

成分 (A) 0.1 g を精製水 10 g に添加した後、1 分間超音波分散を行い、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」((株)堀場製作所製)を用いて測定した体積平均粒子径 (D_{50}) を平均粒子径とした。

ただし、体積平均粒子径 (D_{50}) が 0.1 μm 未満である場合には、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) にて、観察倍率 50,000 ~ 100,000 倍程度の条件にて、観察画像中の約 300 個の粒子の一次粒子径の数平均値を算出し、平均粒子径とした。

[0153] (ポリ (N-アシルアルキレンイミン) の数平均分子量)

下記の測定条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) より求めた。

〔測定条件〕

カラム：GPC K-804L（商品名、昭和電工（株）製）を直列に2つ連結したもの

溶離液：1 mmol/L フェーミンDM20（商品名、花王（株）製）
／クロロホルム

流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折率検出器（RID）

サンプル濃度：5 mg/mL

サンプル注入量：100 μ L

標準物質：ポリスチレン

[0154] 製造例 1

2-エチル-2-オキサゾリン200g（1.98モル）と硫酸ジエチル12g（0.077モル）とを、脱水した酢酸エチル606gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）（数平均分子量は2,500）を得た。ここに、脱水した酢酸エチル606gに溶解した側鎖一級アミノプロピル変性ジメチルポリシロキサン（重量平均分子量26,000、アミン当量2,000）200gを加えて、窒素雰囲気下12時間加熱還流した後、溶媒をエバポレーターにて除去することでポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）／ジメチルポリシロキサン共重合体B1-1を淡黄色ゴム状半固体として得た。得られたポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）／ジメチルポリシロキサン共重合体B1-1における質量比〔セグメント（a）の含有量／〔セグメント（a）及びセグメント（b）の合計含有量〕〕は0.50、重量平均分子量（Mwt）は60,000（計算値）であった。

[0155] 製造例 2

2-エチル-2-オキサゾリン27.2g（0.27モル）と硫酸ジエチル6.2g（0.040モル）とを、脱水した酢酸エチル67.7gに溶解

し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）（数平均分子量は800）を得た。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ジメチルポリシロキサン（重量平均分子量50,000、アミン当量2,000）100gを加えて、ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）／ジメチルポリシロキサン共重合体B1-2を淡黄色ゴム状半固体として得た。得られたポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）／ジメチルポリシロキサン共重合体B1-2における質量比〔セグメント（a）の含有量／〔セグメント（a）及びセグメント（b）の合計含有量〕〕は0.75、重量平均分子量（Mwt）は70,000（計算値）であった。

[0156] 実施例1～20及び比較例1～15

表1～6に示した配合組成となるように、以下の方法により各皮膚外用剤を得た。

25℃程度の所定の温度にて、精製水に成分（A）を攪拌しながら添加した。その後、精製水又はエタノールで予備希釈した成分（B）を攪拌しながら添加して、成分（A）と成分（B）とを混合し、成分（A）の表面に成分（B）を吸着させて、成分（A）と成分（B）との混合物を得た（工程I）。

25℃程度の所定の温度にて、精製水に成分（E）及びその他の水性成分を攪拌しながら添加し、水相成分を調製した（工程II）。

80℃程度の所定の温度にて、成分（C）を均一に溶解させて、必要に応じて紫外線散乱剤として疎水化処理された微粒子金属酸化物を攪拌しながら添加し、油相成分を調製した（工程III）。

25℃程度の所定の温度にて、工程IIで得られた水相成分に対し、工程Iで得られた成分（A）と成分（B）の混合物及び工程IIIで得られた油相成分を添加し、混合及び乳化させて、各皮膚外用剤を得た（工程IV）。

なお、表1～6に示す各成分の配合組成（質量％）は、いずれもアクティブ量である。

実施例1で得られた皮膚外用剤の乳化状態を撮影した顕微鏡写真を図1、

及び実施例1で得られた皮膚外用剤を水で50倍希釈した希釈物の乳化状態を撮影した顕微鏡写真を図2に示す。

[0157] なお、表1～6中の各表記は以下のとおりである。

(成分(A))

GODDBALL E-2C: 鈴木油脂工業(株)製、表面未処理品、吸油量150mL/100g(公表値)、比表面積400m²/g(公表値)

SILICA MICRO BEAD P-500: 日揮触媒化成(株)製、表面未処理品、吸油量60mL/100g(公表値)、比表面積150m²/g(公表値)

COSMO55: 日揮触媒化成(株)製、表面未処理品、吸油量30mL/100g(公表値)

GODDBALL G-2C: 鈴木油脂工業(株)製、表面未処理品、吸油量: 20mL/100g、比表面積5m²/g(公表値)

(成分(A'))

FINEX-33W: 堺化学工業(株)製

TIPAQUE PFC407: 石原産業(株)製

AEROSIL 200: 日本アエロジル(株)製

SUNSPHARE NP-30: AGCエスアイテック(株)製

MP-100: テイカ(株)製

(成分(B1))

ABIL Quat 3272: エボニック社製

ABIL T Quat 60: エボニック社製

ABIL UV Quat 50: エボニック社製

PLASCIZE L-514: 互応化学工業(株)製

PLASCIZE L-450W: 互応化学工業(株)製

PPG-2ヒドロキシプロピルトリモニウムセルロース: カチオン化エチレンオキシ基置換度: 0.2、プロピレンオキシ基の置換度: 2.2、平均重合度: 800、一般式(4-6)におけるZ⁻: 塩化物イオン

(成分 (B2))

VARISOFT TA 100 : エボニック社製

(成分 (B'))

PLASCIZE L-440W : 互応化学工業 (株) 製

MERQUAT 100 : ルーブリゾール社製

MERQUAT 550 : ルーブリゾール社製

MERQUAT 295 : ルーブリゾール社製

MERQUAT PLUS 3331 : ルーブリゾール社製

MERQUAT 2001 : ルーブリゾール社製

GAFQUAT 755N : アシュランド社製

(成分 (C))

UVINUL MC80 : BASF社製

UVINUL A PLUS GRANULAR : BASF社製

UVINUL T-150 : BASF社製

TINOSORB S : BASF社製

EXCEPEAL IPP : 花王 (株) 製

PARLEAM 4 : 日油 (株) 製

SILICONE KF-96A-6CS : 信越化学工業 (株) 製

SALACOS HS-6C : 日清オイリオグループ (株) 製

SALACOS WO-6 : 日清オイリオグループ (株) 製

(成分 (D))

1,3-BUTYLENE GLYCOL-P : KHネオケム (株) 製

ETHANOL (95%) : 日本合成アルコール (株) 製

(成分 (E))

SIMULGEL EG : SEPPIC社製

SEPINOV EMT 10 : SEPPIC社製

KELDENT : DSP五協フード&ケミカル社製

(その他の成分)

F I N E X - 5 0 - O T S : 堺化学工業 (株) 製

F I N E X - 5 0 - L P T M : 堺化学工業 (株) 製

C L E W A T N : 長瀬産業 (株) 製

[0158] 得られた各皮膚外用剤を用いて、下記に示す (1) 乳化状態、(2) 乳化安定性を評価した。結果を表 1 ~ 6 に示す。

[0159] <評価>

(1) 乳化状態

実施例及び比較例の各皮膚外用剤を調製後 2 時間経過した後の乳化状態を光学顕微鏡で観察し、下記基準で評価した。

[評価基準]

4 : 乳化粒子が均一で、合一や凝集が認められなかった。

3 : 乳化粒子は概ね均一であるが、合一や凝集が僅かに認められた。

2 : 乳化粒子が均一でなく、合一や凝集が認められた。

1 : 乳化ができておらず、直ちに油相の分離が認められた。または、油中水型の乳化物が得られた。

(2) 乳化安定性

実施例及び比較例の各乳化皮膚外用剤 5 0 g をガラスビーカーに入れ、1 0 r p m の弱いプロペラ回転で 1 時間攪拌した。その後、乳化状態を目視にて下記基準で評価した。

実施例 1 及び比較例 1 の乳化安定性の評価における攪拌前後の乳化状態を示す顕微鏡写真をそれぞれ図 3 ~ 6 に示す。

[評価基準]

4 : 乳化状態に変化が認められなかった。

3 : 乳化粒子の合一が僅かに認められた。

2 : 乳化粒子の合一が認められた。

1 : 油相の分離や油染みが認められた。

[0160]

[表1]

表1

	成分		実施例			比較例		
	種類	原料名	1	2	3	1	2	
皮膚外用剤の配合組成（質量％）	(A)*1	多孔質シリカ粒子（2.8 μm）	GODDBALL E-2C	3.50	3.50			
		多孔質シリカ粒子（2.2 μm）	SILICA MICRO BEAD P-500			3.50		
	(A')*1	含水シリカ処理酸化亜鉛粒子（0.035 μm）	FINEX-33W				3.50	
		酸化チタン粒子（0.5 μm）	TIPAQUE PFC407					3.50
	(B1)	ポリ（N－プロピオニルエチレンイミン） /ジメチルポリシロキサン 共重合体B1-2	—	0.035				
		クオタニウム-80	ABIL Quat 3272			0.035		0.035
	(B2)	ジステアリルジモニウムクロリド	VARISOFT TA 100		0.300		0.050	
	(C)	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
		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	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		エチルヘキシルトリアゾン	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		ビスエチルヘキシルオキシフェノール メトキシフェニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		パルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
		イソヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
		オレイン酸ソルピタン	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		ポリヒドロキシステアリン酸	SALACOS HS-6C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	(D)	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
		エタノール	ETHANOL(95%)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	(E)	精製水	WATER	58.415	58.150	58.415	58.400	58.415
		（アクリル酸Na/ アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー	SIMULGEL EG	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
		キサンタンガム	KELDENT	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	その他	トリエトキシカプリリルシラン処理酸化亜鉛	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
		ポリソルベート80	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
		EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
皮膚外用剤中の質量比[成分(B)/成分(A)]			0.010	0.086	0.010	0.014	0.010	
皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量（質量％）			13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	
皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量（質量％）			5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	
評価	乳化状態		4	4	4	2	2	
	乳化安定性		4	4	4	1	1	

*1: 括弧内の数値は、成分(A)又は成分(A')の平均粒子径を示す。

[0161]

[表2]

表2	成分		実施例						比較例			
	種類	原料名	1	4	5	6	3	4	5	6		
(A)*1	多孔質シリカ粒子 (2.8 μm)	GODDBALL E-2C	3.50									
	非多孔質シリカ粒子 (0.6 μm)	COSMO55		3.50								
	非多孔質シリカ粒子 (1.5 μm)	GODDBALL G-2C			3.50							
	多孔質シリカ粒子 (2.2 μm)	SILICA MICRO BEAD P-500				3.50						
(A)*1	シリカ粒子 (0.012 μm)	AEROSIL 200					3.50	0.50				
	非多孔質シリカ粒子 (4.8 μm)	SUNSPHARE NP-30							3.50			
(B)1	酸化チタン粒子 (0.8 μm)	MP-100								3.50		
	ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ジメチルポリシロキサン 共重合体B1-2	—	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.010	0.035	0.035		
(C)	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00		
	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	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	エチルヘキシルトリアジン	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
	ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
	パルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
	イソヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27		
	オレイン酸ソルビタン	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		
(D)	ポリヒドロキシステアリン酸	SALACOS HS-6C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00		
	エタノール	ETHANOL(95%)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00		
(E)	精製水	WATER	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415	61.440	58.415	58.415		
	(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー	SIMULGEL EG	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45		
その他	キサンタンガム	KELDENT	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
	トリエトキシカプリルシラン処理酸化亜鉛	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
	ポリソルベート80	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09		
	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
皮膚外用剤中の質量比[成分(B)/成分(A)]			0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.020	0.010	0.010		
皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量(質量%)			13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00		
皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量(質量%)			5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27		
評価	乳化状態											
	乳化安定性											

*1:括弧内の数値は、成分(A)又は成分(A')の平均粒子径を示す。

[0162] [表3]

表3									
皮膚外用剤の配合組成（質量％）									
成分		実施例							
種類		1	7	6	8	9			
(A)*1	多孔質シリカ粒子（2.8 μm）	GODDBALL E-2C	3.50			2.50			
	多孔質シリカ粒子（2.2 μm）	SILICA MICRO BEAD P-500		10.00	3.50				
(B1)	ポリ（N－プロピオニルエチレンイミン）/ジメチルポリシロキサン共重合体B1-2	—	0.035	0.250	0.035	0.035	0.012		
(C)	メトキシケイ化酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00		
	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	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	エチルヘキシルトリアゾ	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
	ビスエチルヘキシルオキシフエノールメトキシフエニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
	パルミチン酸イソプロピル	EXGEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
(D)	インヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27		
	オレイン酸ソルビタン	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		
	ポリヒドロキシステアリン酸	SALACOS HS-6C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00		
	エタノール	ETHANOL(95%)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00		
(E)	精製水	WATER	58.415	51.700	58.415	59.415	61.438		
	（アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa）コポリマー	SIMULGEL EG	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45		
その他	キサンタンガム	KELDENT	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
	トリエトキシカプリルシラン処理酸化亜鉛	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
	ポリソルベート80	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09		
合計	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
評価	皮膚外用剤中の質量比〔成分(B)/成分(A)〕		0.010	0.025	0.010	0.014	0.024		
	皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量（質量％）		13.00	13.00	13.00	13.00	13.00		
	皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量（質量％）		5.27	5.27	5.27	5.27	5.27		
評価	乳化状態		4	4	4	4	4		
	乳化安定性		4	4	4	4	4		

*1: 括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

[0163]

[表4]

成分		実施例							
種類		原料名	6	10	11	12	13	14	15
(A) *1	多孔質シリカ粒子 (2.2 μm)	SILICA MICRO BEAD P-500	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
(B1)	ポリ(N-プロピオンイルエチレンイミン) /ジメチルポリシロキサン 共重合体B1-2	—	0.035						
	ポリクオタニウム-99	PLASCIZE L-514		0.035					
	ポリクオタニウム-48	PLASCIZE L-450W			0.035				
	PPG-2ヒドロキシプロピル トリモニウムセルローズ	—				0.035			
	シリコンクオタニウム-22	ABIL T Quat 60					0.035		
(B2)	ポリシリコン-19	ABIL UV Quat 50						0.035	
	ジステアリルジモニウムクロリド	VARISOFT TA 100							0.300
	ポリクオタニウム-49	PLASCIZE L-440W							
	ポリクオタニウム-6	MERQUAT 100							
	ポリクオタニウム-7	MERQUAT 550							
(B')	ポリクオタニウム-22	MERQUAT 295							
	ポリクオタニウム-39	MERQUAT PLUS 333I							
	ポリクオタニウム-47	MERQUAT 2001							
	ポリクオタニウム-11	GAFQUAT 755N							
	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
(C)	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	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	エチルヘキシルトリアジン	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	ビスエチルヘキシルオキシフェノール メトキシフェニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	パルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	イソヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	オレイン酸ソルビタン	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	ポリヒドロキシステアリン酸	SALACOS HS-6C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	エタノール	ETHANOL(95%)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	10.00
	精製水	WATER	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415	54.150
(E)	(アクリル酸Na/ アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー	SIMULGEL EG	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	キサンタンガム	KELDENT	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
その他	トリエトキシカプリリルシラン処理 酸化亜鉛	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	ポリソルベート80	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
皮膚外用剤中の質量比[成(B)/成分(A)]			0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.086
皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量(質量%)			13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量(質量%)			5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27
評価	乳化状態		4	4	4	4	4	4	4
	乳化安定性		4	4	3	3	4	4	4

*1: 括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

[0164]

[表5]

表5

成分			比較例						
種類		原料名	7	8	9	10	11	12	13
(A) *1	多孔質シリカ粒子(2.2μm)	SILICA MICRO BEAD P-500	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
(B1)	ポリ(Nープロピオニルエチレンイミン) /ジメチルポリシロキサン 共重合体B1-2	—							
	ポリクオタニウム-99	PLASCIZE L-514							
	ポリクオタニウム-48	PLASCIZE L-450W							
	PPG-2ヒドロキシプロピル トリモニウムセルロース	—							
	シリコーンクオタニウム-22	ABIL T Quat 60							
	ポリシリコーン-19	ABIL UV Quat 50							
(B2)	ジステアрилジモニウムクロリド	VARISOFT TA 100							
(B')	ポリクオタニウム-49	PLASCIZE L-440W	0.035						
	ポリクオタニウム-6	MERQUAT 100		0.035					
	ポリクオタニウム-7	MERQUAT 550			0.035				
	ポリクオタニウム-22	MERQUAT 295				0.035			
	ポリクオタニウム-39	MERQUAT PLUS 3331					0.035		
	ポリクオタニウム-47	MERQUAT 2001						0.035	
	ポリクオタニウム-11	GAFQUAT 755N							0.035
(C)	メキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	ジェチルアミノヒドロキシベンゾイル 安息香酸ヘキシル	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	エチルヘキシルトリアゾン	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	ビスエチルヘキシルオキシフェノール メキシフェニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	パルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	イソヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	オレイン酸ソルビタン	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	ポリヒドロキシステアリン酸	SALACOS HS-6C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
(D)	エタノール	ETHANOL(95%)	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	精製水	WATER	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415	58.415
(E)	(アクリル酸Na/ アクリロイルジメチルタウリンNa) コポリマー	SIMULGEL EG	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	キサンタンガム	KELDENT	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
その他	トリエトキシカプリルシラン処理 酸化亜鉛	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	ポリソルベート80	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
皮膚外用剤中の質量比[成(B)/成分(A)]			0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量(質量%)			13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量(質量%)			5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27	5.27
評価	乳化状態		1	1	3	1	4	1	1
	乳化安定性		—	—	2	—	2	—	—

*1: 括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

[0165]

[表6]

表6	成分		実施例					比較例	
	種類	原料名	16	17	18	19	20	14	15
(A)*1	非多孔質シリカ粒子(1.5 μm)	GODDBALL G-2C	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
(B)1	ポリ(N-ブロピオニルエチレンイミン) ジメチルポリシロキサン共重合体B1-1	—	0.020	0.090	0.030	0.030	0.030		
(C)	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	ジエチルアミノヒドロキシベンジル安息香酸ヘキシル	UVINUL A PLUS GRANULAR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	エチルヘキシルトリアゾ	UVINUL T-150	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	ビスエチルヘキシルオキシフェノール	TINOSORB S	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	メトキシフェニルトリアジン	EXCEPEAL IPP	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	パルミチン酸イソプロピル	PARLEAM 4			1.00				
	水添ポリイソブテン	SILICONE KF-96A-6CS				1.00			
	ジメチコン	SIMULGEL EG中の成分	0.09	0.09					
	イソヘキサデカン	SIMULGEL EG中の成分	0.01	0.01					
	オレイン酸ソルビタン	SEPINOV EMT 10中の成分			0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(D)	イソステアリン酸ソルビタン	SALACOS WO-6	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	トリポリヒドロキシステアリン酸ジベンタエリスリチル	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	BG	ETHANOL(95%)	10.00	10.00	10.00	6.00	10.00	10.00	10.00
(E)	エタノール	WATER	55.190	55.120	53.760	57.760	54.760	54.790	57.790
	精製水	SIMULGEL EG	0.15	0.15					
	(アクリル酸Na/ アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー	SEPINOV EMT 10			0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
その他	(アクリル酸ヒドロキシエチル/ アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー	FINEX-50-OTS	10.00	10.00	10.00	10.00		10.00	10.00
	トリエトキシカプリリルジラン処理酸化亜鉛	FINEX-50-LPTM					10.00		
	シリコーン処理酸化亜鉛	SIMULGEL EG中の成分	0.03	0.03					
	ポリソルベート80	SEPINOV EMT 10中の成分			0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	ポリソルベート60	CLEWAT N	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	EDTA-2Na	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
		皮膚外用剤中の質量比[成分(B)/成分(A)]	0.007	0.030	0.010	0.010	0.010	0.000	—
評価		皮膚外用剤中の紫外線吸収剤の含有量(質量%)	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
		皮膚外用剤中の液体状の油剤の含有量(質量%)	5.59	5.59	6.50	6.50	5.50	5.50	5.50
		液体状の油剤中のエステル油の含有量(質量%)	98	98	85	85	100	100	100
		乳化状態 乳化安定性	4 4	4 4	4 4	3 3	4 4	1 —	1 —

*1:括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

[0166] 表1～6から、実施例1～20は、成分(A)～(D)を含有し、成分(A)のシリカ粒子の平均粒子径が0.3 μm以上3 μm以下であり、かつ、

成分（Ｂ）が特定のカチオン性化合物であることにより、比較例１～１５と比べて、乳化状態及び乳化安定性に優れることが分かる。

また、図１より、実施例１の皮膚外用剤は、連続相である水相に油滴からなる分散相が形成された乳化形態を有することが分かる。また、図２より、実施例１の皮膚外用剤は、成分（Ａ）のシリカ粒子が水相と油相の界面に配向し、いわゆるピッカリング乳化の形態を有することを確認することができる。

[0167] 本明細書において、本発明に係る一実施形態として、下記の表７～８に処方例１～１３を開示する。

なお、表１～６に記載の各表記以外の表７～８中の各表記は以下のとおりである。

（成分（Ｂ２））

M i c r o c a r e Q u a t E Q G : ソー・ジャパン（株）製

V A R I S O F T 4 3 2 P P G : エボニック社製

V A R I S O F T B T 8 5 P e l l e t s : エボニック社製

V A R I S O F T 3 0 0 : エボニック社製

E M P I G E N B A C 5 0 : H U N T S M A N 社製

（成分（Ｃ））

P A R S O L 1 7 8 9 : D S M （株）製

P A R S O L H M S : D S M （株）製

P A R S O L E H S : D S M （株）製

P A R S O L 3 4 0 : D S M （株）製

C E R A P H Y L S L K : アシュランド社製

D O W S I L 5 5 6 C O S M E T I C G R A D E F L U I D : ダウ・ケミカル日本（株）製

B E H E N Y L A L C O H O L 6 5 : 日光ケミカルズ（株）製

D S P - O L 1 0 0 : I N N O S P E C A C T I V E C H E M I C A L S 社製

ESTEMOL N-01 : 日清オイリオグループ (株) 製

RHEOPEARL KL2 : 千葉製粉 (株) 製

RHEODOL SP-S10V : 花王 (株) 製

(成分 (D))

DPG-RF : (株) ADEKA 製

(成分 (E))

VOLAREST FL : クローダジャパン (株) 製

SEPILIFE NUDE : SEPPIC 社製

PEMULEN TR-1 : Lubrizol 社製

(その他の成分)

ZANO 10 PLUS : EverCare 社製

Micro TiO₂ 035 AS : K. S. PEARL 社製

GCG50TRSG : コボプロダクツ社製

GCG50TRYSG : コボプロダクツ社製

RonaFlair Balance Green : メルク社製

SUNSIL 130NP : Sunjin Beauty Science 社製

AMP-ULTRA PC 1000 : ANGUS CHEMICAL COMPANY 社製

STR-100W-OTS : 堺化学工業 (株) 製

MT-N1 : テイカ (株) 製

KOH (48%) : AGC 社製

[0168]

[表7]

表7	成分		処方例									
	種類	原料名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)*1	多孔質シリカ粒子 (28 μm)	GODDBALL E-2C	2.50	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	(B1) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ジメチルポリシロキサン共重合体B1-2	—	0.030	0.030								
(B2)	ジバロミトイルエチルジモニウムクロリド	Microcare Quat EQG			0.030					0.030	0.030	0.030
	ジセチルジモニウムクロリド	VARISOFT 432 PPG				0.030						
	ベヘントリモニウムクロリド	VARISOFT BT 85 Pellets					0.030					
	セトリモニウムクロリド	VARISOFT 300						0.030				
	ベンザルコニウムクロリド	EMPIGEN BAC 50							0.030			
(C)	トプチルメトキシジベンゾイルメタン	PARSOL 1789	3.00									
	ホモサレート	PARSOL HMS	10.00									
	サリチル酸エチルヘキシル	PARSOL EHS	5.00									
	オクトクリレン	PARSOL 340	5.00									
	ネオペンタン酸イソデシル	CERAPHYL SLK		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
(D)	フェニルトリメチコン	DOWSIL 556 COSMETIC GRADE FLUID		1.00								
	バルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP		5.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	13.00	13.00	13.00
	ベヘニルアルコール	BEHENYL ALCOHOL 65		0.50								
	ポリヒドロキシステアリン酸	DSP-OL 100		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.80	0.80	0.80
	イソステアリン酸ソルビタン	SEPIPOV EMT 10中の成分		0.040	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064
	(C15-19)アルカン	SEPIPLIFE NUDE中の成分		0.068								
	オレイン酸ソルビタン	SEPIPLIFE NUDE中の成分		0.009								
	イソステアリン酸ソルビタン	SEPIPLIFE NUDE中の成分		0.009								
	DPG	DPG-RF	5.00	6.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	6.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
(E)	エタノール	ETHANOL(95%)	5.00	5.00								
	精製水	WATER	62.800	52.960	56.172	56.172	56.172	56.172	56.172	43.872	44.872	43.872
	(アクリレーツ)/メタクリル酸ヘヘネス-25)コポリマー	VOLAREST FL	0.60									
	(アクリル酸)ヒドロキシエチル/アクリロイルジメチルタウリン(Na)コポリマー	SEPIPOV EMT 10		0.62	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
	(アクリル酸Na)/アクリロイルジメチルタウリン(Na)コポリマー	SEPIPLIFE NUDE		0.113								
その他	キサンタンガム	KELDENT		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	トリエトキシカプリリルシラン処理酸化亜鉛	ZANO 10 PLUS		15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	トリエトキシカプリリルシラン処理酸化チタン	Micro TiO2 035 AS								5.00		
	酸化鉄 (CI 77491)	GGG50TRSG									1.00	
	酸化鉄 (CI 77492)	GGG50TRYSG									3.00	
	酸化チタン、マイカ、酸化スズ	RonaFlair Balance Green										5.00
	シリカ粒子 (平均粒子径: 7 μm)	SUNSIL 130NP	1.00									
	AMP	AMP-UL TRA PC 1000	0.06									
	ポリソルベート60	SEPIPOV EMT 10中の成分		0.040	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064
	ポリグリセリン-6	SEPIPLIFE NUDE中の成分		0.006								
合計	ラウリン酸ポリグリセリン-6	SEPIPLIFE NUDE中の成分		0.006								
	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01									

*1:括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

[表8]

成分		処方例		
種類	原料名	11	12	13
(A)*1	多孔質シリカ粒子 (2.2 μ m)	SILICA MICRO BEAD P-500	3.00	3.00
	非多孔質シリカ粒子 (1.5 μ m)	GODDBALL G-2C		3.00
(B1)	ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ジメチルポリシロキサン共重合体B1-2	—	0.035	0.035
	ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ジメチルポリシロキサン共重合体B1-1	—		0.030
(C)	メトキシケイヒ酸エチルヘキシル	UVINUL MC80	8.00	8.00
	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	UVINUL A PLUS GRANULAR	2.00	2.00
	エチルヘキシルトリアゾン	UVINUL T-150	2.00	2.00
	ビスエチルヘキシルオキシフェノール メトキシフェニルトリアジン	TINOSORB S	2.00	2.00
	パルミチン酸イソプロピル	EXCEPEAL IPP	3.00	2.00
	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	ESTEMOL N-01		5.00
	水添ポリイソブテン	PARLEAM 4	2.00	10.00
	パルミチン酸デキストリン	RHEOPEARL KL2	0.50	0.50
	トリポリヒドロキシステアリン酸ジペンタエリスリチル	SALACOS WO-6		0.50
	ステアリン酸ソルビタン	RHEODOL SP-S10V		0.50
	イソステアリン酸ソルビタン	SEPINOV EMT 10中の成分		0.04
	BG	1,3-BUTYLENE GLYCOL-P	0.50	1.00
(D)	エタノール	ETHANOL(95%)	10.00	10.00
	精製水	WATER	66.965	69.465
			62.930	
(E)	(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30)) クロスポリマー	PEMULEN TR-1	0.40	0.20
	(アクリル酸ヒドロキシエチル /アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー	SEPINOV EMT 10		0.62
その他	含水シリカ・トリエトキシカプリルシラン処理酸化チタン	STR-100W-OTS		3.00
	水酸化Al・ステアリン酸処理酸化チタン	MT-N1		10.00
	水酸化K	KOH(48%)	0.20	0.20
	ポリソルベート60	SEPINOV EMT 10中の成分		0.04
	EDTA-2Na	CLEWAT N	0.01	0.01
合計			100.00	100.00

*1: 括弧内の数値は、成分(A)の平均粒子径を示す。

産業上の利用可能性

[0170] 本発明によれば、調製直後の乳化状態及び乳化安定性に優れる水中油型乳化皮膚外用剤を提供することができる。該水中油型乳化皮膚外用剤は、皮膚化粧料として特に有用である。

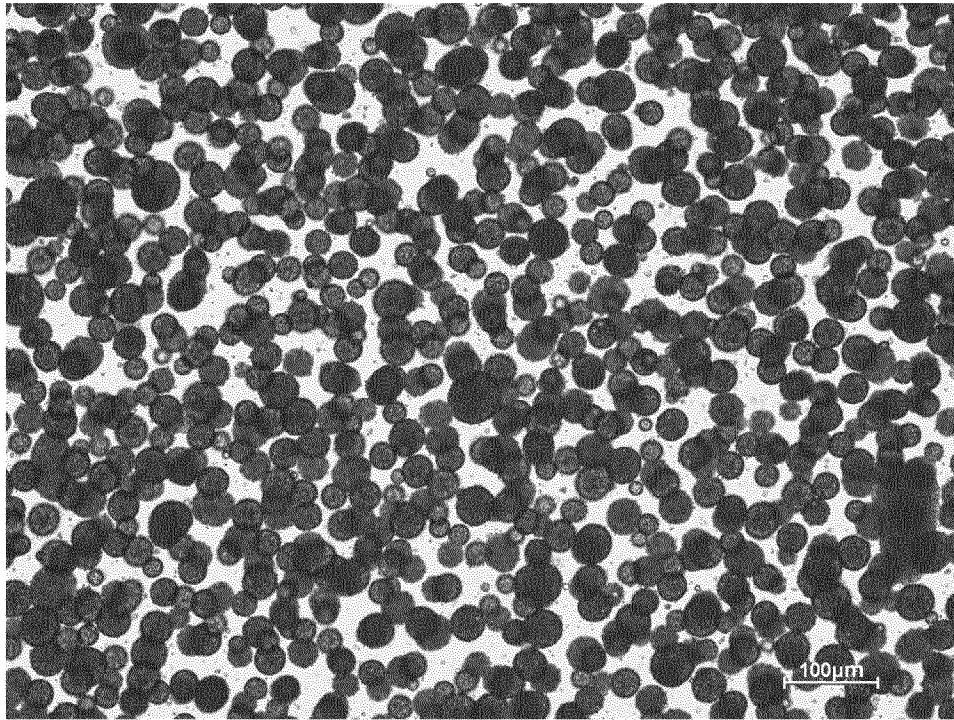
請求の範囲

- [請求項1] 下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、及び（Ｄ）を含有する、水中油型乳化皮膚外用剤。
- （Ａ）：平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子
- （Ｂ）：（Ｂ１）疎水性部位を有するカチオン性ポリマー及び（Ｂ２）アルキル基を有するカチオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも１種
- （Ｃ）：油性成分
- （Ｄ）：水性成分
- [請求項2] 成分（Ａ）が水相と油相の界面に配向してなる、請求項１に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項3] 成分（Ａ）のシリカ粒子に成分（Ｂ）のカチオン性ポリマー又はカチオン性界面活性剤が吸着してなる、請求項１又は２に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項4] さらに成分（Ｅ）：増粘剤を含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項5] 成分（Ｂ１）が、ポリシロキサン部位、炭化水素基部位、及び炭素数３以上のアルキレンオキシ基部位からなる群から選ばれる少なくとも１種の疎水性部位を有するカチオン性ポリマーである、請求項１～４のいずれか１項に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項6] 成分（Ｂ１）が、カチオン性シリコーン、カチオン性ビニル系ポリマー、及びカチオン化セルロース誘導体からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～５のいずれか１項に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項7] 成分（Ａ）の含有量が 0.5 質量％以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の水中油型乳化皮膚外用剤。
- [請求項8] 成分（Ｃ）が、紫外線吸収剤及びエステル油からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の水中

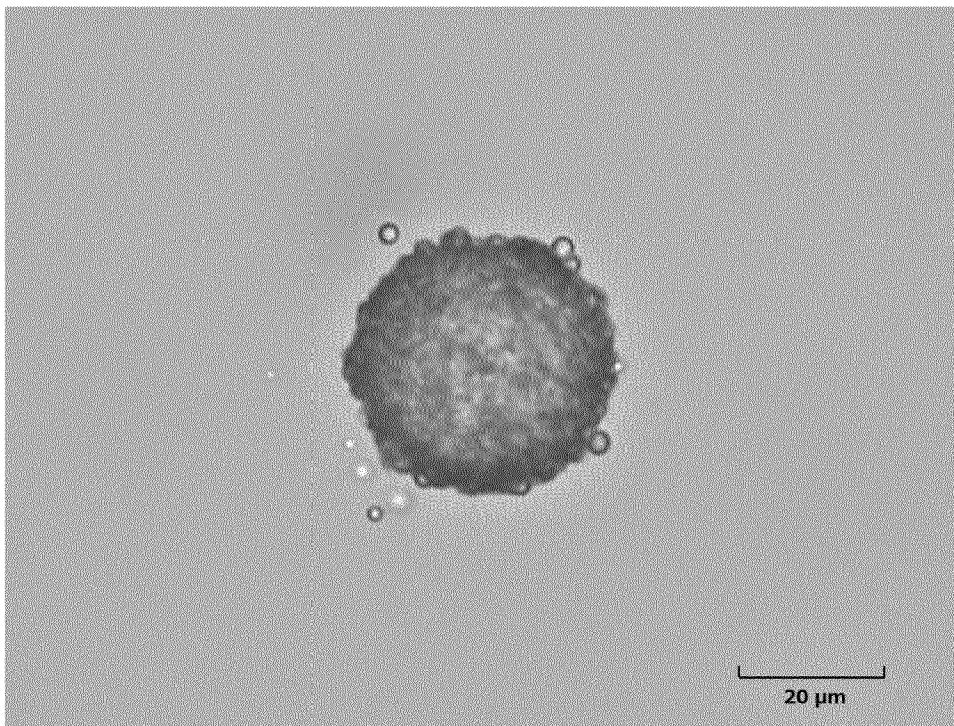
油型乳化皮膚外用剤。

[請求項9] 成分（A）と成分（B）とを水中で混合する工程 1 を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の水中油型乳化皮膚外用剤の製造方法。

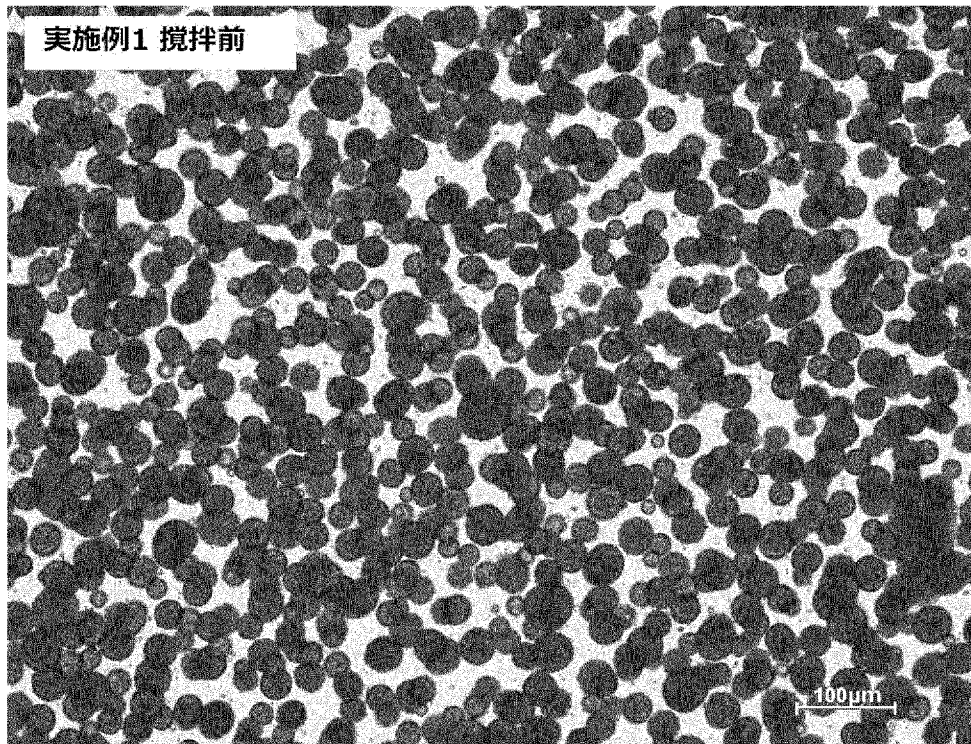
[図1]



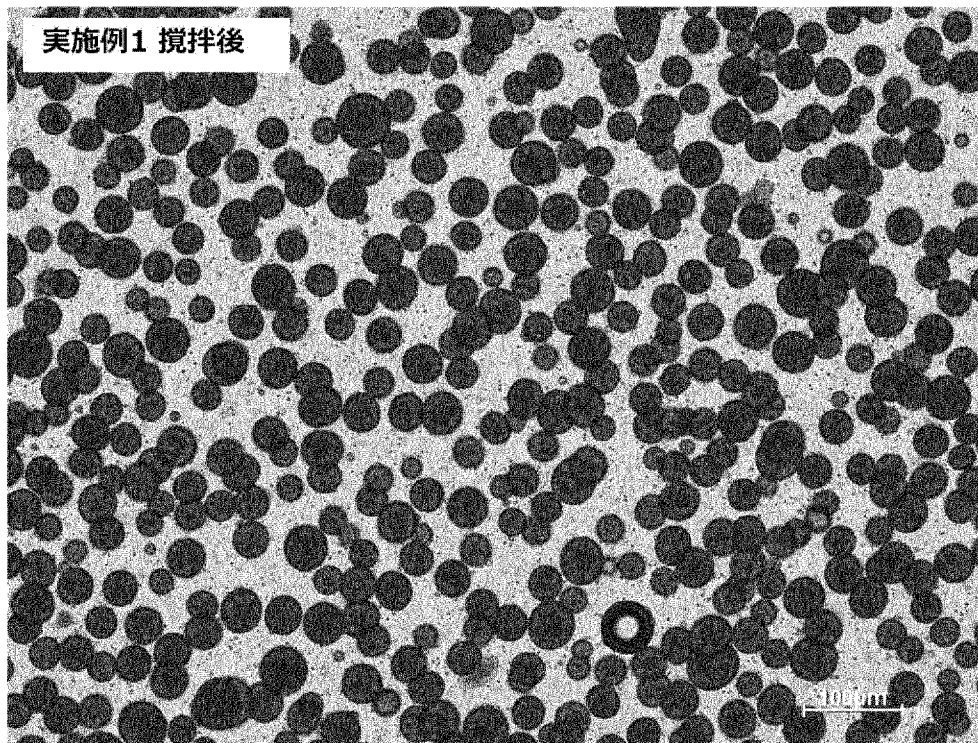
[図2]



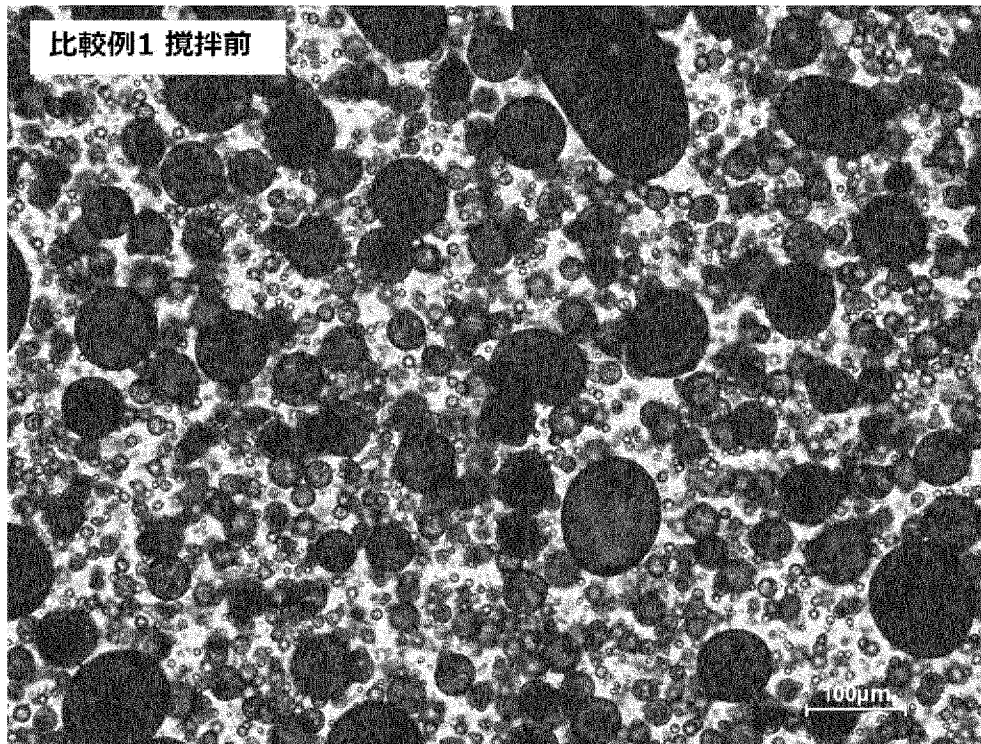
[図3]



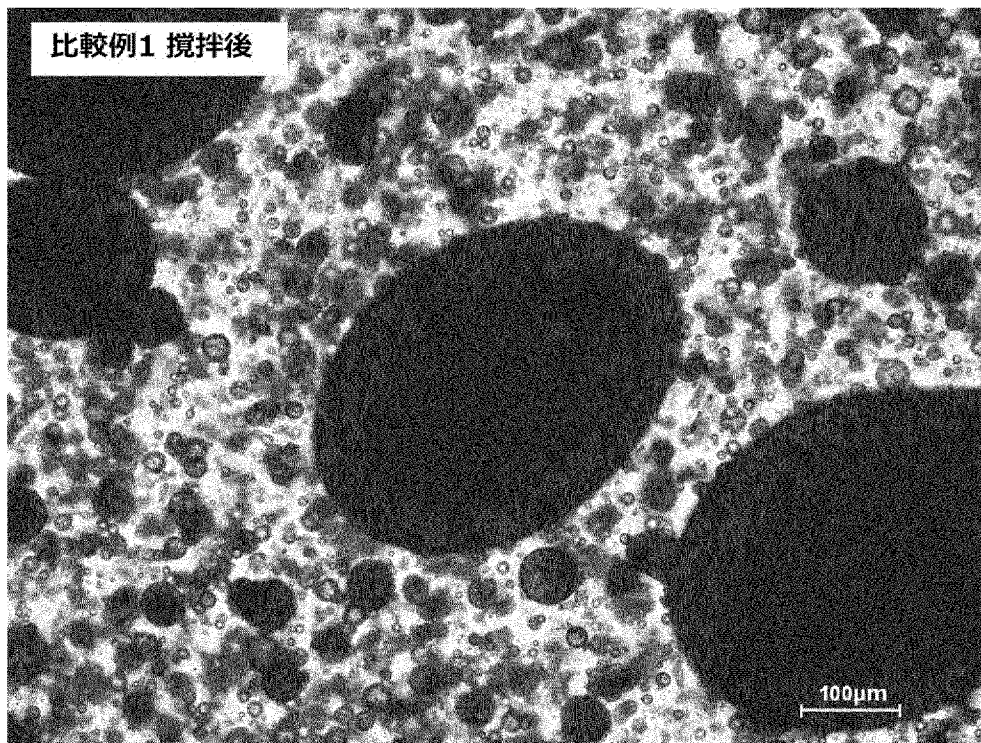
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61Q 17/04(2006.01)i; **A61K 8/06**(2006.01)i; **A61K 8/25**(2006.01)i; **A61K 8/31**(2006.01)i; **A61K 8/34**(2006.01)i;
A61K 8/362(2006.01)i; **A61K 8/37**(2006.01)i; **A61K 8/40**(2006.01)i; **A61K 8/49**(2006.01)i; **A61K 8/73**(2006.01)i;
A61K 8/898(2006.01)i

FI: A61K8/25; A61K8/898; A61K8/73; A61K8/40; A61K8/37; A61K8/49; A61K8/31; A61K8/362; A61K8/34; A61K8/06;
A61Q17/04

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)

A61Q17/04; A61K8/06; A61K8/25; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/362; A61K8/37; A61K8/40; A61K8/49; A61K8/73;
A61K8/898

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-291026 A (SHISEIDO CO LTD) 04 December 2008 (2008-12-04) claims 1, 4-6, 17, paragraphs [0018]-[0019], [0021]-[0026], [0031], [0043]	1-9
Y	JP 2020-050627 A (POLA CHEM IND INC) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0021]-[0031], [0039]-[0050]	1-9
Y	JP 2018-143242 A (MITSUBISHI CHEM FOODS CORP) 20 September 2018 (2018-09-20) claims 1, 5, paragraph [0018]	1-9
Y	CN 112646198 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13 April 2021 (2021-04-13) claims	1-9
A	JP 2013-545720 A (L'OREAL) 26 December 2013 (2013-12-26) entire text	1-9



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

23 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

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/JP2023/001583

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-291026	A	04 December 2008	US 2010/0135938 A1 claims 1, 4-5, 7, 16, paragraphs [0045]-[0048], [0050]-[0058], [0066], [0091] WO 2008/139907 A1 EP 2149361 A1 CN 101674798 A	
JP	2020-050627	A	02 April 2020	(Family: none)	
JP	2018-143242	A	20 September 2018	US 2019/0281852 A1 claims 1, 8, paragraph [0193] WO 2018/105747 A1 EP 3552495 A1	
CN	112646198	A	13 April 2021	(Family: none)	
JP	2013-545720	A	26 December 2013	WO 2012/081132 A2 entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61Q 17/04(2006.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/25(2006.01)i; A61K 8/31(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i; A61K 8/362(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/40(2006.01)i; A61K 8/49(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61K 8/898(2006.01)i FI: A61K8/25; A61K8/898; A61K8/73; A61K8/40; A61K8/37; A61K8/49; A61K8/31; A61K8/362; A61K8/34; A61K8/06; A61Q17/04																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61Q17/04; A61K8/06; A61K8/25; A61K8/31; A61K8/34; A61K8/362; A61K8/37; A61K8/40; A61K8/49; A61K8/73; A61K8/898 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 <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>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
C. 関連すると認められる文献 <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>Y</td> <td>JP 2008-291026 A (株式会社資生堂) 04.12.2008 (2008-12-04) 請求項 1, 4-6, 17, [0018]-[0019], [0021]-[0026], [0031], [0043]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-050627 A (ポーラ化成工業株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲, [0021]-[0031], [0039] - [0050]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-143242 A (三菱ケミカルフーズ株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) 請求項 1, 5, [0018]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112646198 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13.04.2021 (2021-04-13) 特許請求の範囲</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-545720 A (ロレアル) 26.12.2013 (2013-12-26) 全文</td> <td>1-9</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	Y	JP 2008-291026 A (株式会社資生堂) 04.12.2008 (2008-12-04) 請求項 1, 4-6, 17, [0018]-[0019], [0021]-[0026], [0031], [0043]	1-9	Y	JP 2020-050627 A (ポーラ化成工業株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲, [0021]-[0031], [0039] - [0050]	1-9	Y	JP 2018-143242 A (三菱ケミカルフーズ株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) 請求項 1, 5, [0018]	1-9	Y	CN 112646198 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13.04.2021 (2021-04-13) 特許請求の範囲	1-9	A	JP 2013-545720 A (ロレアル) 26.12.2013 (2013-12-26) 全文	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
Y	JP 2008-291026 A (株式会社資生堂) 04.12.2008 (2008-12-04) 請求項 1, 4-6, 17, [0018]-[0019], [0021]-[0026], [0031], [0043]	1-9																		
Y	JP 2020-050627 A (ポーラ化成工業株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲, [0021]-[0031], [0039] - [0050]	1-9																		
Y	JP 2018-143242 A (三菱ケミカルフーズ株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) 請求項 1, 5, [0018]	1-9																		
Y	CN 112646198 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13.04.2021 (2021-04-13) 特許請求の範囲	1-9																		
A	JP 2013-545720 A (ロレアル) 26.12.2013 (2013-12-26) 全文	1-9																		
☐ 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、一般的な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 “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 23.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼ 美葉子 4D 9839 電話番号 03-3581-1101 内線 3421																		

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/JP2023/001583

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-291026	A	04.12.2008	US 2010/0135938 A1 請求項 1, 4-5, 7, 1 6, [0045]-[004 8], [0050]-[005 8], [0066], [009 1] WO 2008/139907 A1 EP 2149361 A1 CN 101674798 A	
JP	2020-050627	A	02.04.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-143242	A	20.09.2018	US 2019/0281852 A1 請求項 1, 8, [019 3] WO 2018/105747 A1 EP 3552495 A1	
CN	112646198	A	13.04.2021	(ファミリーなし)	
JP	2013-545720	A	26.12.2013	WO 2012/081132 A2 全文	