

(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
2003年9月18日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/075863 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/00, 7/02, 7/42, 7/075 (74) 代理人: 大森 明子 (OMORI, Akiko); 〒108-8080 東京都港区海岸3丁目20番20号カネボウ株式会社知的財産権センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02269
- (22) 国際出願日: 2002年3月11日 (11.03.2002) (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 規則4.17に規定する申立て:
— USのみのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボウ株式会社 (KANEBO, LIMITED) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 章裕 (KURODA, Akihiro) [JP/JP]; 〒250-0865 神奈川県小田原市蓮正寺1006 Kanagawa (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COSMETICS

(54) 発明の名称: 化粧品

(57) Abstract: Cosmetics characterized by comprising the following components (A) to (E) and exhibiting the property of making water run down in an instant: (A) 7 to 30 % by mass of at least one nonvolatile oil exhibiting a kinematic viscosity of 5 to 1000 mm²/s at 25 °C, (B) 0.2 to 5 % by mass of at least one water-repellent resin powder having a primary particle diameter ranging from 2 to 20 μm, (C) 0.1 to 6 % by mass of at least one oil-soluble silicone resin, (D) 20 to 60 % by mass of a volatile solvent component (except water) comprising at least one volatile solvent whose boiling point at 1 atm is 200 °C or below, and (E) 12 to 30 % by mass of at least one pigment surface-treated with a water repellent. The property of making water run down in an instant is so stable as to little depend on temperature, and the cosmetics have also excellent endurance and touch and long lasting ultraviolet-screening effect.

(57) 要約: 本発明は、下記(A)~(E)成分;(A)25°Cで5~1000mm²/sの動粘度を有する不揮発性油剤の1種以上を7~30質量%(B)一次粒子径が2~20μmの範囲にある撥水性樹脂粉体の1種以上を0.2~5質量%(C)油性シリコン樹脂の1種以上を0.1~6質量%(D)水を除く、1気圧下での沸点が200°C以下の揮発性溶媒を1種以上含む揮発性溶媒を20~60質量%(E)撥水化表面処理顔料の1種以上を12~30質量%を含有し、滑水性を示すことを特徴とする化粧料を提供する。本発明は、滑水性が温度依存性を示さず安定しており、かつ耐久性、感触に優れ、長時間紫外線防御効果が持続することを特徴とする化粧料を提供する。



WO 03/075863 A1

明 細 書

化粧品

技術分野

本発明は、滑水性を有し、耐水性、耐久性、感触に優れ、長時間紫外線防御効果が持続することを特徴とする化粧品に関する。

背景技術

近年、サンスクリーン剤やファンデーション、口紅などの耐久性を向上させる目的で、撥水性のある化合物や撥水性のある顔料を製剤に配合する技術が向上し、例えば、撥水性のある化合物としてパーフルオロポリエーテルなどのフッ素化合物やジメチルシロキサンなどのシリコン化合物、またフッ素変性シリコン樹脂などが用いられてきた。また、撥水性のある顔料としては、シリコン処理や金属石鹸処理された微粒子酸化チタンなどが用いられてきた。これらの素材は水や汗に対して強い耐久性を有しており、これらの素材を配合した製剤にも撥水性などの素材の特性が発現される。

例えば、本発明者らは、特開平9-12431号公報にて撥水撥油性に富むフッ素変性シリコン樹脂を化粧品に配合することで耐久性に優れた化粧品が得られることを報告した。また、特開平7-126126号公報ではパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンとフッ素処理粉体を配合した化粧品が耐久性に優れていることを報告した。これらの技術は「それぞれの素材が耐水性に富むこと、すなわち製剤の耐久性が高まること」という構図に基づいて構築された技術である。

一方、近年サンスクリーン剤において、日焼け防止性能を向上させる試みが続いてきた。技術的には、前記の思想を継続したものであり、特開昭61-65808号公報、特開平6-135817号公報、特開平5-339125号公報な

どに見られるように、耐久性に優れた素材をいかに配合するかという技術が中心であった。尚、これらの特許にはいずれも「耐久性を向上させる」、「持続性を向上させる」旨の記載が行なわれているのみである。

しかしながら、本発明者らはこうした耐久性を向上させる素材を配合した製品を長期にわたり実地試験してきた結果、耐久性が向上しているはずの製品であっても未だその性能は不十分であり、特に水浴時において予想外に耐久性に問題があることを確認した。例えばSPF100クラスの製剤であっても、水につかると2～3時間程度しか紫外線防御機能が維持できない場合があった。そのため、従来の耐水性素材を組み合わせて耐久性を向上させる技術だけでは限界が見えてきていた。特に、レジャーシーンにおいて、朝、塗布した時に塗り直しをしなくても一日中、日焼けしないような耐久性を製剤に持たせるためには、新たな技術的アプローチが必要となっていた。また、ファンデーションやアイシャドウも日常生活では耐久性のあるものが開発されているが、プールなどでの水浴時には簡単に取れてしまう問題があり、レジャー時にも対応可能な製剤が求められていた。また、従来、サンスクリーン剤の耐水性の指標としては米国FDAの耐水性試験基準が用いられることが多いが、この方法では実使用時に日焼けしてしまうような製剤であっても耐久性に優れる表示とすることが可能な場合があり、日本のように消費者の塗り直しの意識が低い地域での商品においては、基準が実態に合っていないため、この試験の結果を以って耐久性に優れるとは言えないのが実態である。

発明の開示

本発明人らはこれらの問題に鑑み、その対策方法を鋭意検討した。その結果、下記のようにして、滑水性（かっすいせい）という性能を新たに製剤に与えることで、これらの問題が解決できることを見出した。滑水性技術とは塗膜表面に微小な凹凸を形成させ、空気膜を保持させることで、水と塗膜との接触角を見かけ180度とし、塗膜と水との相互作用をなくす技術からなり、技術的には①滑水性を持つ素材を用いる方法と、②製剤的に素材の組み合わせるという2つの方法

で得られ、本発明は後者の②に属する。本発明の滑水性技術により、製剤は空気
のバリア膜に保護される結果、水によって崩れにくくなり、長時間の持続性、耐
久性を確保することが可能となる。これに対して、従来の撥水性ベースの製剤は
水が均一に塗膜表面を流れ落ちず、塗膜との相互作用を持ってしまうため、持続
性に欠けてしまう場合が多かった。以下に「撥水」と「滑水」の区別について記
す。

「撥水」とは水をはじく現象を示すが、撥水性の製剤を肌に塗布した時に、塗
膜がすこしでもムラになったりすると、撥水度の高いところの水が相対的に撥水
度の低い部分にやってきて水滴が形成され、撥水度の高いところと低いところの
界面で塗膜の劣化が促進される現象が生じる。この劣化が進むと塗膜が水に負け
て崩れる原因になる。（塗布直後は水を弾いているように見えるが、すぐに上記
の現象が発生し、塗膜が水に濡れるように急速に変化してしまう。）従来は塗膜
を均一化したり、平滑になるように製剤を設計し、この劣化を抑制することが行
われている。

一方、「滑水」とは、水がすべると漢字が表すように、水が瞬時に塗膜から流
れ落ちる（滑り落ちる）ことを示す。この場合、水は塗膜とわずかしか接触せず、
水が接触しているのは空気の薄い膜であるので、塗膜の劣化はゆっくりとしか進
行しない。例えばガラス板に撥水性の塗膜を作り、流水を流した直後の塗膜を観
察すると、塗膜の上に水滴が形成されていたり、水の膜がゆっくりと流れ落ちて
いく様子を見ることができる。これに対して滑水性の塗膜を作り、流水を流した
直後の塗膜を観察すると、塗膜の上の水は瞬時に流れ落ちてしまう様子が見られ
る。同じように水をはじく現象でも、撥水と滑水は現象としては大きな違いがあ
る上に、耐久性についても大きく異なり、滑水の方が撥水よりも格段に耐久性に
優れる。

さらに、本発明人らは、滑水性の発現が水温に依存する場合のあることを、水
温を25～35℃に変化させた時の滑水性の発現の仕方を観察することで見出し
た。その結果によると、特に低温では滑水性が発現しにくく、高温では発現しや
すいことが判った。さらに滑水性が発現しなかった場合は耐久性も大幅に劣化す
ることを見出した。そこで、処方構成、評価基準を見直し、より低温でも滑水性

が維持されるような組み合わせを検討し、温度依存性の問題を解決した。こうした技術により、従来数時間で紫外線防御効果が失われていたのが、タオルなどでふき取られなければ終日紫外線防御効果が維持できるようになった。

すなわち、本発明は、下記 (A) ~ (E) 成分；

(A) 25℃で5~1000 mm²/s の動粘度を有する不揮発性油剤の1種以上を7~30質量%、

(B) 一次粒子径が2~20 μmの範囲にある撥水性樹脂粉体の1種以上を0.2~5質量%、

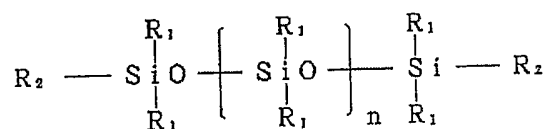
(C) 油溶性シリコーン樹脂の1種以上を0.1~6質量%、

(D) 水を除く、1気圧下での沸点が200℃以下の揮発性溶媒を少なくとも1種以上含む、揮発性溶媒を20~60質量%、

(E) 撥水化表面処理顔料の1種以上を12~30質量%、

を含有し、滑水性を示すことを特徴とする化粧品である。

第2の本発明は、さらに、(F) 成分として下記一般式で表される高重合度シリコーンを含むことを特徴とする上記の化粧品である。



(式中、R₁はメチル基またはフェニル基、R₂はメチル基または水酸基を表す。但し、R₁が全てフェニル基である場合を除く。nは2,000~20,000の整数を表す。)

第3の本発明は、パーフルオロアルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、アルキルポリグリセリル変性シリコーン、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる界面活性剤以外の界面活性剤を含有しないことを特徴とする上記の化粧品

である。

第4の本発明は、さらに(G)成分として水、多価アルコールから選ばれる1種以上を含有することを特徴とする上記の化粧品である。

第5の本発明は、不揮発性油剤が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、パーフルオロアルキル変性シリコーン、パーフルオロポリエーテル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パーフルオロアルキル基含有ジメチコノール、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする上記の化粧品である。

第6の本発明は、撥水性樹脂粉体がオルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、シリコーンレジン処理オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリアルキルシルセスキオキサンから選ばれることを特徴とする上記の化粧品である。

第7の本発明は、撥水性樹脂粉体が油剤に混練されたもの、または粉碎機により微粉碎されたもの、もしくは水系分散体の形態で配合されていることを特徴とする上記の化粧品である。

第8の本発明は、油溶性シリコーン樹脂がトリメチルシロキシケイ酸、ポリアルキルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシ単位含有トリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル基含有ポリアルキルシロキシケイ酸からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする上記の化粧品である。

第9の本発明は、揮発性溶媒が環状4～6量体ジメチルポリシロキサン、分岐状4量体ジメチルポリシロキサン(メチルトリメチコン)、直鎖状ジメチルポリシロキサン、低級アルコールからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする上記の化粧品である。

第10の本発明は、撥水化表面処理顔料の母体が、平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化チタン、平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化亜鉛、平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化セリウム、平均一次粒子径1～200nmの鉄ドーピング微粒子酸化チタン、平均一次粒子径1～100nmの微粒子無水珪酸、平均一次粒子径1～100nmの微粒子アルミナ、平均一次粒子径1～100nmの微粒子ジルコニアからなる群から選ばれる1種以上であることを

特徴とする上記の化粧品である。

第11の本発明は、撥水化表面処理顔料がシリカ、アルミナ、ジルコニアで被覆され、さらに撥水化表面処理されたものであることを特徴とする上記の化粧品である。

第12の本発明は、撥水化表面処理顔料の1種以上が溶媒、油剤中で事前または化粧品製造時に機械的に粉碎された形態で配合されていることを特徴とする上記の化粧品である。

第13の本発明は、撥水化表面処理が、置換されていても良い炭素数6～20の範囲にあるアルキル基を有する有機化シラン、有機化チタン、有機化アルミニウムによる処理から選ばれることを特徴とする前記の化粧品である。

第14の本発明は、5×10cmの平滑なガラス板の片面全体に対して化粧品10mgを塗布し均一に延ばし、32℃で5分間乾燥させた後、上記ガラス板を30℃の流水に2分間出し入れを繰り返す、その後、上記ガラス板を水中に完全に沈め、水面に対して30度傾斜させて瞬時に引き上げ、上記ガラス面を水滴もしくは水膜が3秒以内で流れ落ちる程度の滑水性を示すことを特徴とする上記の化粧品である。

第15の本発明は、塗布部において、高さ0.2μm以上の凸部を、10μm長さあたり3個以上有することを特徴とする上記の化粧品である。

第16の本発明は、上記の化粧品を皮膚または毛髪に塗布、または噴霧することによって、皮膚または毛髪に滑水性を付与する方法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる25℃で5～1000mm²/sの動粘度を有する不揮発性油剤は、通常化粧品で用いられるものであれば構わないが、多価アルコールなどの親水性不揮発性油剤を除くものである。本発明では親水性不揮発性油剤はその配合量によらず滑水性が得られることが確認されているので量的な限定を設定する必要がないことが理由である。不揮発性油剤としては、エーテル、エステル油、シリコーン油、鉱物油、植物油、フッ素系油などを用いることが可能であるが、

特に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、パーフルオロアルキル変性シリコーン、パーフルオロポリエーテル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パーフルオロアルキル基含有ジメチコノール、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる1種以上を配合することが効果的である。これらの不揮発性油剤は滑水性を得るのに効果的に働くことが判った。また、本発明で規定した25℃で5~1000 mm²/sの範囲の根拠としては、5 mm²/s未満では揮発性溶媒に該当してしまうこと、1000 mm²/sを超えると滑水性が失われて撥水性が出てきてしまうことから範囲を規定した。1000 mm²/sを超える動粘度を有する油剤（但し、後記の高重合度シリコーンは併用して用いることが好ましい。）は用いないか、用いても配合量を少なくし、製剤全体として滑水性が維持できる範囲内にとどめることが好ましい。さらに、本発明で用いる25℃で5~1000 mm²/sの範囲にある不揮発性油剤の化粧品への配合量は7~30質量%と規定したが、7質量%未満では滑水性が低下する傾向が強くなる、30質量%を超えると油性感が強くなりすぎ、官能的に嫌われるのが理由である。この中でも不揮発性油剤の配合量が8~20質量%の範囲にあるとより強い滑水性が得られ、かつ滑水性の温度依存性が減るので好ましい。尚、滑水性の温度依存性とは、水温が低いと滑水性が発現するまでの時間がかかったり、場合によっては滑水性が発現しなくなったりすることで、塗膜と水が直接接触する時間が長くなる結果、耐久性が悪くなる問題を引き起こす現象を指す。温度依存性がなくなれば低温でもすぐに滑水性が発現するため、耐久性は高いまま維持される。

本発明で用いる一次粒子径が2~20 μmの範囲にある撥水性樹脂粉体としては、オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、シリコーンレジン処理オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体などのシリコーンエラストマー、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリアルキルシルセスキオキサン、ポリフッ化エチレン粉末、ポリプロピレン粉末などが挙げられ、その内オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、シリコーンレジン処理オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリアルキルシルセスキオキサンが好ましいが、特にシリコーンエラストマーが好ましい。シリコーンエラスト

マーとしては、粒子形状を持つものであって、上記粒子径範囲内の粒子を含み、かつ一次粒子の形状が球状の粉末から選ばれることが特に好ましい。さらに、粒子形状を持つシリコーンエラストマーが油剤に混練されたもの、または粉碎機により微粉碎されたもの、もしくは水系分散体から選ばれる1種以上の形態で製剤に配合することが好ましい。シリコーンエラストマーはシリコーンレジン処理オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体のように、その表面が異種のシリコーン化合物、例えばシリコーンレジンで表面処理されていてもいなくても構わない。本発明で用いるシリコーンエラストマーとして特に好ましいものとしては、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のトレフィルE-505, 506, 507, 508などのトレフィルEシリーズが挙げられる。また、球状ポリアミド粉末やウレタン粉末などの粉末を撥水化表面処理したものも用いることができる。これらの粉体は、さらに従来公知の各種の表面処理、例えばフッ素化合物処理、シリコーン樹脂処理、シリコーン処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理などで表面処理がされていても構わない。撥水性樹脂粉体の化粧品への配合量としては、樹脂粉体の質量に換算して0.2~5質量%の範囲が挙げられる。0.2質量%未満では、滑水性が温度依存性を示す場合があり、5質量%を超えると滑水性は得られるものの塗膜の物理的強度が低下してしまい、顔料の量が少ない場合には耐久性が弱くなる。

本発明で用いる油溶性シリコーン樹脂としては、通常化粧品に用いられるシリコーン樹脂であれば問題ないが、特にトリメチルシロキシケイ酸、ポリアルキルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシ単位含有トリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル基含有ポリアルキルシロキシケイ酸（トリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸など）からなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。油溶性シリコーン樹脂の化粧品への配合量としては0.1~6質量%の範囲が挙げられる。0.1質量%未満では滑水性が維持できず、6質量%を超えると滑水性は得られるものの塗布後の感触が悪くなる問題がある。また、上記の中でもパーフルオロアルキル基含有ポリアルキルシロキシケイ酸は特に本発明

の化粧品には有効で、同一質量割合で比較したところ、トリメチルシロキシケイ酸に比べて約2倍の滑水性付与効果が認められた。

本発明で用いる揮発性溶媒としては、水を除く1気圧下での沸点が200℃以下の揮発性溶媒を少なくとも1種以上を含む。これは揮発性溶媒の沸点が高いと滑水性の発現温度が高くなってしまい、温度依存性がでてくるため、低温での耐久性に問題がでる場合があるためである。揮発性溶媒としては、通常化粧品に用いられる揮発性溶媒であれば問題なく、例えば環状4～6量体ジメチルポリシロキサン、分岐状4量体ジメチルポリシロキサン（メチルトリメチコン）、直鎖状ジメチルポリシロキサン、飽和炭化水素、低級アルコール（エチルアルコール、プロピルアルコールなど）、代替フロン、フルオロカーボン、パーフルオロポリエーテルなどが挙げられるが、特に環状4～6量体ジメチルポリシロキサン、分岐状4量体ジメチルポリシロキサン、直鎖状ジメチルポリシロキサン、低級アルコールからなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。揮発性溶媒の化粧品への配合量としては20～60質量%が挙げられる。揮発性溶媒は一般に滑水性を低下させる傾向を持つが、感触に与える影響も大きく、感触調整効果からこの濃度範囲で配合する必要がある。

本発明の化粧品では撥水化表面処理顔料の1種以上を12～35質量%の割合で配合する。撥水化表面処理顔料の配合量が12質量%未満では、滑水性の温度依存性が出やすいため好ましくなく、35質量%を超えると感触が重くなったりする問題が発生するため好ましくない。尚、撥水化表面処理顔料が微粒子顔料の場合は、12～30質量%の割合で配合することが好ましい。微粒子顔料の場合は30質量%を超えると色が白くなったり、感触が重くなったりするため好ましくない。本発明で用いる顔料としては化粧品で用いられる種々の顔料が使用可能であり、その形状（球状、棒状、針状、板状、不定形状、鱗片状、紡錘状等）や粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、粒子構造（多孔質、無孔質等）を問わず、いずれのものも使用することができ、例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。具体的には、無機粉体としては、顔料級酸化チタン、酸化ジルコニウム、顔料級酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫

酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、バーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化硼、シリカ、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム等；有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロースパウダー、シルクパウダー、12ナイロンパウダー、6ナイロン等のナイロンパウダー、ポリメチルシルセスキオキサン、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等；界面活性剤金属塩粉体（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等；有色顔料としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、 γ -酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、タール系色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉体等；パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等；タール

色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、黄色401号、青色1号、青色2号、青色201号、青色404号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙色207号等；天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシン等から選ばれる粉体が挙げられる。

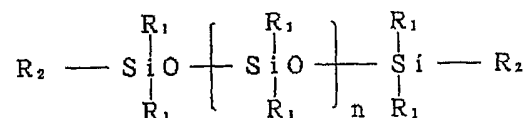
この内特に平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化チタン、平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化亜鉛、平均一次粒子径1～100nmの微粒子酸化セリウム、平均一次粒子径1～200nmの鉄ドーピング微粒子酸化チタン、平均一次粒子径1～100nmの微粒子無水珪酸、平均一次粒子径1～100nmの微粒子アルミナ、平均一次粒子径1～100nmの微粒子ジルコニアから選ばれることが好ましい。本発明では、未処理の段階の顔料が水に浮かない（撥水性がない）場合には撥水化表面処理を行う必要がある。非撥水化顔料は微量ならば配合は可能であるが化粧料の質量に対して5質量%を超えると、滑水性が阻害され温度依存性が発現してしまう。

本発明で用いる撥水化の方法としては、例えば、フッ素化合物処理、シリコーン樹脂処理、シリコーン処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理などが挙げられるが、置換されていても良い炭素数6～20の範囲にあるアルキル基を有する有機化シラン、有機化チタン、有機化アルミニウムによる処理はより撥水性が高い顔料が得られることから好ましい。この内特にアルキルシラン化合物で処理したシラン処理が好ましく、その中でも特にオクチルシラン処理が好ましい。また、シリコーン処理も好ましく、たとえばメチルヒドロジェンポリシロキサン（例：信越化学工業製KF99P）やジメチル基含有メチルヒドロジェンポリシロキサン（例：信越化学工業製KF9901）、環状メチルヒドロジェン

ポリシロキサン（例：信越化学工業製KF9902）による処理およびその焼き付け処理が挙げられる。また、顔料が微粒子であったり、固体酸活性など各種活性がある場合には、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの無機酸化物から選ばれる1種以上で被覆され、さらに上記の撥水化表面処理されたものを用いることが好ましい。

本発明で用いる撥水化表面処理顔料は、特に微粒子顔料の場合では、撥水化表面処理顔料の1種以上が溶媒、油剤中で事前または化粧品製造時に機械的に粉碎された形態で配合されていることが好ましい。この場合二次粒子が粉碎されるため、紫外線防御効果の向上、白度の低下、滑水性の向上、化粧品製造時の粉末の吸入に伴う安全性の問題が少ないなどの効果が期待できる。この場合、溶媒としては、特に環状5量体ジメチルポリシロキサン、分岐状4量体ジメチルポリシロキサンが好ましい。

本発明では、化粧品に滑水性を付与し、滑水性の温度依存性を減らすために、下記一般式で表される高重合度シリコーンを配合することが好ましい。



（式中、 R_1 はメチル基またはフェニル基、 R_2 はメチル基または水酸基を表す。但し、 R_1 が全てフェニル基である場合を除く。 n は2, 000~20, 000の整数を表す。）

上記の高重合度シリコーンとしては、高重合度シリコーン自体を化粧品に配合する以外に、事前に環状ジメチルポリシロキサン、低粘度ジメチルポリシロキサン、軽質流動イソパラフィン等の溶媒に溶解、または分散させたものを使用することもできる。高重合度シリコーンの化粧品への配合量としては、0.1~6質量%が好ましく、より好ましくは0.5~3質量%である。

本発明では化粧品中に界面活性剤を配合していてもいなくても構わないが、パ

一フルオロアルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、アルキルポリグリセリル変性シリコーン、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる界面活性剤以外の界面活性剤を配合しないことが好ましい。界面活性剤は顔料の分散に効果的であるが、一方で滑水性に温度依存性が発生する一因になる場合があるからである。撥水化顔料を用いて顔料の分散性を確保した場合（特にアルキルシランを用いる方法が好ましい）には、界面活性剤は特に必要としないため配合しなくても感触調整以外に大きな問題はない。尚、界面活性剤も特に上記シリコーン系でかつ5質量%以下の化粧品中への配合量であれば滑水性に大きな影響は与えないことを実験的に確認している。

本発明では、水、多価アルコールから選ばれる1種以上が配合されていることが好ましい。これらの成分は感触に大きな影響を与えるが、滑水性には大きな影響を持たない。多価アルコールとしては、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、糖類のような低分子量のものからポリエチレングリコールのような高分子のものまで試験を行ったが、滑水性には影響を示さなかった。

本発明の化粧品は、皮膚へ塗布後、流水にさらす、若しくは水中で体を動かす等の塗布面へ軽度の摩擦が行われることにより、滑水性が発現される。軽度の摩擦により、塗布面の表面形状が変化し、空気のバリア膜が形成されることにより、水によって崩れにくくなり、長時間の持続性、耐久性を確保することが可能となるものと思われるが、理由はこれに限定されるものではない。特に滑水性が良好なものでは流水等にさらす時間が30秒以内で滑水性が発現し、それが維持される。

本発明で言う滑水性の簡単な評価方法としては次の方法が挙げられる。（1）前処理：5×10cmの平滑なガラス板の片面全体に対して化粧品10mgを塗布し均一に延ばし、32℃で5分間乾燥させた後、上記ガラス板を25～35℃、特に30℃の流水に2分間出し入れを繰り返す。（2）滑水性試験：その後、上記ガラス板を水中に完全に沈め、水面に対して30度傾斜させて瞬時に引き上げ、

上記ガラス面を水滴もしくは水膜が流れ落ちる程度で滑水性を評価する。この滑水性試験において、上記ガラス面を水滴もしくは水膜が3秒以内で流れ落ちるものが好ましく、1.5秒以内で流れ落ちるものがさらに好ましい。撥水性の塗膜の場合は水滴がガラス板表面に多数残ったり、水膜が表面に形成され、徐々に水がひいていくような状態を形成する。また、本発明の化粧料は、水につけた後の化粧料塗膜面の垂直方向を線分析した時に、高さ0.2 μm 以上の凸部を、10 μm 長さあたり3つ以上有することが好ましい。塗膜を線分析する方法としては、非接触三次元微小表面形状測定システムや原子間力顕微鏡、レーザー顕微鏡などを挙げることができるが、塗膜が柔らかいこと、凹凸が細かいことから、非接触三次元微小表面形状測定システムを用いることが好ましい。非接触三次元微小表面形状測定システムとしては、松下インターテクノ社製のNT-2000型などが挙げられる。具体的な塗膜表面形状の線分析方法としては、上記前処理(1)を施したガラス板を50 $^{\circ}\text{C}$ にて1時間乾燥させる。その後、塗膜表面を、例えば上記三次元微小表面形状測定システムを用い、塗膜面の垂直方向を線分析し、谷部に対する凸部の高さが0.2 μm 以上の凸部の個数を10 μm 長さあたりで求める(線分析の分析範囲を50 μm 以上とし、単位長さ(10 μm)当たりの凸部の平均個数を算出するのが好ましい)。

また、滑水性に温度依存性があるかないかを比較する場合、上記前処理(1)において、流水の温度を25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ に変え、それぞれで滑水性試験を行い、滑水性が変化するかどうかを調べることにより把握ができる。尚、ガラス板は親水性を示すものを表面に傷がつかないように洗浄し、水を流した時に表面に水膜が形成されることを確認し、50 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥したものを使用した。

本発明の滑水性を示す化粧料には、以上の成分以外に、通常化粧料に配合される各種の紫外線吸収剤、油剤、フッ素化合物、樹脂、粘剤、防菌防腐剤、香料、保湿剤、塩類、溶媒、酸化防止剤、キレート剤、中和剤、pH調整剤、昆虫忌避剤、生理活性成分等の成分を使用することができる。これらの例としては、例えば紫外線吸収剤として、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2,2'-ジヒドロキシ-

4-メトキシベンゾフェノン、p-メトキシヒドロケイ皮酸ジエタノールアミン塩、パラアミノ安息香酸（以後、PABAと略す）、エチルジヒドロキシプロピルPABA、グリセリルPABA、サリチル酸ホモメンチル、メチルーO-アミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、オクチルジメチルPABA、サリチル酸オクチル、2-フェニルーベンズイミダゾール-5-硫酸、サリチル酸トリエタノールアミン、3-(4-メチルベンジリデン)カンフル、2,4-ジヒドロキシベンゾフェニン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、4-(3,4-ジメトキシフェニルメチレン)-2,5-ジオキソ-1-イミダゾリジプロピオン酸2-エチルヘキシル、オクチルトリアゾン、ジメトキシケイ皮酸イソオクタン酸グリセリドや、これらの高分子誘導体、シラン誘導体等が挙げられる。

また、有機系紫外線吸収剤がポリマー粉末中に封止されたものを用いることも可能である。ポリマー粉末は中空であってもなくても良く、平均一次粒子径としては0.1~50 μ mの範囲にあれば良く、粒度分布はブロードであってもシャープであっても構わない。ポリマーの種類としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、シリコーン樹脂、ナイロン、アクリルアミド樹脂等が挙げられる。これらのポリマー粉末中に、粉末質量の0.1~30質量%の範囲で有機系紫外線吸収剤を取り込ませた粉末が好ましく、特にUVA吸収剤である4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを配合することが好ましい。尚、これらのパウダーも撥水性で粒子径範囲が合致すれば上記の撥水性樹脂粉体の一部としてみなされる。

防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベン

ザルコニウム、塩化クロロヘキシジン、トリクロロカルバニリド、トリクロサン、感光素、フェノキシエタノール等が挙げられる。

粘剤、樹脂の例としては、カチオン化シリコーン樹脂、シリコーンゲル（信越化学工業製KSGシリーズなどが挙げられる）などのシリコーン化合物、アラビアゴム、トラガカント、アラビノガラクトン、ローカストビーンガム（キャロブガム）、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、クインシード（マルメロ）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、アルゲコロイド、ローカストビーンガム等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン、シリコーン化プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリル酸アミド等のアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子やポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

本発明の化粧品では、各種の生理活性成分を配合してあることが好ましい。本発明で用いる生理活性成分とは、皮膚に塗布した場合に皮膚に何らかの生理活性を与える物質が挙げられる。例えば、美白成分、抗炎症剤、老化防止剤、スリミング剤、ひきしめ剤、抗酸化剤（ラジカル捕捉剤）、保湿剤、血行促進剤、乾燥剤、冷感剤、温感剤、ビタミン類、アミノ酸、創傷治癒促進剤、刺激緩和剤、鎮痛剤、細胞賦活剤、皮膚着色剤、酵素成分等が挙げられる。その中でも、天然系

の植物抽出成分、海藻抽出成分、生薬成分が特に好ましい。本発明の化粧料では、これらの生理活性成分を1種または2種以上配合することが好ましい。

これらの成分の例としては、例えばアシタバエキス、アセロラエキス、アボガドエキス、アマチャエキス、アルテアエキス、アルニカエキス、アロエエキス、アンズエキス、アンズ核エキス、イチヨウエキス、ウイキョウエキス、ウコンエキス、ウーロン茶エキス、エイジツエキス、エチナシ葉エキス、オウゴンエキス、オウバクエキス、オウレンエキス、オオムギエキス、オトギリソウエキス、オドリコソウエキス、オランダカラシエキス、オレンジエキス、海水乾燥物、海藻エキス、加水分解エラスチン、加水分解コムギ末、加水分解シルク、カモミラエキス、カロットエキス、カワラヨモギエキス、甘草エキス、カルカデエキス、カキョクエキス、キウイエキス、キナエキス、キューカンバーエキス、グアノシン、クチナシエキス、クマザサエキス、クララエキス、クランベリーエキス、クルミエキス、グレープフルーツエキス、クレマチスエキス、クロレラエキス、クワエキス、ゲンチアナエキス、紅茶エキス、酵母エキス、ゴボウエキス、コメヌカ発酵エキス、コメ胚芽油、コンフリーエキス、コラーゲン、コケモモエキス、サイシンエキス、サイコエキス、サイタイ抽出液、サルビアエキス、サボンソウエキス、ササエキス、サンザシエキス、サンショウエキス、シイタケエキス、ジオウエキス、シコンエキス、シソエキス、シナノキエキス、シモツケソウエキス、シャクヤクエキス、ショウブ根エキス、シラカバエキス、スギナエキス、セイヨウキズタエキス、セイヨウサンザシエキス、セイヨウニワトコエキス、セイヨウノコギリソウエキス、セイヨウハッカエキス、セージエキス、ゼニアオイエキス、センキュウエキス、センブリエキス、ダイズエキス、タイソウエキス、タイムエキス、茶エキス、チョウジエキス、チガヤエキス、チンピエキス、トウキエキス、トウキンセンカエキス、トウニンエキス、トウヒエキス、ドクダミエキス、トマトエキス、納豆エキス、ニンジンエキス、ニンニクエキス、ノバラエキス、ハイビスカスエキス、バクモンドウエキス、パセリエキス、蜂蜜、ハマメリスエキス、パリエタリアエキス、ヒキオコシエキス、ビワエキス、フキタンポポエキス、フキノトウエキス、ブクリョウエキス、ブッチャーブルームエキス、ブドウエキス、プロポリス、ヘチマエキス、ベニバナエキス、ボダイジュエキス、ボタンエキス、

ホップエキス、マツエキス、マロニエエキス、ミズバショウエキス、ムクロジエキス、メリッサエキス、モモエキス、ヤグルマギクエキス、ユーカリエクス、ユキノシタエキス、ユズエキス、ヨクイニンエキス、ヨモギエキス、ラベンダーエキス、リングオエキス、レタスエキス、レモンエキス、レンゲソウエキス、ローズエキス、ローズマリーエキス、ローマカミツレエキス、ローヤルゼリーエキス等を挙げることができる。

また、デオキシリボ核酸、ムコ多糖類、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、コラーゲン、エラスチン、キチン、キトサン、加水分解卵殻膜などの生体高分子、アミノ酸、ザルコシン、N-メチル-L-セリン等のアミノ酸誘導体、乳酸ナトリウム、尿素、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、ベタイン、ホエイ、ラフィノースなどの保湿成分、スフィンゴ脂質、セラミド、コレステロール、コレステロール誘導体、リン脂質などの油性成分、 ϵ -アミノカプロン酸、グリチルリチン酸、 β -グリチルレチン酸、塩化リゾチーム、グアイアズレン、ヒドロコルチゾン等の抗炎症剤、ビタミンA, B2, B6, C, D, E, パントテン酸カルシウム、ビオチン、ニコチン酸アミド、ビタミンCエステル等のビタミン類、アラントイン、ジイソプロピルアミンジクロロ酢酸、 γ -アミノ酪酸、 γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸、4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸等の活性成分、トコフェロール、カロチノイド、フラボノイド、タンニン、リグナン、サポニン等の抗酸化剤、 α -ヒドロキシ酸、 β -ヒドロキシ酸などの細胞賦活剤、 γ -オリザノール、ビタミンE誘導体などの血行促進剤、レチノール、レチノール誘導体等の創傷治癒剤、アルブチン、コウジ酸、プラセンタエキス、イオウ、エラグ酸、リノール酸、トラネキサム酸、グルタチオン等の美白剤、セファランチン、トウガラシチンキ、ヒノキチオール、ヨウ化ニンニクエキス、塩酸ピリドキシン、d1- α -トコフェロール、酢酸d1- α -トコフェロール、ニコチン酸、ニオチン酸誘導体、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、アセチルパントテニルエチルエーテル、ビオチン、アラントイン、イソプロピルメチルフェノール、エストラジオール、エチニルエストラジオール、塩化カプロニウム、塩化ベンザルコニウム、塩酸ジフェンヒドラミン、タカナー、カンフル、サリチル酸、ノニル酸バニリルアミド、ノナン酸バニリルアミド、

ピロクトンオラミン、ペンタデカン酸グリセリル、1-メントール、モノニトログアヤコール、レゾルシンなどが挙げられる。

これらの生理活性成分の化粧品への配合割合は、その活性成分の効果発現濃度によるが、一般的には化粧品の総量に対して0.05~20質量%が好ましく、さらに好ましくは0.1~15質量%である。尚、生理活性成分は1種または2種以上を組み合わせて配合することが好ましい。

本発明の化粧品としては特に限定は無いがスキンケア製品、頭髮製品、制汗剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品等が好ましいものとして挙げられる。例えば、乳液、クリーム、ローション、サンスクリーン剤、サンタン剤、アクネ対策化粧品、エッセンスなどの基礎化粧品、ファンデーション、白粉、アイシャドウ、アイライナー、アイブロー、チーク、ネイルカラー、口紅などのメイクアップ化粧品、リンス、コンディショナー、ヘアカラー、セット剤、育毛剤、デオドラント、香水などがあげられる。この内特にサンスクリーン剤、サンタン剤、化粧下地料、紫外線防御効果のあるファンデーションなどに適用することが好ましい。また、製品の形態についても特に限定は無いが液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、スプレー状等に適用が可能であり、特に液状多層分離型の製剤が好ましい。

実施例

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。また、実施例及び比較例で用いた化粧品の各種特性に対する評価方法を以下に示す。

[滑水性評価]

前述のガラス板を用いた試験方法により、試料の滑水性を評価した。また、滑水性が認められた場合については、温度依存性(25, 30, 35℃での滑水性の比較)についても調べた。尚、流水の量は毎秒50~150mLの範囲にて実施し、ガラス板は水流に対して45~90度の角度にて出し入れを繰り返した。出し入れの頻度は毎秒1回程度で実施した。滑水性の評価基準としては、30℃での水滴もしくは水膜が1.5秒以内で流れ落ちる場合を「滑水性あり」、水滴

もしくは水膜が流れ落ちるのに3秒を超える場合を「滑水性が弱い」、水膜が形成されたままもしくは水滴が多く残ってしまう場合を「滑水性なし」とした。また、滑水性の温度依存性の評価基準としては、25℃での滑水性の程度が30℃、35℃の滑水性の程度と較べ、低下しない場合を「温度依存性なし」、やや低下する場合を「温度依存性ややあり」、非常に低下する場合を「温度依存性あり」とした。

[皮膚有用性評価]

専門パネラーを各評価品目ごとに10名ずつ用意し（但し、品目によりパネラーが重複する場合もある）、表1に示す評価基準に従って評価を行い、全パネラーの合計点数を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど評価項目に対する有用性が高いことを示す（満点：50点）。尚、試験は神奈川県内の屋内プール施設および沖縄県内のレジャー施設を利用し、4時間水浴を行った条件で実施した。

[表1]

基 準	点 数
効果が高いように感じられる	5
効果が感じられる	4
効果はやや感じられる	3
効果はわずかしか感じられない	2
効果が感じられない	1

実施例1

オクチルシリル化微粒子酸化チタン（オクチルシラン10質量%処理シリカ・アルミナ処理微粒子酸化チタン。平均一次粒子径17nm）、オクチルシリル化微粒子酸化亜鉛（オクチルトリエトキシシラン10質量%処理シリカ処理微粒子酸化亜鉛。平均一次粒子径45nm）、分岐状4量体メチルシロキサン（揮発性

シリコーン)、シリコーンエラストマー球状粉体(一次粒子径2~20 μ mの粉体が主体となる球状粒子の集合体。東レダウコーニングシリコーン社製トレフィルE-508)粉砕ペースト(シリコーンエラストマー35質量部と環状シリコーン5量体65質量部をエクストルーダーを用いて高速混練したもの)を用い、表2の処方と製造方法に基づいて化粧下地兼用サンスクリーン剤を得た。尚、配合量の単位は質量%である。

[表2]

成 分	配合量
(A成分)	
パラメトキシケイ皮酸オクチル (100 mm^2/s)	10
メチルフェニルポリシロキサン (15 mm^2/s)	4
(B成分)	
シリコーンエラストマー球状粉体粉砕ペースト	4
(C成分)	
トリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸50質量%環状シリコーン(5量体)溶液	1
(D成分)	
デカメチルシクロペンタシロキサン (沸点210 $^{\circ}\text{C}$)	26
分岐状4量体メチルシロキサン (沸点191 $^{\circ}\text{C}$)	10
エチルアルコール	3
(E成分)	
オクチルシリル化微粒子酸化チタン・50質量%デカメチルシクロペンタシロキサン分散液	8
オクチルシリル化微粒子酸化亜鉛	15
(F成分)	
高重合度ジメチルポリシロキサン (重合度3, 300)	1
(G成分)	

1, 3-ブチレングリコール	5
精製水	残 量
(その他の成分)	
アロエエキス	0. 2
防腐剤	適 量

各成分を計量・混合した後、ステンレスボールを入れた遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。本品の塗膜の表面形状を測定したところ、高さ0. 2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個以上である多数の微小凹凸が確認された。また、本製剤は高い紫外線カット効果を有していた。(SPF=50+)

比較例 1

市販の高耐久性サンスクリーン剤(SPF値>130)を以って比較例とした。本品の塗膜を調べたところ、高さ0. 2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であり、かつ撥水性に優れていたが滑水性は示さなかった。

比較例 2

実施例1のメチルフェニルポリシロキサンの量を35質量%に増やし、デカメチルシクロペンタシロキサンを5質量%、分岐状4量体メチルシロキサンを0質量%に変更した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。(A成分を規定範囲外にした場合の例)

本品の塗膜を調べたところ、高さ0. 2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

比較例 3

実施例1のシリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペーストおよびトリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸50質量%環状シリコーン(5量体)溶液を配合しない他は全て実施例1と同様にして製品を得た。(B, C成分を規定

範囲外とした場合の例)

本品の塗膜を調べたところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

比較例 4

実施例1のシリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペーストの配合量を25質量%へ変更した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。(B成分を規定範囲外にした場合の例)

本品の塗膜を調べたところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

比較例 5

実施例1のトリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸50質量%環状シリコーン(5量体)溶液の配合量を20質量%に変更した他は全て実施例1と同様にして製品を得た。(C成分を規定範囲外にした場合の例)

本品の塗膜を調べたところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

実施例 2

撥水化処理顔料としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(信越化学工業製KF9901)3質量%にて被覆・加熱処理したシリカ処理微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径30 nm、シリコーン処理微粒子酸化亜鉛という)と、オクチルトリエトキシシラン処理をしたシリカ・アルミナ処理微粒子酸化チタン(平均一次粒子径17 nm、オクチルシリル化微粒子酸化チタンという。環状シリコーンにビーズミルを用いて微細分散させたものを使用)および同じくオクチルトリエトキシシラン処理した酸化鉄(黄酸化鉄、ベンガラ、黒酸化鉄)、シリカ処理顔料級酸化チタン(平均一次粒子径0.3 μm)を用い(オクチルシリル化顔料という)、シリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペーストは実施例1と同じものを用

い、表3の処方に基づいてファンデーションを得た。尚、配合量の単位は質量%である。

[表3]

成 分	配合量
(A成分)	
パラメトキシケイ皮酸オクチル (100 mm ² /s)	10
メチルフェニルポリシロキサン (15 mm ² /s)	6
ジメチルポリシロキサン (20 mm ² /s)	1
ジメチルポリシロキサン (1000 mm ² /s)	0.3
(B成分)	
シリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペースト	6
ポリメチルシルセスキオキサンGE東芝シリコーン製トスパール145A、 一次粒子径4.5 μm)	0.5
(C成分)	
トリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸50質量%環状シリコーン (5量体) 溶液	1
(D成分)	
デカメチルシクロペンタシロキサン	28
分岐状4量体メチルシロキサン	10
(E成分)	
シリコーン処理微粒子酸化亜鉛	7
オクチルシリル化微粒子酸化チタン・50質量%デカメチルシクロペンタシロキ サン分散液	8
オクチルシリル化酸化鉄	0.4
オクチルシリル化酸化チタン	8
(G成分)	
ジプロピレングリコール	3

精製水	残 量
(その他の成分)	
クランベリーエキス	0.3
防腐剤	適 量

オクチルシリル化微粒子酸化チタン・50質量%デカメチルシクロペンタシロキサン分散液を除くE成分をミキサーにて混合した。ついでA, B, Cの各成分を計量・混合した後、オクチルシリル化微粒子酸化チタン・50質量%デカメチルシクロペンタシロキサン分散液とE成分を加えてよく混合し、さらによく混合した。得られた溶液をステンレスボールを入れた遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。

本品の塗膜の表面形状を測定したところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個以上である多数の微小凹凸が確認された。また、本製剤は高い紫外線カット効果を有していた。(SPF=50+)

比較例 6

市販のW/O乳化型のラスティングタイプ(高耐久性型・耐水耐皮脂性をうたった製品)ファンデーションを以って比較例とした。

本品の塗膜を調べたところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

実施例 3

撥水化処理顔料としてオクチルトリエトキシシランで12質量%処理した超微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径30 nm、オクチルシリル化酸化微粒子亜鉛という)とシリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペーストは実施例1と同じものを用い、表4の処方に基づいて透明性・好感触型のサンスクリーン剤を得た。尚、配合量の単位は質量%である。

【0058】

[表 4]

成 分	配合量
(A成分)	
パラメトキシケイ皮酸オクチル (100 mm ² /s)	10
メチルフェニルポリシロキサン (15 mm ² /s)	3
(B成分)	
シリコーンエラストマー球状粉体粉碎ペースト	3
(C成分)	
トリフルオロプロピル変性トリメチルシロキシケイ酸50質量%環状シリコーン (5量体) 溶液	2
(D成分)	
デカメチルシクロペンタシロキサン	13.4
分岐状4量体メチルシロキサン	15.3
エチルアルコール	1
(E成分)	
オクチルシリル化微粒子酸化亜鉛・(50質量%デカメチルシクロペンタシロキ サン・5%分岐状4量体メチルシロキサン混合) 分散液	33.3
(F成分)	
高重合度ジメチルポリシロキサン (重合度3, 300)	1
(G成分)	
1,3-ブチレングリコール	3
精製水	残 量
(その他の成分)	
アロエエキス	0.1
アセロラエキス	0.1
ビワエキス	0.1
クランベリーエキス	0.1
防腐剤	適 量

各成分を計量・混合した後、ステンレスボールを入れた遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。本品の塗膜の表面形状を測定したところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個以上である多数の微小凹凸が確認された。また、本製剤は高い紫外線カット効果を有していた。(SPF=50+)

実施例 4

実施例 3 の処方、界面活性剤として更にモノイソステアリン酸ソルピタンを1質量%配合した他は実施例 3 と同様に常法によりサンスクリーン剤を得た。本品の塗膜の表面形状を測定したところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個以上であった。

比較例 7

実施例 3 のA成分、パラメトキシケイ皮酸オクチル(100 mm^2/s)およびメチルフェニルポリシロキサン(15 mm^2/s)の代わりに、ジメチルポリシロキサン(3000 mm^2/s) (計13質量%)を用いた他は全て実施例 3 と同様にして製品を得た。(A成分の粘度範囲外の成分を使用した場合)

本品の塗膜を調べたところ、高さ0.2 μm 以上の凸部が10 μm 長さあたり平均3個未満で、その表面は比較的平滑であった。

各実施例および各比較例について評価を行った結果を以下の表5、表6に示す。尚、滑水性の有無は前記のガラス板を用いた試験で実施し、残りの評価項目については実地試験にて実施した。

[表 5]

	滑水性の有無	滑水性の温度依存性の有無
実施例 1	あり	なし

比較例 1	なし	—
比較例 2	弱い	—
比較例 3	弱い	あり
比較例 4	弱い	あり
比較例 5	あり	あり
実施例 2	あり	なし
比較例 6	なし	—
実施例 3	あり	なし
実施例 4	あり	ややあり
比較例 7	なし	—

[表 6]

耐水性の持続 水が肌から容易に流れ落ちる 感触に優れる

実施例 1	5 0	5 0	4 6
比較例 1	3 1	1 6	3 3
比較例 2	2 3	3 8	1 0
比較例 3	2 9	3 7	4 2
比較例 4	2 5	3 4	3 6
比較例 5	5 0	5 0	1 0
実施例 2	4 6	4 6	3 9
比較例 6	1 0	1 0	4 4
実施例 3	4 9	5 0	5 0
実施例 4	4 5	4 4	4 8
比較例 7	1 8	1 3	1 0

表 5、表 6 の結果から本発明の各実施例は各比較例と比べて滑水性、耐水性の持続、感触の各項目でバランスよく優れた性能を有していることが判る。これに対して比較例 1、6 は市販品を用いたものであるが、滑水性は認められず、従来

の基準での耐久性は優れていても、本発明の製剤を基準にしてみると相対的には劣っていることが判る。また、比較例 2 は A 成分を規定範囲外に増量した場合の例であるが、弱い滑水性は得られるものの油性感が強く、感触が良くないことが判る。比較例 3 は B, C 成分を配合しなかった場合の例であるが、滑水性は弱く、その持続性も弱かった。比較例 4 は B 成分を規定範囲外に増量した場合の例であるが、滑水性は弱く、耐久性に問題があることが判る。比較例 5 は C 成分を規定範囲外に増量した場合の例であるが、滑水性、耐久性に優れているものの感触が悪く、かつ通常の洗浄料では製品を落とすことができない問題があった。実施例 2 は水浴時も化粧効果を維持していたのに対して比較例 6 では水浴時に化粧がとれてしまい化粧効果は失われてしまった。比較例 7 は高粘度の不揮発性油剤を配合した場合の例であるが、系は撥水性となってしまう、滑水性を示さず、経時（1 時間）で撥水性の塗膜が水に馴染んでしまった。さらに、本発明の各実施例は滑水性を有するにもかかわらず、洗浄は通常のクレンジング料で可能であった。また、特に実施例 1～3 は比較例と比べて温度依存性がなく、低温（25℃）でも安定した滑水性を示していた。実施例 4 は界面活性剤を配合した例であるが、滑水性を有するが、滑水性の温度依存性がやや現われた。

産業上の利用可能性

以上のことから、本発明の化粧料は、下記（A）～（E）成分；

（A）25℃で5～1000 mm²/s の動粘度を有する不揮発性油剤の1種以上を7～30質量%

（B）一次粒子径が2～20 μmの範囲にある撥水性樹脂粉体の1種以上を0.2～5質量%

（C）油溶性シリコーン樹脂の1種以上を0.1～6質量%

（D）水を除く、1気圧下での沸点が200℃以下の揮発性溶媒を少なくとも1種以上含む、揮発性溶媒を20～60質量%

（E）撥水化表面処理顔料の1種以上を12～30質量%

を含有し、滑水性が温度依存性を示さず安定しており、耐久性、感触及び紫外線

防御効果に優れたものである。スキンケア製品、頭髪製品、制汗剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品等として好ましいものである。

請求の範囲

1. 下記 (A) ~ (E) 成分；

(A) 25℃で5~1000 mm²/s の動粘度を有する不揮発性油剤の1種以上を7~30質量%、

(B) 一次粒子径が2~20 μmの範囲にある撥水性樹脂粉体の1種以上を0.2~5質量%、

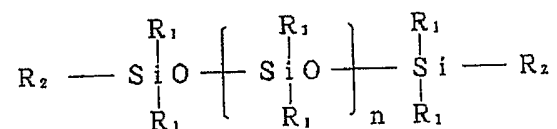
(C) 油溶性シリコーン樹脂の1種以上を0.1~6質量%、

(D) 水を除く、1気圧下での沸点が200℃以下の揮発性溶媒を少なくとも1種以上含む、揮発性溶媒を20~60質量%、

(E) 撥水化表面処理顔料の1種以上を12~30質量%、

を含有し、滑水性を示すことを特徴とする化粧品。

2. さらに、(F) 成分として下記一般式で表される高重合度シリコーンを含むことを特徴とする請求の範囲1に記載の化粧品。



(式中、R₁はメチル基またはフェニル基、R₂はメチル基または水酸基を表す。但し、R₁が全てフェニル基である場合を除く。nは2,000~20,000の整数を表す。)

3. パーフルオロアルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、アルキルポリグリセリル変性シリコーン、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる界面活性剤以外の界面活性剤を含有しないことを特徴とする請求の範囲1または2に記載の化粧品。

4. さらに (G) 成分として水、多価アルコールから選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする請求の範囲 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の化粧品。
5. 不揮発性油剤が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、パーフルオロアルキル変性シリコーン、パーフルオロポリエーテル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パーフルオロアルキル基含有ジメチコノール、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコーンからなる群から選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする請求の範囲 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の化粧品。
6. 撥水性樹脂粉体がオルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、シリコーンレジン処理オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリアルキルシルセスキオキサンから選ばれることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の化粧品。
7. 撥水性樹脂粉体が油剤に混練されたもの、または粉碎機により微粉碎されたもの、もしくは水系分散体の形態で配合されていることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の化粧品。
8. 油溶性シリコーン樹脂がトリメチルシロキシケイ酸、ポリアルキルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシ単位含有トリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル基含有ポリアルキルシロキシケイ酸からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の化粧品。
9. 揮発性溶媒が環状 4 ~ 6 量体ジメチルポリシロキサン、分岐状 4 量体ジメチルポリシロキサン (メチルトリメチコン)、直鎖状ジメチルポリシロキサン、低級アルコールからなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の化粧品。
10. 撥水化表面処理顔料の母体が、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子酸化チタン、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子酸化亜鉛、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子酸化セリウム、平均一次粒子径 1 ~ 200 nm の鉄ドーピング微粒子酸化チタン、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子無水珪酸、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子アルミナ、平均一次粒子径 1 ~ 100 nm の微粒子ジルコニアからなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の化粧品。

- 1 1. 撥水化表面処理顔料がシリカ、アルミナ、ジルコニアで被覆され、さらに撥水化表面処理されたものであることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載の化粧品。
- 1 2. 撥水化表面処理顔料の 1 種以上が溶媒、油剤中で事前または化粧品製造時に機械的に粉碎された形態で配合されていることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項記載の化粧品。
- 1 3. 撥水化表面処理が、置換されていても良い炭素数 6 ~ 2 0 の範囲にあるアルキル基を有する有機化シラン、有機化チタン、有機化アルミニウムによる処理から選ばれることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項記載の化粧品。
- 1 4. 5 × 1 0 c m の平滑なガラス板の片面全体に対して化粧品 1 0 m g を塗布し均一に延ばし、3 2 ° C で 5 分間乾燥させた後、上記ガラス板を 3 0 ° C の流水に 2 分間出し入れを繰り返し、その後、上記ガラス板を水中に完全に沈め、水面に対して 3 0 度傾斜させて瞬時に引き上げ、上記ガラス面を水滴もしくは水膜が 3 秒以内で流れ落ちる程度の滑水性を示すことを特徴とする請求の範囲 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項記載の化粧品。
- 1 5. 塗布部において、高さ 0 . 2 μ m 以上の凸部を、1 0 μ m 長さあたり 3 個以上有することを特徴とする請求の範囲 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項記載の化粧品。
- 1 6. 請求の範囲 1 ~ 1 5 の何れか 1 項記載の化粧料を皮膚または毛髪に塗布、または噴霧することによって、皮膚または毛髪に滑水性を付与する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/00, 7/02, 7/42, 7/075

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)

Int.Cl⁷ A61K7/00, 7/02, 7/42, 7/075

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-114663 A (Kanebo, Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), (Family: none)	1-16
A	JP 2000-281525 A (Kanebo, Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), (Family: none)	1-16
A	JP 2000-273010 A (Kanebo, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), (Family: none)	1-16
A	JP 09-012431 A (Kanebo, Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), (Family: none)	1-16

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 document 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
04 June, 2002 (04.06.02)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2002 (18.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02269

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-267819 A (Shiseido Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), (Family: none)	1-16
A	JP 07-215817 A (Shiseido Co., Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), (Family: none)	1-16
A	JP 61-65808 A (Shiseido Co., Ltd.), 04 April, 1986 (04.04.86), (Family: none)	1-16
A	WO 01/36190 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 25 May, 2001 (25.05.01), & JP 2001-207123 A	1-16
A	JP 2001-152138 A (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 05 June, 2001 (05.06.01), (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ A61K7/00, 7/02, 7/42, 7/075

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ A61K7/00, 7/02, 7/42, 7/075

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-114663 A (カネボウ株式会社), 2002.04.16 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-281525 A (鐘紡株式会社), 2000.10.10 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-273010 A (鐘紡株式会社), 2000.10.03 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 09-012431 A (鐘紡株式会社), 1997.0	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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


の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.06.02

国際調査報告の発送日 18.06.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 上條 のぶよ  4C 9454
 電話番号 03-3581-1101 内線 3451

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1. 14 (ファミリーなし)	
A	JP 07-267819 A (株式会社資生堂), 1995. 1 0. 17 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 07-215817 A (株式会社資生堂), 1995. 0 8. 15 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 61-65808 A (株式会社資生堂), 1986. 0 4. 04 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 01/36190 A1 (株式会社先端科学技術インキ ュベーションセンター), 2001. 05. 25 & JP 20 01-207123 A	1-16
A	JP 2001-152138 A (株式会社先端科学技術インキ ュベーションセンター), 2001. 06. 05 (ファミリーな し)	1-16