

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5034180号
(P5034180)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

B 0 1 J 13/00 (2006. 01)**C 0 9 C** 3/12 (2006. 01)**C 0 9 D** 17/00 (2006. 01)**A 6 1 K** 8/29 (2006. 01)**A 6 1 K** 8/891 (2006. 01)**B 0 1 J** 13/00**C 0 9 C** 3/12**C 0 9 D** 17/00**A 6 1 K** 8/29**A 6 1 K** 8/891

B

請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-209229 (P2005-209229)
 (22) 出願日 平成17年7月19日 (2005. 7. 19)
 (65) 公開番号 特開2007-22972 (P2007-22972A)
 (43) 公開日 平成19年2月1日 (2007. 2. 1)
 審査請求日 平成20年5月7日 (2008. 5. 7)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋２丁目３番１３号
 (72) 発明者 廣田 尚久
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 板橋 正志
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 真木 伸一郎
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋
 インキ製造株式会社内

審査官 吉岡 沙織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散体、その製造方法およびそれを用いた化粧料

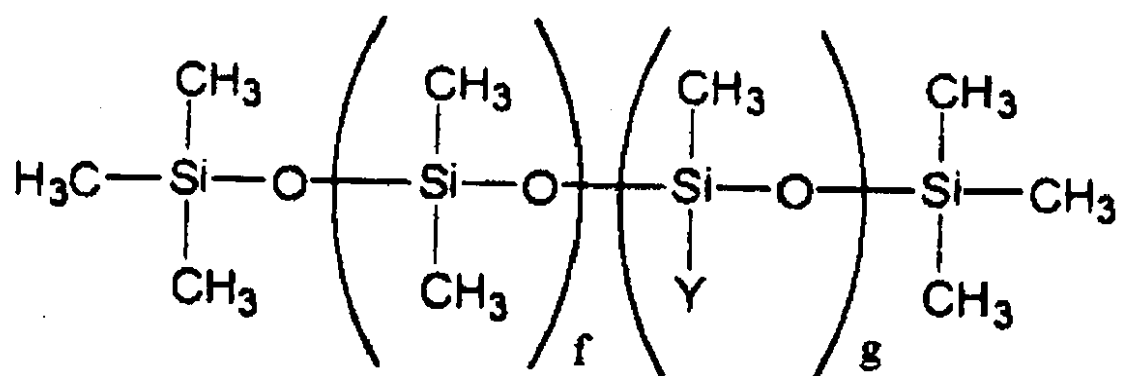
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均一次粒子径が 5 ～ 1 0 0 n m の無機顔料と、反応性置換基を有するシリコンとを含む混合物を 2 本ロールで混練処理し、得られた混練物を溶剤に分散する顔料分散体の製造方法であって、前記混練物の不揮発分が 7 5 重量 % 以上であることを特徴とする顔料分散体の製造方法であって、反応性置換基を有するシリコンが、下記一般式 (5) ～ (1 0) で示される反応性シリコンであることを特徴とする顔料分散体の製造方法。

一般式 (5)

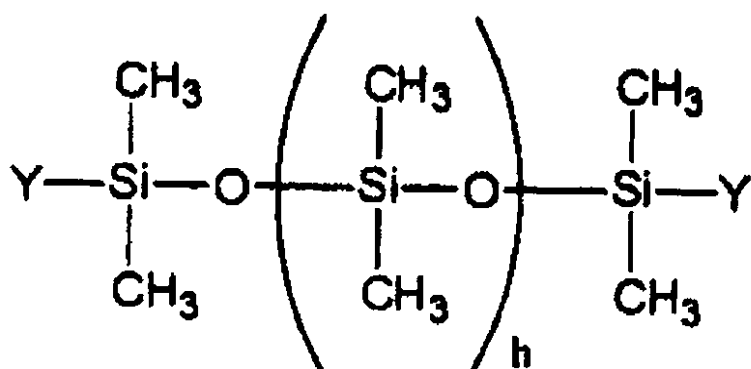
【化 1】



10

一般式 (6)

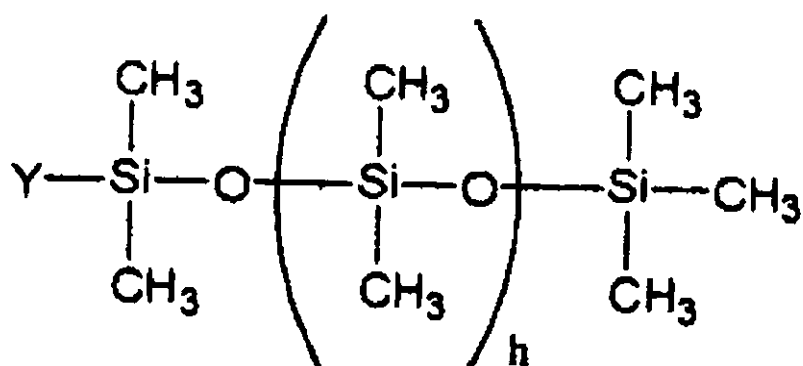
【化 2】



20

一般式 (7)

【化 3】

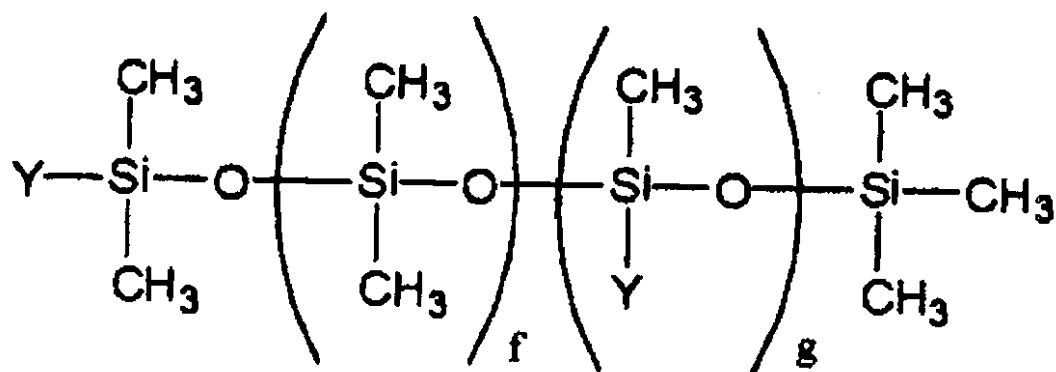


30

40

一般式 (8)

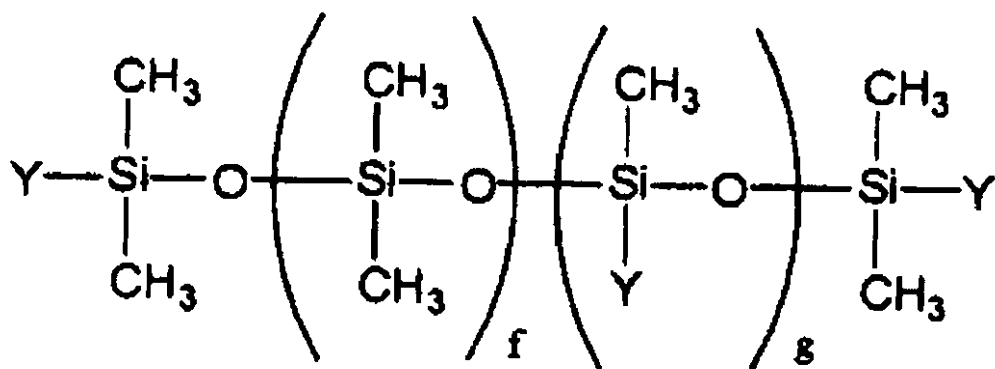
【化 4】



10

一般式 (9)

【化 5】



20

一般式 (10) $[Z - (CH_2)_a - (OC_2H_4)_b - O -]_2 P(O)(-OM)$
 (式中、Yは、一般式 (1) ~ (3) および下記一般式 (11) より選ばれる任意の置換基であり、aおよびcは、1 ~ 20の整数を表し、bは0 ~ 20の整数を表す。Aは - N(R₂)₂、- N(R₂)₃⁺X⁻、または - OHを表し、R₁およびR₂は水素原子もしくは炭素数1 ~ 4のアルキル基を表し、X⁻はハロゲン化物イオンもしくは、炭素数1 ~ 20の直鎖または分岐のアルキル基を有するカルボン酸のアニオンを表す。Mは、水素原子、4級アミンまたはアルカリ金属を表す。また、Zは下記一般式 (12) で表されるシリコン構造を表す。また、fおよびgは正の整数を表し、f + gは、20 ~ 2000を表し、gは1 ~ 20を表す。また、hは20 ~ 2000の整数を表す。)

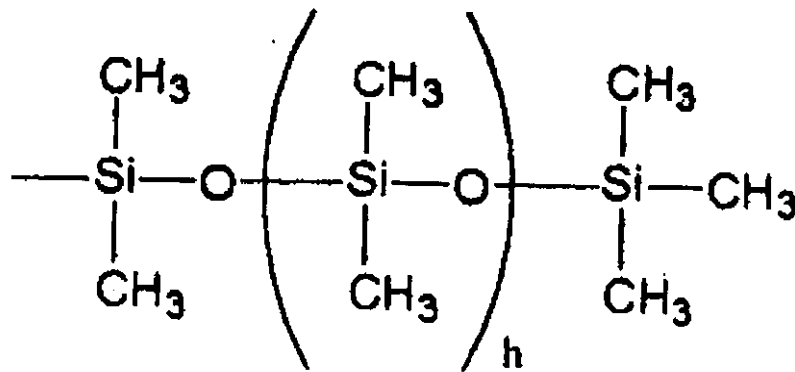
30

一般式 (1) $-(CH_2)_a - (OC_2H_4)_b - A$ 一般式 (2) $-(CH_2)_a - (OC_2H_4)_b - NR_1 - (CH_2)_c - A$ 一般式 (3) $-(CH_2)_a - COOM$ 一般式 (11) $-(CH_2)_a - (OC_2H_4)_b - O - P(O)(-OM)_2$

一般式 (12)

40

【化 6】



10

【請求項 2】

不揮発分が 75 重量 % 未満である混合物中の揮発分を、混練処理中に揮発または留去させることにより、混練物の不揮発分を 75 重量 % 以上にすることを特徴とする請求項 1 記載の顔料分散体の製造方法。

【請求項 3】

混練物を、メディア型分散機により溶剤に分散することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の顔料分散体の製造方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 いずれか記載の製造方法により製造される顔料分散体。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 いずれか記載の製造方法により製造される顔料分散体を含む化粧料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機顔料の分散安定性および塗布したときの透明性に優れ、とりわけ化粧料用途に好適な顔料分散体およびその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

化粧料においては多種多様な無機顔料が用いられているが、中でも酸化亜鉛や酸化チタンは、約 3 eV という紫外線領域の光のエネルギーに相当するバンドギャップを有し紫外線を吸収・散乱する性質をもつことから、白色顔料としての着色用途のみならず、有機系の紫外線吸収剤に代わる紫外線遮蔽材料として、日焼け止め化粧料等に用いられている。

これらの紫外線遮蔽能力を有効に利用する為には、酸化亜鉛や酸化チタンの表面積を増やすことが最も有効な手段の一つとして挙げられる。しかしながら、これらの材料は屈折率が約 2.0 ~ 2.7 であり、化粧料に用いられる一般的な配合材料の屈折率との乖離が大きい為、高い紫外線遮蔽能を得る為に高濃度で使用すると、塗布時の透明性が得られず白浮きするといった問題がある。

40

【0003】

粒子の可視光散乱強度は、その粒子と媒質が有する屈折率にも依存するが、一般的に粒径が波長の 1/2 付近で最大となり、それよりも粒径が小さくなるとレイリーの散乱式から示される様に、粒径の 6 乗に比例して散乱強度は小さくなっていく。よって、可視光（波長が 400 ~ 800 nm の光）に対しては、粒径が 200 ~ 400 nm の時に散乱強度が最大となり、それより小さくなるにつれて散乱強度が低下（透明化）していくことになる。即ち、一次粒子径の小さな粒子を高度に分散することが、表面積と透明性の確保に関しては

50

不可欠となる。

【0004】

しかしながら、酸化亜鉛や酸化チタンの様な無機粒子を溶剤やポリマー中に分散することを考えた場合、無機粒子の表面張力は媒質の表面張力に比べて大きい為、両者の表面張力の乖離が大きくなる程、粒子と媒質との界面エネルギーも大きくなり、界面エネルギーを小さくしようと粒子は凝集する。また、一次粒子径の小さな無機粒子を使用するという事は、同時に粒子の比表面積が増大することを意味し、結果として粒子同士の接触機会が増え、凝集傾向が強くなり、安定した分散体を得ることが更に難しくなる。

【0005】

これらの問題に対し、特許文献1には、アミン変性シリコーン樹脂やカルボキシル変性シリコーン樹脂を分散剤として酸化亜鉛や酸化チタンをシリコーンオイルに分散する方法が記載されている。しかしながら分散手法に関する部分について詳細な記述はなく、実施例に超音波分散やメディア型分散機による分散が例示されているが、超音波分散では分散エネルギーが弱いため十分な分散度を得られない場合が多く、またメディア型分散機を用いた場合でも顔料に対する分散剤の吸着が不十分な場合には粒子同士が再凝集してしまう問題がある。

10

特許文献2には、脂肪酸処理された酸化チタンとアミン変性のシリコーン樹脂用とシリコーンオイルのスラリーを三本ローラーで予備混練し、その他の配合剤に分散する方法が記載されている。しかしながら、こちらについても、スラリー混練のみでは分散剤の吸着が不十分な場合には白浮きや再凝集の問題が起こる。

20

【特許文献1】特開2002-80771号公報

【特許文献2】特開2001-207060号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、酸化亜鉛、酸化チタンに代表される無機顔料の分散体であり、分散性および経時安定性が良好で、且つ塗布したときの透明性に優れる、とりわけ化粧料用途に好適な顔料分散体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明の顔料分散体は、平均一次粒子径が5～100nmの無機顔料100重量部に対して、反応性置換基を有するシリコーン5～60重量部と、溶剤とを含む顔料分散体であり、該顔料分散体を用いて乾燥膜厚3μmの塗膜を形成したときの塗膜のヘイズが5%以下となることを特徴とする。

また、本発明の顔料分散体の製造方法は、平均一次粒子径が5～100nmの無機顔料と、反応性置換基を有するシリコーンとを含む混合物を2本ロールで混練処理し、得られた混練物を溶剤に分散する顔料分散体の製造方法であって、前記混練物の不揮発分が75重量%以上であることを特徴とする。

また、本発明の化粧料は、本発明の顔料分散体を含有することを特徴とする。

【0008】

40

本発明の顔料分散体において、反応性置換基を有するシリコーンは、アミノ変性シリコーン、ヒドロキシル変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーンおよびリン酸変性シリコーンからなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性シリコーンであることが好ましく、無機顔料は、酸化亜鉛および/または酸化チタンであることが好ましい。また、溶剤はシリコーンオイルであることが好ましい。

また、本発明の顔料分散体は、動的光散乱法により測定される顔料分散体の粒度分布において、累積頻度で50%の粒子径(D_{50})が20～120nmであって、且つ累積頻度で99%の粒子径(D_{99})が500nm以下となることが好ましい。

また、本発明の顔料分散体の製造方法においては、不揮発分が75重量%未満である混合物中の揮発分を、混練処理中に揮発または留去させることにより、混練物の不揮発分を

50

75重量%以上にすることができる。また、混練物は、メディア型分散機により溶剤に分散させることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の顔料分散体は、微細な無機顔料と、分散剤として働く反応性置換基を有するシリコンとを含み、且つ無機顔料が高度に分散されている為、分散安定性に優れる。また、本発明の顔料分散体を配合することで、化粧品中の無機顔料の分散度に起因する透明性や伸びなどに優れた化粧品を得ることができる。

また、本発明の顔料分散体の製造方法では、微細な無機顔料と、分散剤として働く反応性置換基を有するシリコンとを含む混合物を2本ロールで混練処理した後、溶剤に分散する為、メディア型分散機のみで顔料を塗膜形成性材料に分散する場合に比べて、はるかに短時間で、分散性および経時安定性が良好で、且つ塗布した時の透明性に優れる顔料分散体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

まず、本発明の顔料分散体に含まれる材料について説明する。

本発明の顔料分散体に含まれる無機顔料としては、化粧品で一般的に使用されている無機顔料が使用できる。例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、弁柄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム、雲母チタン、シリカ、タルク、カオリン、白雲母、絹雲母、その他雲母類、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、クレイ等が挙げられる。中でも、日焼け止め等の紫外線遮蔽性が求められる用途については、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化鉄が使用できるが、得られる塗膜が無色になることから、酸化亜鉛、酸化チタンを使用するのが好ましい。また、酸化亜鉛や酸化チタンについては、それらが有する触媒活性を抑制する為に、粒子表面をシリカ、アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物やその水和物で表面処理したものを使用することもできる。

【0011】

無機顔料は、予めカップリング剤、オルガノシリコン、高級脂肪酸、リン酸エステル、高級アルコール等で疎水化処理されていても良い。カップリング剤は、シラン系、チタネート系、アルミキレート系のいずれでも良い。シラン系カップリング剤としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】

チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、

10

20

30

40

50

イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

アルミキレート系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0013】

無機顔料の疎水化処理は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、カップリング剤等の処理剤と無機顔料を各種混合分散機に入れ、湿式または乾式で、混合、粉碎、加熱等の処理をする。具体的には、湿式処理では、ペイントコンディショナー(レッドデビル社製)、ボールミル、サンドミル(シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等)、アトライター、パールミル(アイリッヒ社製「DCPミル」等)、コボールミル、ホモキサー、ホモジナイザー(エム・テクニク社製「クレアミックス」等)、湿式ジェットミル(ジーナス社製「ジーナスPY」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等)等を使用できる。また乾式処理では、ペイントコンディショナー(レッドデビル社製)、ボールミル、アトライター、ニーダー、ローラーミル、石臼式ミル、ハイブリダイザー((株)奈良機械製作所)、メカノマイクロス((株)奈良機械製作所)、メカノフュージョンシステムAMS(ホソカワミクロン(株))等が使用できる。各種混合分散機は、これらに限定されるものではない。また、疎水処理された市販の無機顔料を使用することもできる。各種表面処理の有無によらず酸化亜鉛、酸化チタンについては、テイカ社、石原産業社ならびに堺化学社等より多数のグレードが市販されており、これらを用いることができる。

【0014】

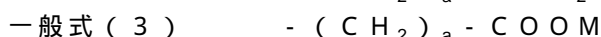
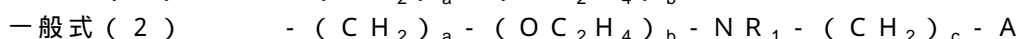
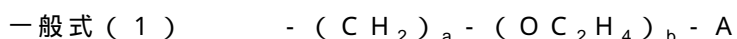
塗膜の可視光(波長が400~800nmの光)に対する透明性を考えた場合には、塗膜中に含まれる粒子の分散粒径を波長の1/2(200~400nm)以下、さらには100nm以下にすることが好ましい。即ち、一次粒子径の細かい粒子を高度に分散することが、塗膜の透明性の確保に関しては不可欠となる。よって、本発明においては、平均一次粒子径が5~100nmの無機顔料を用いる。無機顔料が針状粒子である場合は、長軸の平均長さが5~100nmのものを用いる。平均一次粒子径が100nmよりも大きな無機顔料を使用すると、光の散乱が顕著となり、透明な膜を得ることが難しくなる。また、平均一次粒子径が5nmを下回る無機顔料を用いた場合には、粒子の凝集力が強く分散が困難となる。

【0015】

本発明の顔料分散体に含まれる反応性置換基を有するシリコーンとは、反応性置換基を有するオルガノポリシロキサンであり、とりわけ反応性置換基を有するジメチルポリシロキサンが好ましい。また、反応性置換基としては、スルホン基、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基、およびこれ等の塩で構成される置換基や、水酸基、フェノール基、メルカプト基、エポキシ基等が挙げられるが、中でも、カルボキシル基またはその塩から構成される置換基を有するカルボキシル変性シリコーン、アミノ基またはその塩で構成される置換基を有するアミノ変性シリコーン、リン酸基またはその塩から構成される置換基を有するリン酸変性シリコーン、および水酸基を有するヒドロキシ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種の反応性シリコーンの使用が好ましい。

【0016】

また、反応性置換基を有するシリコーンは、オルガノポリシロキサンの少なくとも1つのケイ素原子が、下記一般式(1)~(4)で示される基で修飾された反応性シリコーンを含むことが好ましい。



(式中、aおよびcは1~20の整数を表し、bは0~20の整数を表す。また、dおよ

10

20

30

40

50

び e は 1 または 2 を表し、 $d + e = 3$ である。A は $-N(R_2)_2$ 、 $-N(R_2)_3^+X^-$ 、または $-OH$ を表し、 R_1 および R_2 は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 X^- はハロゲン化物イオンもしくは炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐のアルキル基を有するカルボン酸のアニオンを表す。M は、水素原子、4 級アミンまたはアルカリ金属を表す。

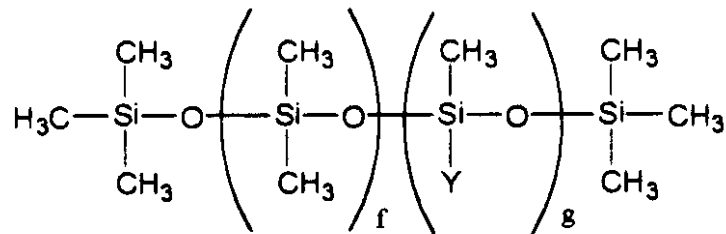
【0017】

より具体的には、反応性シリコンとして、下記一般式 (5) ~ (10) で示される反応性シリコンを 1 種以上含むことができるが、シリコンの側鎖に反応性置換基を有する下記一般式 (5)、シリコンの末端に反応性置換基を有する下記一般式 (7) および下記一般式 (10) で示される反応性シリコンの使用が分散効果の観点から好ましい。

10

一般式 (5)

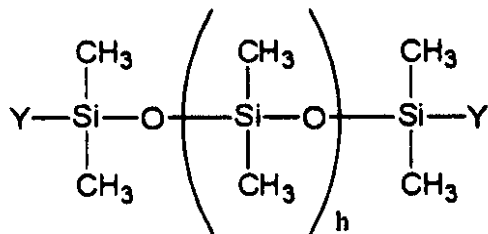
【化 1】



一般式 (6)

20

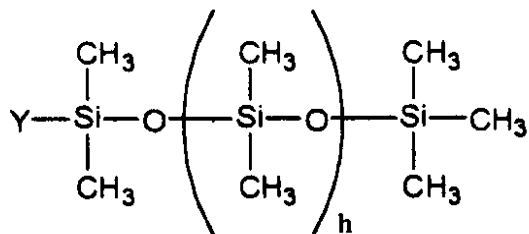
【化 2】



一般式 (7)

30

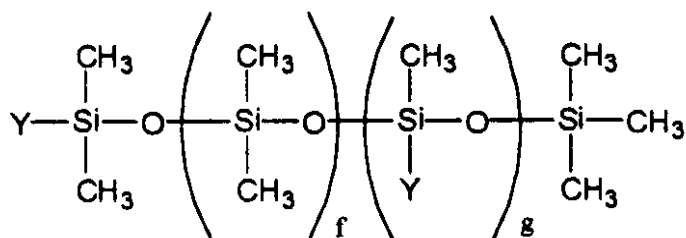
【化 3】



一般式 (8)

40

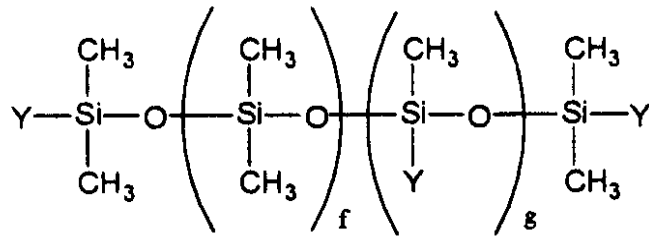
【化 4】



一般式 (9)

50

【化 5】



一般式 (10) $[Z - (\text{CH}_2)_a - (\text{OC}_2\text{H}_4)_b - \text{O} -]_2 \text{P}(\text{O})(-\text{OM})$

10

【0018】

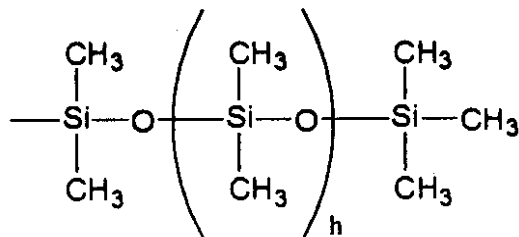
式中、Yは、上記一般式(1)～(3)および下記一般式(11)より選ばれる任意の置換基であり、aおよびcは、1～20の整数を表し、bは0～20の整数を表す。Aは $-\text{N}(\text{R}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}_2)_3^+\text{X}^-$ 、または $-\text{OH}$ を表し、 R_1 および R_2 は水素原子もしくは炭素数1～4のアルキル基を表し、 X^- はハロゲン化物イオンもしくは、炭素数1～20の直鎖または分岐のアルキル基を有するカルボン酸のアニオンを表す。Mは、水素原子、4級アミンまたはアルカリ金属を表す。また、Zは下記一般式(12)で表されるシリコン構造を表す。また、fおよびgは正の整数を表し、f+gは、20～2000を表し、gは1～20を表す。また、hは20～2000の整数を表す。f+gまたはhが20を下回ると反応性シリコンの立体障害による分散効果が小さくなり、f+gまたはhが2000を越えると、無機顔料粒子間での架橋に起因すると思われる分散効果の低下が懸念される。

20

一般式 (11) $-(\text{CH}_2)_a - (\text{OC}_2\text{H}_4)_b - \text{O} - \text{P}(\text{O})(-\text{OM})_2$

一般式 (12)

【化 6】



30

【0019】

反応性置換基を有するシリコンとしては、信越化学工業社、チッソ社、東芝シリコン社、東レダウコーニング社等より市販されている各種反応性シリコンを使用しても良い。例えば、信越化学工業社製「KF-8010、X22-161A、X22-161B、X22-1660B-3、KF-8008、KF-8012、KF-393、KF-859、KF-860、KF-861、KF-865、KF-867、KF-867S、KF-869、KF-880、KF-8015、KF-8002、KF-8004、KF-8005、KF-858、KF-864、KF-865、KF-868、KF-8003(アミノ変性シリコン)、X-22-162C、X-22-3701E、X-22-3710(カルボキシル変性シリコン)、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003、X-22-4015、X-22-170DX、X-22-176DX、X-22-176F(ヒドロキシル変性シリコン)」、チッソ社製「サイラプレーンFM-3311、FM-3321、FM-3325(アミノ変性シリコン)、FM-4411、FM-4421、FM-4425、FM-0411、FM-0421、FM-0425、FM-DA11、FM-DA21、FM-DA26(ヒドロキシル変性シリコン)」等が上げられるがこれらに限定されない。

40

【0020】

50

反応性置換基を有するシリコーンは、単独で使用しても良いし、２種以上を併用しても良い。また、非反応性の変性シリコーンと併用しても良い。非反応性の変性シリコーンとしては、ポリエーテル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、フッ素化アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン等が挙げられる。

【００２１】

本発明の顔料分散体に用いられる溶剤としては、反応性シリコーンを溶解する溶剤であれば特に限定はないが、顔料分散体の使用される用途によりこれを選択する。特に化粧料用途に用いる場合は、パラフィン系の溶剤やシリコーンオイル系の溶剤の使用が好ましく、更に好ましくは、非反応性シリコーンを使用する。具体的には、ジメチルポリシロキサンやメチルフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、並びに、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の環状ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、フッ素化アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン等が挙げられる。

10

【００２２】

本発明の顔料分散体における反応性置換基を有するシリコーンの添加量は、無機顔料１００重量部に対して５～６０重量部、好ましくは１０～５５重量部、更に好ましくは、１５～５０重量部である。添加量が５重量部未満では十分な分散度が得られず、また６０重量部を越える量を添加しても顕著な分散効果は得られない。

また、本発明の顔料分散体における溶剤の添加量は、用途によって異なるが、無機顔料１００重量部に対して、４０～１０００重量部の量で用いることができる。

20

【００２３】

本発明における顔料分散体は、乾燥膜厚３μmの塗膜を形成したときの塗膜のヘイズが５％以下、好ましくは４％以下となる。乾燥塗膜のヘイズが５％を越える顔料分散体では、顔料分散体を配合した化粧料における塗布時の透明性が悪く、白浮きすることがある。

また、本発明の顔料分散体における無機顔料の分散粒度は、動的光散乱法により測定される顔料分散体の粒度分布において、累積頻度で５０％の粒子径（ D_{50} ）が２０～１２０nm、好ましくは２０～１００nmであって、且つ累積頻度で９９％の粒子径（ D_{99} ）が５００nm以下、好ましくは４００nm以下であることが好ましい。 D_{50} が１２０nmを越えると塗布時の透明性が得にくくなる。また、 D_{50} が１２０nm以下であっても、 D_{99} が５００nmを越えてしまうと経時での沈降や透明性の低下が顕著となる。

30

【００２４】

次に、顔料分散体の製造方法について説明する。

本発明の顔料分散体は、平均一次粒子径が５～１００nmの無機顔料と、反応性置換基を有するシリコーンとを含む混合物を２本ロールで混練処理し、得られた混練物を溶剤に分散することにより製造するが、このとき混練物の不揮発分を７５重量％以上にする事で優れた分散効果を得ることができる。

【００２５】

まず、無機顔料と反応性置換基を有するシリコーンとを含む混合物の２本ロールによる混練処理について説明する。本発明における２本ロールによる混練処理は、２本ロールによるせん断力を利用して無機顔料粒子の凝集体を解砕しつつ、粒子表面に反応性置換基を有するシリコーンを吸着させるものである。無機顔料と反応性置換基を有するシリコーンとを含む混合物の２本ロールによる混練処理を行うときには、先ず、無機顔料１００重量部に対し、反応性置換基を有するシリコーン５～６０重量部（有効成分換算）、好ましくは１０～５５重量部、更に好ましくは１５～５０重量部を常温もしくは加熱下で混合し、均質な混合物を作る。無機顔料に対する反応性置換基を有するシリコーン量が５重量部を下回ると、顔料分散体の分散安定性が低下する。また、材料の組合せによるが、６０重量部を上回る反応性置換基を有するシリコーンを使用しても顕著な分散効果が得られないとともに、２本ロールによる混練処理工程の作業性が悪化することがある。

40

【００２６】

また、無機顔料と反応性置換基を有するシリコーンの混合物を作るときには、溶剤を加

50

えることができる。このとき溶剤としては特に限定されない。例えば、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、その他エーテル類、セロソルブ類、カルピトール類、芳香族類、揮発性のシリコンオイル等の溶剤が使用できるが、最終的な用途に合わせて溶剤を選択することが好ましい。

溶剤の添加量は、用いる無機顔料や反応性置換基を有するシリコンの種類によって異なるが、無機顔料 100 重量部に対して、溶剤 1 ~ 50 重量部を添加することが好ましい。溶剤の添加による反応性置換基を有するシリコンの軟化、および無機顔料の反応性置換基を有するシリコンに対する濡れの向上等により混合物の均一性が向上することで、分散促進の効果が期待される。

【0027】

混合の方法としては、溶剤を使用する場合は、先ず溶剤に反応性置換基を有するシリコンを溶解または分散したものに、攪拌しながら無機顔料を添加するか、無機顔料を攪拌しながら、溶剤に反応性置換基を有するシリコンを溶解または分散したものを添加することが、混合物の均一性を向上させる上で好ましい。また、攪拌や混合については、ヘラ等を使用して手で混合してもよいが、ディスパー、自動乳鉢、ニーダー、プラネタリーミキサー等の公知の攪拌混合装置を用いることもできる。

こうして得られた無機顔料と反応性置換基を有するシリコンの混合物を、2本ロールにて混練処理し、断片状もしくはシート状の混練物を得る。このとき、2本あるロール間に温度差および回転数差を設けることが好ましい。また、ロール間に設ける温度差としては 5 ~ 200 が好ましく、ロール間に設ける回転数差としては、片方のロールの回転数を 1 としたときに、もう片方のロールの回転数を 1.05 ~ 2 とするのが好ましい。また混練時間や混練回数は、希望する混練度に応じて任意に設定できる。

【0028】

また、このとき、混練物の不揮発分を 75 重量%以上、好ましくは 85 重量%以上、更に好ましくは 90 重量%以上にすることが、分散効果を得る上で好ましい。混練物の不揮発分が 75 重量%を下回ると、混練物が過剰に軟化し、混練時に十分なせん断力が掛からず顔料粒子の凝集が十分に解砕されないことがある。混練物の不揮発分を 75 重量%以上に上げる方法としては、不揮発分が 75 重量%未満である混合物中の溶剤分を、混練処理中に揮発または留去させることにより、混練物の不揮発分を 75 重量%以上にしても良い。

得られた混練物がシート状の場合は、粉碎して断片状または粉状とした後に、次の溶解、分散工程に使用するのが好ましい。シート状の混練物を粉碎する方法としては、通常の粉碎機を用いればよく、特に限定されない。

【0029】

顔料と反応性置換基を有するシリコンとの“混合における均一処理”という観点から考えると、一般的には乾式処理に比して溶剤中で行う湿式処理の方が有利であるが、湿式処理において反応性置換基を有するシリコンが顔料に吸着する為には、反応性置換基を有するシリコンを溶解している溶剤からの脱溶媒和の過程を経なければならないとともに、反応性置換基を有するシリコンは“溶剤への溶解”と“顔料への吸着”という平衡状態にある為、顔料に対する強固な吸着が進みにくい。本発明における2本ロール処理では、はじめに湿潤混合物とした場合でも、後に加熱したロールで混練処理を行い、混練処理が進むにつれて溶剤は揮発し、最終的には乾式処理またはそれに近い状態となるため、ロールの強力なせん断作用による顔料の解凝集と相まって樹脂の強固な吸着が起こるものと考えられる。

【0030】

上記の混練処理によって得られた無機顔料と反応性置換基を有するシリコンを含む混練物を、溶剤に分散する。好ましくは分散機により溶剤に分散することで液状の顔料分散体を得られる。2本ロールによる混練処理と、湿式メディア型分散機による分散処理を併用すると、メディア型分散機単独で長時間分散を行う場合に比べて、分散時間が大幅に短縮されるとともに、ベッセルやメディアの摩耗等に起因するコンタミネーションを大幅

10

20

30

40

50

軽減できるため好ましい。

【0031】

分散時に使用する溶剤としては、反応性置換基を有するシリコーンを溶解する溶剤であれば特に限定はないが、顔料分散体の使用される用途によりこれを選択することが好ましい。特に化粧料用途に用いる場合は、パラフィン系の溶剤やシリコーンオイル系の溶剤の使用が好ましく、更に好ましくは、非反応性シリコーンを使用する。具体的には、ジメチルポリシロキサンやメチルフェニルポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサン、並びに、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の環状ポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、フッ素化アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン等が挙げられる。

10

【0032】

無機顔料および反応性置換基を有するシリコーンの混練物を、溶剤に分散する方法としては、上記混練物をディゾルバー等の高速攪拌機を用いて溶剤に分散し、その後各種分散機で更に分散処理をすることが、均一且つ微細に無機顔料が分散した分散体を得ることができるため好ましい。

分散機としては、通常顔料分散に用いる分散機、例えば、ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、コボールミル、ホモキサー、ホモジナイザー（エム・テクニク社製「クレアミックス」等）、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）等を用いることができる。コスト、処理能力等を考えた場合、メディア型分散機を用いることが好ましい。また、メディアとしては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、磁性ビーズ、ステンレスビーズ等を用いることができる。

20

【0033】

最後に、本発明の顔料分散体を含有する化粧料について説明する。

化粧料は、上記顔料分散体に、目的に応じて通常化粧品に使用される成分を配合したものである。通常化粧品に使用される成分としては、例えば、オリーブ油、ヤシ油、サフラワー油、ヒマシ油などの油脂類、ラノリン、ホホバ油、カルナバロウ等のロウ類、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン等の炭化水素類、脂肪酸類、アルコール類、オクタン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピルなどのエステル油、ジメチルポリシロキサンなどのシリコーンオイル、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、ヒアルロン酸等の保湿剤、トコフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン等の酸化防止剤、メチルパラベン、エチルパラベン、プロピルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、各種界面活性剤、増粘剤、消炎剤、ビタミン、ホルモン等の薬剤、香料等が挙げられるがこれらに限定されない。

30

本発明の顔料分散体に上記成分を配合する方法としては、ディスパー等の攪拌機を用いて顔料分散体に各種成分を配合しても良いし、前記混練物を溶剤に分散するときに配合することもできる。

【実施例】

40

【0034】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。実施例中、部は重量部、％は重量％を表す。また、2本ロールによる混練処理によって得られた混練物の不揮発分は、該混練物を140℃の熱風オーブンで1時間乾燥したときの乾燥前後の重量差から求めた。分散粒度は、累積頻度で50％および99％の平均粒子径(D_{50} および D_{99})を動的光散乱方式の粒度分布計（日機装社製「マイクロトラックUPA」）を用いて測定した。また、塗膜の透明性(ヘイズ)については、基材（100μmのPETフィルム）に塗布した塗膜をヘイズメーター（日本電色社製「COH-300A」）で評価した。

【0035】

50

< 顔料分散体の作製と評価 >

(実施例 1)

微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、堺化学社製「FINEX 50」：アルミナ、シリカ処理）100部と、一般式（5）で示されるアミノ変性シリコン（信越化学工業社製「KF-867S」）30部およびエタノール30部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Aを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Aの不揮発分は99.5%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン91.4部に、混練物A 130.6部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Aを得た。

10

【0036】

(実施例 2)

微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、テイカ社製「MZ-505S」：メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、一般式（5）で示されるアミノ変性シリコン（信越化学工業社製「KF-867S」）25部およびエタノール20部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Bを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Bの不揮発分は99.8%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン74.8部に、混練物B 125.2部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Bを得た。

20

【0037】

(実施例 3)

微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、テイカ社製「MZ-505S」：メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、一般式（5）で示されるカルボキシル変性シリコン（信越化学工業社製「X-22-3701E」）25部およびエタノール20部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Cを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Cの不揮発分は97.0%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン204.2部に、混練物C 128.8部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Cを得た。

30

【0038】

(実施例 4)

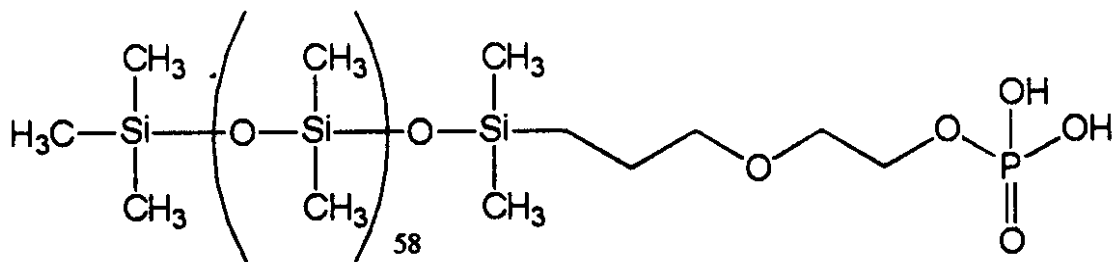
微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、テイカ社製「MZ-505S」：メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、下記一般式（13）で表されるリン酸変性シリコン（樹脂A）25部およびエタノール20部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Dを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Dの不揮発分は96.2%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン70部に、混練物D 130部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Dを得た。

40

【0039】

一般式（13）

【化 7】



【 0 0 4 0 】

10

(実施例 5)

微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、テイカ社製「MZ - 505S」：メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、シリコンの末端にヒドロキシル基を有するヒドロキシル変性シリコン（チッソ社製「FM - 0425」）25部およびエタノール20部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Eを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Eの不揮発分は98.3%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン72.9部に、混練物E127.1部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Eを得た。

20

【 0 0 4 1 】

(実施例 6)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：短径約10nm、長径約60nm、石原産業社製「TTO - V3」：Al(OH)₃処理品）100部と、一般式(5)で示されるアミノ変性シリコン（信越化学工業社製「KF - 867S」）40部およびエタノール30部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Fを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Fの不揮発分は96.8%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン105.4部に、混練物F144.6部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Fを得た。

30

【 0 0 4 2 】

(実施例 7)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：短径約10nm、長径約60nm、石原産業社製「TTO - V4」：Al(OH)₃、ステアリン酸処理品）100部と、一般式(5)で示されるアミノ変性シリコン（信越化学工業社製「KF - 867S」）30部およびエタノール30部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を2本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物Gを得た。このとき、2本あるロールのうち、片方のロールの温度を80℃、回転数を30rpmとし、残りの1本を常温、回転数を20rpmとした。また、混練物Gの不揮発分は94.0%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン111.7部に、混練物G138.3部を、高速ディスパーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Gを得た。

40

【 0 0 4 3 】

(実施例 8)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：約10nm、テイカ社製「MTY - 02」：アルミナ、シリカ、メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、一般式(5)で示されるアミノ変性シリコン（信越化学工業社製「KF - 867S」）35部および

50

エタノール 40 部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を 2 本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物 H を得た。このとき、2 本あるロールのうち、片方のロールの温度を 80 、回転数を 30 rpm とし、残りの 1 本を常温、回転数を 20 rpm とした。また、混練物 H の不揮発分は 94.5 % であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン 107.2 部に、混練物 H 142.8 部を、高速ディスペーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に 2 時間分散し、顔料分散体 H を得た。

【0044】

(実施例 9)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：約 10 nm、テイカ社製「MTY-02」：アルミナ、シリカ、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理品）100 部と、一般式（5）で示されるカルボキシル変性シリコーン（信越化学工業社製「X-22-3701E」）35 部およびエタノール 30 部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を 2 本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物 I を得た。このとき、2 本あるロールのうち、片方のロールの温度を 80 、回転数を 30 rpm とし、残りの 1 本を常温、回転数を 20 rpm とした。また、混練物 I の不揮発分は 98.2 % であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン 195.5 部に、混練物 I 137.5 部を、高速ディスペーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に 2 時間分散し、顔料分散体 I を得た。

【0045】

(実施例 10)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：約 10 nm、テイカ社製「MTY-02」：アルミナ、シリカ、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理品）100 部と、リン酸変性シリコーン（樹脂 A）35 部およびエタノール 30 部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を 2 本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物 J を得た。このとき、2 本あるロールのうち、片方のロールの温度を 80 、回転数を 30 rpm とし、残りの 1 本を常温、回転数を 20 rpm とした。また、混練物 J の不揮発分は 97.1 % であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン 111 部に、混練物 J 139 部を、高速ディスペーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に 2 時間分散し、顔料分散体 J を得た。

【0046】

(実施例 11)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：約 10 nm、テイカ社製「MTY-02」：アルミナ、シリカ、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理品）100 部と、シリコーン末端にヒドロキシル基を有するヒドロキシル変性シリコーン（チッソ社製「FM-0425」）35 部およびエタノール 30 部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を 2 本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物 K を得た。このとき、2 本あるロールのうち、片方のロールの温度を 80 、回転数を 30 rpm とし、残りの 1 本を常温、回転数を 20 rpm とした。また、混練物 K の不揮発分は 98.8 % であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン 113.4 部に、混練物 K 136.6 部を、高速ディスペーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に 2 時間分散し、顔料分散体 K を得た。

【0047】

(比較例 1)

微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径：約 20 nm、堺化学社製「FINEX50」：アルミナ、シリカ処理）100 部と、一般式（5）で示されるアミノ変性シリコーン（信越化学工業社製「KF-867S」）30 部およびデカメチルシクロペンタシロキサン 51 部を室温下で混合し、均質な湿潤混合物を得た。この湿潤混合物を 2 本ロールで繰り返し混練処理し、固形の混練物 L を得た。このとき、2 本あるロールのうち、片方のロールの温度を 30 、回転数を 30 rpm とし、残りの 1 本を常温、回転数を 20 rpm とした。

また、混練物Lの不揮発分は73.0%であった。続いて、デカメチルシクロペンタシロキサン43.9部に、混練物L 178.1部を、高速ディスペーを用いて分散した後にガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Lを得た。

【0048】

(比較例2)

微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径:約20nm、テイカ社製「MZ-505S」:メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品)100部と、一般式(5)で示されるアミノ変性シリコーン(信越化学工業社製「KF-867S」)25部およびデカメチルシクロペンタシロキサン125部をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイン
10

トシェーカーで4時間分散し、顔料分散体Mを得た。

【0049】

(比較例3)

微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径:約20nm、テイカ社製「MZ-505S」:メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品)100部と、一般式(5)で示されるアミノ変性シリコーン(信越化学工業社製「KF-867S」)25部およびデカメチルシクロペンタシロキサン125部を混合した後、70 に加熱した3本ロールで混練処理し、ペースト状の混練物Nを得た。混練物Nの不揮発分は、55.0%であった。続いて、混練物
20

N 227.3部およびデカメチルシクロペンタシロキサン22.7部をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散

体Nを得た。

【0050】

(比較例4)

微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径:約20nm、テイカ社製「MZ-505S」:メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品)100部と、一般式(5)で示されるカルボキシル変性シリコーン(信越化学工業社製「X-22-3701E」)25部およびデカメチルシクロペンタシロキサン125部を混合した後、70 に加熱した3本ロールで混練処理し、ペースト状の混練物Oを得た。混練物Oの不揮発分は、54.3%であった。続
30

いて、混練物O 230.2部およびデカメチルシクロペンタシロキサン102.8部をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間

分散し、顔料分散体Oを得た。

【0051】

(比較例5)

微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径:約20nm、テイカ社製「MZ-505S」:メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品)100部と、リン酸変性シリコーン(樹脂A)25部およびデカメチルシクロペンタシロキサン125部を混合した後、70 に加熱した3本ロールで混練処理し、ペースト状の混練物Pを得た。混練物Pの不揮発分は、55.7%であった。続いて、混練物P 224.4部およびデカメチルシクロペンタシロキ
40

サン25.6部をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Pを得た。

【0052】

(比較例6)

微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径:約20nm、テイカ社製「MZ-505S」:メチルハイドロジェンポリシロキサン処理品)100部と、シリコーン末端にヒドロキシル基を有するヒドロキシル変性シリコーン(チッソ社製「FM-0425」)25部およびデカメチルシクロペンタシロキサン125部を混合した後、70 に加熱した3本ロールで混練処理し、ペースト状の混練物Qを得た。混練物Qの不揮発分は、56.8%であった。続いて、混練物Q 220.1部およびデカメチルシクロペンタシロキサン29.9部
50

をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Qを得た。

【 0 0 5 3 】

(比較例 7)

微粒子酸化チタン（平均一次粒子径：約 15 nm、テイカ社製「MTY - 02」：アルミナ、シリカ、メチルヒドロジェンポリシロキサン処理品）100部と、一般式（5）で示されるアミノ変性シリコーン（信越化学工業社製「KF - 867S」）35部およびデカメチルシクロペンタシロキサン115部を混合した後、70 に加熱した3本ロールで混練処理し、ペースト状の混練物Rを得た。混練物Rの不揮発分は、60.1%であった。続いて、混練物R 224.6部およびデカメチルシクロペンタシロキサン25.4部をガラス瓶に仕込み、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーで更に2時間分散し、顔料分散体Rを得た。

10

【 0 0 5 4 】

実施例1～11および比較例1～7で得られた顔料分散体の初期分散粒度（ D_{50} 、 D_{99} ）、および当該顔料分散体を50 で10日の促進経時試験にかけたときの分散粒度（ D_{50} 、 D_{99} ）を測定した。また、厚さ100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムに、バーコーターを用いて、実施例1～11および比較例1～7で得られた顔料分散体を塗布し、熱風オーブンで加熱乾燥することより乾燥膜厚が3 μm の塗膜を形成し、塗膜のヘイズを測定した。結果を表1に示す。尚、表中のメチコンとは、メチルヒドロジェンポリシロキサンを示す。また、表中のヘイズの値は、基材であるPETフィルムのヘイズを差し引いた値である。

【表 1】

	分散体	無機顔料	無機顔料表面処理	反応性シリコーン		湿線処理	湿線物不揮発分	ペイントシェーカ分散時間	粒度(nm)		塗膜のヘイズ	経時粒度(nm)	
				反応性置換基	無機顔料100部に對する量				D50	D99		D50	D99
実施例1	A	ZnO	アルミナ/シリカ	7シ/基	30部	2本ロール	99.5%	2hr	110	460	2.9	113	480
実施例2	B	ZnO	メコン	7シ/基	25部	2本ロール	99.8%	2hr	45	248	0.3	49	258
実施例3	C	ZnO	メコン	カルボキシル基	25部	2本ロール	97.0%	2hr	98	398	1.8	105	410
実施例4	D	ZnO	メコン	リン酸基	25部	2本ロール	96.2%	2hr	76	422	1.6	76	420
実施例5	E	ZnO	メコン	ヒドロキシル基	25部	2本ロール	98.3%	2hr	42	340	0.9	50	370
実施例6	F	TiO2	Al(OH)3	7シ/基	40部	2本ロール	96.8%	2hr	45	311	3	47	308
実施例7	G	TiO2	Al(OH)3/ステアリン酸	7シ/基	30部	2本ロール	94.0%	2hr	38	224	1.6	49	240
実施例8	H	TiO2	アルミナ/シリカ メコン	7シ/基	35部	2本ロール	94.5%	2hr	34	220	1	41	233
実施例9	I	TiO2	アルミナ/シリカ メコン	カルボキシル基	35部	2本ロール	98.2%	2hr	48	288	2.8	58	300
実施例10	J	TiO2	アルミナ/シリカ メコン	リン酸基	35部	2本ロール	97.1%	2hr	38	231	1.4	48	244
実施例11	K	TiO2	アルミナ/シリカ メコン	ヒドロキシル基	35部	2本ロール	98.8%	2hr	40	242	2	41	254
比較例1	L	ZnO	アルミナ/シリカ	7シ/基	30部	2本ロール	73.0%	2hr	215	660	36	380	920
比較例2	M	ZnO	メコン	7シ/基	25部	なし	***	4hr	160	520	8	230	854
比較例3	N	ZnO	メコン	7シ/基	25部	3本ロール	55.0%	2hr	162	693	8.9	195	889
比較例4	O	ZnO	メコン	カルボキシル基	25部	3本ロール	54.3%	2hr	144	548	9.1	208	803
比較例5	P	ZnO	メコン	リン酸基	25部	3本ロール	55.7%	2hr	179	411	7.5	260	689
比較例6	Q	ZnO	メコン	ヒドロキシル基	25部	3本ロール	56.8%	2hr	151	531	6.4	287	849
比較例7	R	TiO2	アルミナ/シリカ メコン	7シ/基	35部	3本ロール	60.1%	2hr	79	535	25	88	630

【0055】

＜化粧料の調整＞

実施例1～11および比較例1～7で得られた顔料分散体A～Rを、それぞれ表2に示した組成で配合して、日焼け止め化粧料を得た。尚、表中の数字は重量部を示す。

【 表 2 】

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
使用顔料分散体	分散体A	分散体B	分散体C	分散体D	分散体E	分散体F	分散体G	分散体H	分散体I	分散体J	分散体K
1)各種分散体	26.7	24.0	40.0	24.0	24.0	30.0	30.0	30.0	40.0	30.0	30.0
2)デカメチルシクロペンタシロキサン	18.8	21.5	5.5	21.5	21.5	15.5	15.5	15.5	5.5	15.5	15.5
3)ジメチルポリシロキサン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
4)エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
5)グリセリン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
6)精製水	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14				
使用顔料分散体	分散体L	分散体M	分散体N	分散体O	分散体P	分散体Q	分散体R				
1)各種分散体	26.7	30.0	30.0	40.0	30.0	30.0	30.0				
2)デカメチルシクロペンタシロキサン	18.8	15.5	15.5	5.5	15.5	15.5	15.5				
3)ジメチルポリシロキサン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0				
4)エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0				
5)グリセリン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				
6)精製水	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0				
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0				

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

成分 1) ~ 3) を混合したものに、予め混合した成分 4) ~ 6) の混合物を、ホモジナイザーで攪拌しながら徐々に添加して日焼け止め化粧料を調整した。

< 化粧料の評価 >

20 ~ 50 歳代の女性 10 名に実施例 12 ~ 22 および比較例 8 ~ 14 で調整した日焼け止め化粧料を使用してもらい、塗布時の白浮きの程度 (透明性) および肌上での伸びの良し悪しを、相互に評価してもらった。白浮き、伸びの評価は、それぞれ 5 段階 (1 ~ 5) 評価で行い、数値が大きい程状態が良好であることを意味する。以上の評価結果を表 3 に示す。なお、表 3 中の値は、10 人の評価の平均値である。

【表 3】

	使用 分散体	白浮き	伸び		使用 分散体	白浮き	伸び
実施例 12	A	4.0	4.2	比較例 8	L	2.4	2.4
実施例 13	B	4.6	4.7	比較例 9	M	2.9	3.0
実施例 14	C	4.0	3.9	比較例 10	N	2.7	2.9
実施例 15	D	4.1	4.0	比較例 11	O	2.5	2.5
実施例 16	E	4.4	4.3	比較例 12	P	2.7	2.5
実施例 17	F	3.9	4.0	比較例 13	Q	2.8	2.9
実施例 18	G	3.9	4.1	比較例 14	R	2.2	2.7
実施例 19	H	4.3	4.4				
実施例 20	I	4.0	3.9				
実施例 21	J	4.2	4.0				
実施例 22	K	4.2	4.2				

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の顔料分散体は、化粧料、およびシリコンゴム等のシリコン系材料での使用が可能である。

また、本発明の顔料分散体は、パラフィンオイル系やシリコンオイル系での無機顔料の分散性に優れる為、上記の用途において、色彩だけでなく紫外線吸収等の光学特性など、無機顔料が有する性能を効果的に得ることができる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 K	8/898	(2006.01)
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)

A 6 1 K	8/898
A 6 1 Q	17/04

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 9 0 1 2 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 8 0 7 7 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 5 9 6 8 (WO , A 1)
 特開 2 0 0 7 - 0 0 1 8 6 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 3 1 5 4 7 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 6 7 9 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 1 8 2 6 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 0 6 4 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 1 9 4 2 4 (J P , A)
 特開平 0 8 - 0 0 3 0 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J	1 3 / 0 0
A 6 1 K	8
A 6 1 Q	
C 0 9 C	3 / 1 2
C 0 9 D	1 7 / 0 0