

(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
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/142047 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/85 (2006.01)	A61Q 1/00 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)	A61Q 5/00 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)	A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)	A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01)	C01B 13/14 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)	C09C 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054377

(22) 国際出願日: 2009年3月3日(03.03.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-133521 2008年5月21日(21.05.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三好化成株式会社(MIYOSHI KASEI, INC.) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地の1 Saitama (JP). ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2-4-12 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川幸夫(HASEGAWA, Yukio) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地の1 三好化成株式会社内 Saitama (JP). 竹内康(TAKEUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地の1 三好化成株式会社内 Saitama (JP). 今関雅文(IMAZEKI, Masafumi) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地の1 三好化成株式会社内 Saitama (JP). 坪山弘(TSUBOYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地の1 三好化成株式会社内 Saitama (JP). 野口幸嗣(NOGUCHI, Yukitsugu) [JP/JP]; 〒3360975 埼玉県さいたま市緑区代山原ノ下705番地

の1 三好化成株式会社内 Saitama (JP). 前田昌彦(MAEDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 福田晃之(FUKUDA, Akiyuki) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 丸山茂(MARUYAMA, Shigeru) [JP/JP]; 〒5660044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中谷光夫(NAKATANI, Mitsuo); 〒1040032 東京都中央区八丁堀3-12-5 九管ビル5階 光内外特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) 発明の名称: 表面処理粉体及びこれを配合した化粧料

(57) Abstract: Provided is a surface-treated powder which is excellent in terms of usability and is highly adhesive to skin. This powder is coated with a surface-treating agent which comprises a fluorine-containing copolymer consisting of (a) a fluorine-containing monomer represented by general formula (I) and (b) an alkoxy-containing monomer represented by general formula (II). This powder is usable in various cosmetics. $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ (I) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{RO})_q-\text{X}^2$ (II)

(57) 要約: 使用性、肌への密着性に優れている表面処理粉体を提供し、該粉体は、(a) 一般式(I)の含フッ素単量体及び(b) 一般式(II)のアルコキシ基含有単量体の含フッ素共重合体からなる表面処理剤で被覆されている。各種の化粧料に使用される。 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ (I) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{RO})_q-\text{X}^2$ (II)



WO 2009/142047 A1

[書類名] 明細書
[発明の名称] 表面処理粉体及びこれを配合した化粧料
[技術分野]

[0001]

本発明は、表面処理粉体、詳しくは、粉体粒子の少なくとも一部の表面が、特定の含フッ素共重合体を少なくとも含む化合物で被覆されている表面処理粉体、及びこれを含有する化粧料等に関する。

[0002]

本発明の表面処理粉体は、使用性、肌への密着性に優れ、かつ、化粧料製剤に配合される他の成分との親和性に優れている。このような表面処理粉体を配合した化粧料は使用感、化粧仕上り、化粧持続性、更には、品質安定性、生体や環境への安全性に優れている。

[0003]

更に、本発明の表面処理粉体は、好ましくは化粧料用の表面処理粉体として使用することができるが、化粧料のみならずインク、塗料、樹脂マスターバッチ、紙等に配合される粉体フィラー、セラミック材料、磁性材料、レアアース、光学材料、導電材料、電圧材料等の各種分野にも適用可能である。

[背景技術]

[0004]

従来、化粧料に使用される含フッ素化合物処理粉体としてはパーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルシランによる表面処理粉体が開示されている（特許文献1及び2）。これらの処理粉体は撥水撥油性を有し肌より分泌される汗や皮脂に対する耐性があるが他の化粧料用原料との親和性が悪く製剤化にはかなり制限があり使用感や肌への密着性に関して未だ充分ではなかった。また、空気中では油である皮脂をはじくものの汗と皮脂が共存する系（夏の汗をかき易い環境下）では撥油性（耐皮脂性）が弱くなり化粧持続性に課題があった。この課題を解決したものとしてパーフルオロアルキルアクリレートとシリコーンマクロマー、ポリアルキレングリコールアクリレートの含フッ素共重合体の表面処理粉体が開示されている（特許文献3）。しかしながら、分子中にシリコーン鎖を導入すると撥油性が落ちる欠点があった。また、特許文献4には、パーフルオロアルキルアクリレートとポリアルキレングリコールアクリレートの共重合体の表面処理粉体が開示され、その明細書の実施例には炭素数6以下のフルオロアルキル基とHEMAの組み合わせは水中撥油性が弱いことが開示されている（特許文献4）。

[0005]

近年、炭素数が8以上フルオロアルキル基を含有する化合物は分解又は代謝により含フッ素カルボン酸であるPFOAを生成する可能性があると考えられ環境への負荷の懸念が明らかとなってきた。これを受け粉体処理に使用されるフルオロアルキル化合物は炭素数が6以下の短鎖化合物への代替が始まっている。例えば、炭素数6以下のフルオロアルキル基を有し撥水撥油性の優れる含フッ素共重合体やフルオロアルキルシランが開示されている（特許文献5及び6）。

[0006]

撥水撥油性の目的で分子中にフッ素セグメントと親水性セグメントを有するグラフト共重合体が開示されている。また、水に対する十分な溶解性を有し、かつ耐水性や

[0007]

- [特許文献1]特開昭62-250074号公報
 [特許文献2]特開平2-218603号公報
 [特許文献3]特開2008-50620号公報
 [特許文献4]特開2000-290640号公報
 [特許文献5]特開2007-210939号公報
 [特許文献6]特開2007-238690号公報
 [特許文献7]WO95/18194号公報
 [特許文献8]特開2005-213485号公報

[発明の開示]

[発明が解決しようとする課題]

[0008]

しかしながら、従来の撥水撥油性を示すフッ素処理粉体は他の化粧料用原料との溶解性、乳化性、分散性が悪く、製剤化のバリエーションが狭いという課題があった。また、従来の含フッ素化合物処理粉体においては、撥水撥油性を有しながら使用性が良く、肌への優れた密着性があり、化粧料に使用した場合に使用性に優れ化粧仕上りと化粧持続性を両立させるには未だ十分ではなく、更には、生体や環境への安全性に配慮された炭素数が6以下のフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物処理粉体はなかった。さらに、化粧料製剤に配合される他の成分との親和性に優れる炭素数が6以下のフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物処理粉体はなかった。従って、化粧料製剤に配合される他の成分との親和性に優れかつ撥油性と化粧料においての使用性に優れ化粧仕上りと化粧持続性を両立させ、更には、生体や環境への安全性に配慮された表面処理粉体が求められている。

[0009]

本発明は、使用性、肌への密着性に優れた含フッ素化合物処理粉体を提供することを目的とし、かつ、本発明の表面処理粉体を配合した化粧料であって、使用感、化粧仕上り、化粧持続性、品質安定性、生体や環境への安全性に優れた化粧料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]

[0010]

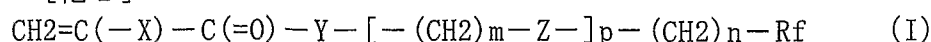
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の含フッ素共重合体を少なくとも含む化合物で被覆した表面処理粉体为本目的を達成可能であることを見いだした。前記特定の含フッ素共重合体は、(a) 下記一般式(I)で表される含フッ素単量体及び(b) 下記一般式(II)で表されるアルコキシ基含有単量体を必須に含む単量体を共重合して得られるものである。

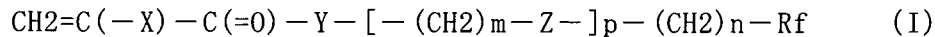
[0011]

(1) 即ち、本発明は、表面処理される粉体の粒子の表面を表面処理剤で被覆してなる表面処理粉体であって、前記表面処理剤が、(a) 下記一般式(I)で表される含フッ素単量体及び(b) 下記一般式(II)で表されるアルコキシ基含有単量体を必須に含む単量体を共重合して得られる含フッ素共重合体であることに特徴を有する表面処理粉体を提供することができる。

[0012]

[化1]





[0013]

[式中、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX₁X₂基（但し、X₁及びX₂は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。）、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であり；

Yは、-O-又は-NH-であり；

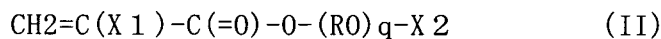
Zは、直接結合、-S-又は-SO₂-であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0又は1である。]

[0014]

[化2]



[0015]

[式中、X₁は、水素原子又はメチル基であり；

X₂は、水素原子または炭素数1～22の不飽和または飽和の炭化水素基であり；

Rは、水素原子の一部又は全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基であり；

qは、1～50の整数である。]

[0016]

本発明の表面処理粉体の好ましい態様として以下のものが挙げられる。

(2) 前記一般式(II)において、X₂が水素原子である(1)に記載の表面処理粉体。

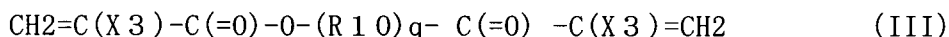
(3) 前記表面処理粉体が撥水撥油性を有する(1)または(2)に記載の表面処理粉体。

(4) 前記表面処理粉体が親水撥水性を有する(1)または(2)に記載の表面処理粉体。

(5) 前記含フッ素共重合体の構成成分に下記一般式(III)で示される架橋性単量体を含む含フッ素共重合体で被覆した(1)～(4)の何れか一項に記載の表面処理粉体。

[0017]

[化3]



[0018]

[式中、それぞれのX₃は、水素原子またはメチル基であり； R₁は、水素原子の一部または全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～10のアルキレン基であり；

qは、1～50の整数である。]

(6) 前記含フッ素共重合体の重量平均分子量が約1000～約1000000である(1)～(5)のいずれか一項に記載の表面処理粉体。

(7) 前記含フッ素共重合体において、含フッ素単量体(a)が100重量部で、アルコキシ基含有単量体(b)が10～400重量部である(1)～(6)の何れか一項に記載の表面処理粉体。

(8) 前記含フッ素共重合体の被覆量が前記表面処理される粉体100重量部に対して、0.01～40重量部である(1)～(7)の何れか一項に記載の表面処理粉体。

。(9) 前記表面処理剤が、更に下記化合物群より選択される1種以上の化合物を含む請求項1～8の何れか一項に記載の表面処理粉体。

前記化合物群：前記含フッ素共重合体以外の他の含フッ素化合物、オルガノポリシロキサン、アルキルシラン、ポリエーテル変性シラン、有機チタネート、ポリオレフィン、水添レシチン（塩の形態にあるものを含む。）、アシル化アミノ酸（塩又は組成物の形態にあるものを含む。）、酸性エステル油、脂肪酸（塩の形態にあるものを含む。）、及びデキストリン脂肪酸エステル

(10) 前記含フッ素化合物が、炭素数6以下のパーフルオロアルキルリン酸エステル及びパーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシランのうち少なくとも1種である(9)に記載の表面処理粉体。

[0019]

(11) 前記表面処理される粉体100重量部に対して、前記含フッ素共重合体が、0.01～39.99重量部、並びに前記化合物群より選択される1種以上の化合物39.99～0.01重量部で被覆されていることを特徴とする(1)～(10)の何れか一項に記載の表面処理粉体。

(12) 前記表面処理される粉体が、化粧品に使用可能な粉体である(1)～(11)の何れか一項に記載の表面処理粉体。

(13) 前記化粧品に使用可能な粉体が、化粧品に使用可能な無機粉体である(12)に記載の表面処理粉体。

(14) 前記無機粉体が、セリサイト、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、硫酸バリウム、窒化ホウ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、及びパール顔料の何れか1種又は2種以上である(13)に記載の表面処理粉体。

(15) 前記化粧品に使用可能な粉体が、化粧品に使用可能な有機粉体である(12)に記載の表面処理粉体。

[0020]

本発明の別の視点においては、前記表面処理粉体、即ち本発明の表面処理粉体を含有することに特徴を有する化粧料を提供することができる。本発明の化粧料は、このような表面処理粉体の他に、更に、構成成分として油性成分、水性成分、及び界面活性剤の少なくとも1つを含有することが好ましい。

[0021]

なお、本発明の化粧料は、スキンケア化粧料、頭髮化粧料、メイクアップ化粧料、及び紫外線防御化粧料の何れかであることが好ましい。製品の形態としては、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、及びスプレー状の何れかであることが好ましい。

[発明の効果]

[0022]

本発明の表面処理粉体は、使用性、肌への密着性に優れ、かつ、化粧料製剤に配合される他の成分との親和性に優れる表面処理粉体、特に化粧料用の表面処理粉体を提供する。本発明の表面処理粉体は撥水撥油性あるいは親水撥油性とすることができる。ここで、前記撥水撥油性とは前記特定の含フッ素共重合体の被覆法や被覆量によりポリマー分子のコンフォメーションを変え、ることにより表面処理粉体が撥水性と撥

油性を示すというものである。目的及び用途等に応じて、撥水撥油性あるいは親水撥油性の表面処理剤とすることができる。前記親水撥油性とは前記特定の含フッ素共重合体の被覆法や被覆量によりポリマー分子のコンフォメーションにをえることにより表面処理粉体が親水性と撥油性を示すというものである。被覆する粉体の種類や処理の条件により撥水性あるいは親水性を示す被覆量は異なる。本発明の親水撥油性粉体は化粧料の水性成分への配合が可能になるばかりか乳化助剤としての適用も可能で製剤化のバリエーションが大きく広がるものである。

[0023]

更に、本発明の表面処理粉体を配合することで、使用感、化粧仕上り及び化粧持続性が良好である化粧料を、容易かつ簡便に製造することができる。また、前記表面処理粉体を配合した化粧料においては、耐皮脂性や転写耐性に優れるとともに粉体の凝集防止効果、触媒活性抑制効果、有機紫外線吸収剤等とのインタラクションによる変臭や着色の防止効果、結晶析出防止効果、水溶性増粘剤との反応性防止効果、水分蒸散抑制効果等が発揮される。更にこれらの効果により化粧料の品質安定性や安全性が大きく向上する。したがって、本発明は特に化粧料分野において、工業的に極めて有用である。

[発明を実施するための最良の形態]

[0024]

以下に、本発明の表面処理粉体を、特に化粧料を用途とする場合を中心に、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、これらに限定されることはない。なお、本発明において、表面処理される粉体は、粉体及び粒子の何れかの形態を含む。

[0025]

(本発明の表面処理粉体)

本発明の表面処理粉体は、表面処理粉体、好ましくは化粧料用の表面処理粉体であり、表面処理される粉体の粒子の表面の少なくとも一部が、特定の含フッ素共重合体を少なくとも含む化合物による表面処理剤で被覆されている。

[0026]

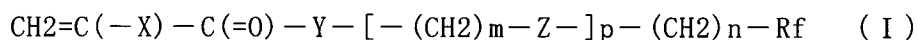
本発明において使用する表面処理剤は、特定の含フッ素共重合体である。この含フッ素共重合体は、(a) 下記一般式(I)で表される含フッ素単量体及び(b) 下記一般式(II)で表されるアルコキシ基含有単量体を必須に含む単量体を共重合して得られる。

[0027]

含フッ素単量体(a) :

[0028]

[化4]



[0029]

[式中、Xは、水素原子、メチル基、炭素数1～21の直鎖状又は分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX₁X₂基(但し、X₁及びX₂は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であり；

Yは、-O-又は-NH-であり；

Z は、直接結合、 $-S-$ 又は $-SO_2-$ であり；

R_f は、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基であり；

m は 1～10、n は 0～10、p は 0 又は 1 である。] アルコキシ基含有単量体 (b) は、一般式 (II) で表わされる：

[0030]

[化 5]



[0031]

[式中、X₁ は、水素原子又はメチル基であり；

X₂ は、水素原子または炭素数 1～22 の不飽和または飽和の炭化水素基であり；

R₁ は、水素原子の一部又は全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数 2～4 のアルキレン基であり；

q は、1～50 の整数である。]

[0032]

上記一般式 (I) において、p が 0 であることが好ましい。X の好ましい例は水素原子である。

[0033]

含フッ素単量体 (a) は一般にはパーフルオロアルキル基および/または部分的にブ

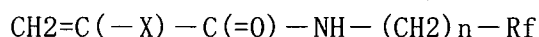
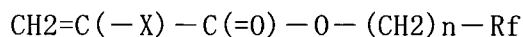
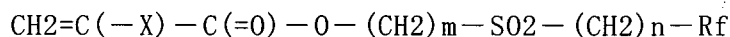
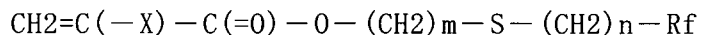
素化されたフルオロアルキル基を有する。パーフルオロアルキル基であることが好ましい。R_f 基の炭素数は炭素数 1～6 である。R_f 基の炭素数は、4、5 または 6、特に 6 が好ましい。R_f 基の例は、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 等である。

[0034]

含フッ素単量体 (a) は単独で使用することはもちろんのこと、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0035]

含フッ素単量体 (a) としては例えば、次のものが挙げられる。



[上記式中、X は、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

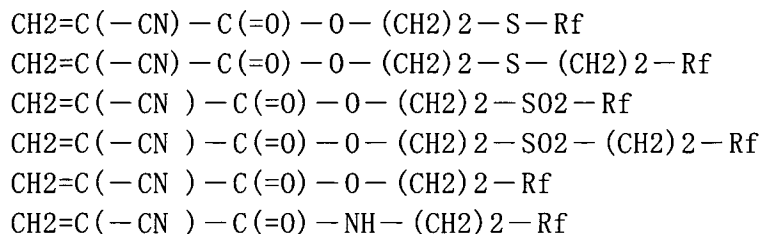
、 CFX_1X_2 基 (但し、X₁ および X₂ は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数 1～20 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であり；

R_f は、1～6 のフルオロアルキル基であり；

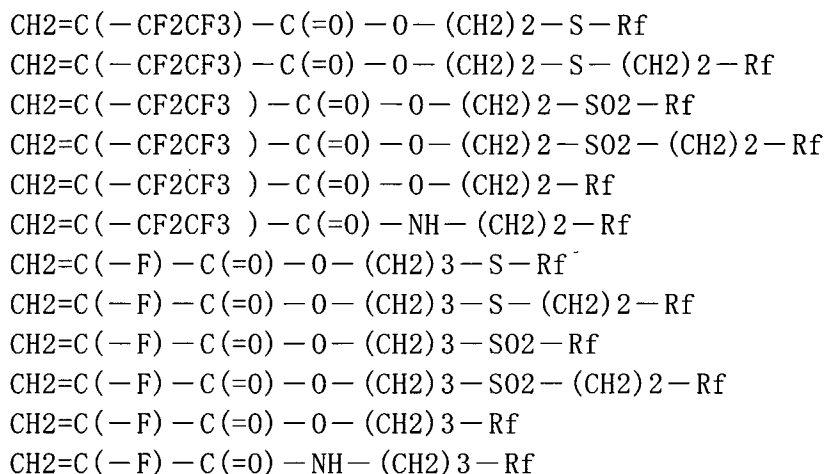
m は 1～10、n は 0～10 である。]

[0036]

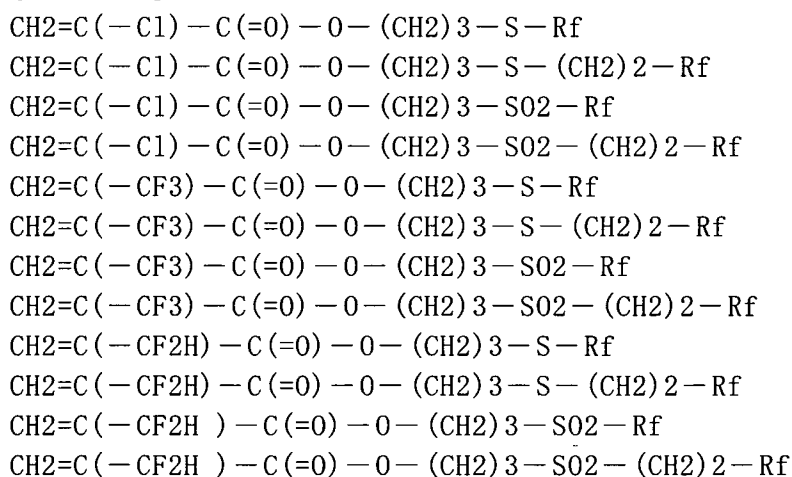
含フッ素単量体 (a) の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。



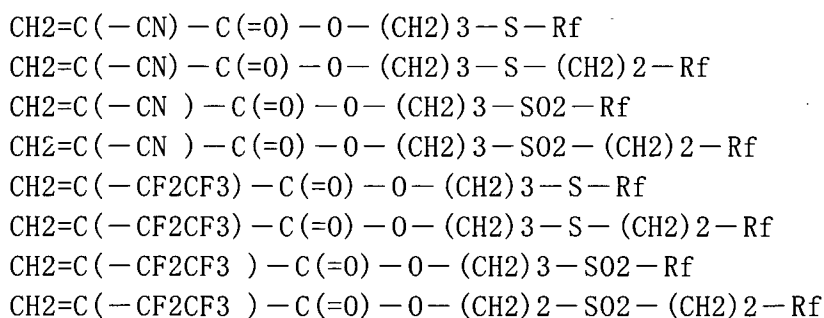
[O O 3 9]



[O O 4 0]



[O O 4 1]



[上記式中、R f は、1～6のフルオロアルキル基である。]

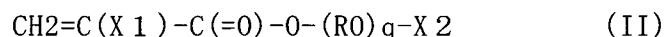
[O O 4 2]

アルコキシ基含有単量体 (b) は、非フッ素単量体であり、下記一般式 (II) で表

される化合物（アルキレングリコール（メタ）アクリレート）である。

[0043]

[化6]



[0044]

[式中、X1は、水素原子又はメチル基であり、X2は、水素原子または炭素数1～22の不飽和または飽和の炭化水素基、Rは、水素原子の一部又は全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基であり；qは、1～50の整数である。]

[0045]

アルコキシ基含有単量体（b）において、好ましくはqが1～30、より好ましくは2～10であり、特に2～5であることが好ましい。

[0046]

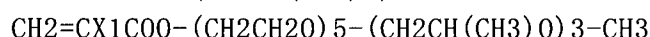
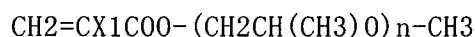
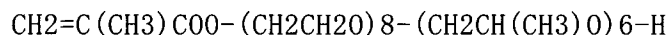
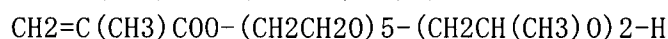
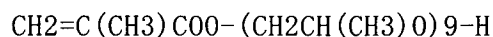
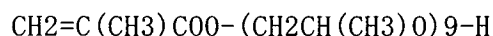
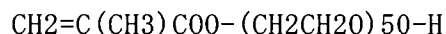
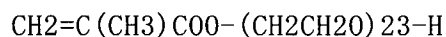
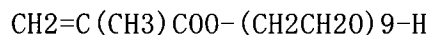
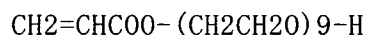
一般式（II）において、Rは、エチレン又はプロピレン、特にエチレンであることが好ましい。一般式（II）中のRは2種類以上のアルキレンの組み合わせであっても良い。その場合、少なくともRの一つはエチレンであることが好ましい。Rの組合せとしては、エチレン基/プロピレン基の組合せ、エチレン基/ブチレン基の組合せが挙げられる。

[0047]

アルコキシ基含有単量体（b）は、2種類以上の混合物であっても良い。

[0048]

アルコキシ基含有単量体（b）の具体例は、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。



[0049]

含フッ素共重合体は、架橋性単量体を含んでもよい。架橋性単量体は、少なくとも2つの反応性基および／または炭素－炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物とすることができる。架橋性単量体は、少なくとも2つの炭素－炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素－炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物とすることができる。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックドイソシアネート、カルボキシル基、などである。本発明においては、アミノ基を有する単量体を使用しない。

[0050]

架橋性単量体が非フッ素架橋性単量体であることが好ましく、ジ（メタ）アクリレ

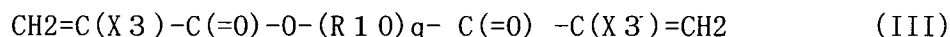
ートであることがより好ましい。

[0051]

架橋性単量体が、一般式：

[0052]

[化7]



[0053]

[式中、それぞれのX3は、水素原子またはメチル基であり；

R1は、水素原子の一部または全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～10のアルキレン基であり；

qは、1～50の整数である。]

で示される化合物（アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート）であることが特に好ましい。なお、R1の炭素数は、2～10、例えば2～6、特に2～4であることが好ましい。R1は、エチレン基であることが好ましい。

[0054]

本含フッ素共重合体を構成する各モノマーの分子量やモル比をコントロールすることで、含フッ素共重合体の粉体粒子への被覆特性や皮膜形成能、粉体粒子の分散能、吸湿・保湿能等を付与できる。本発明の含フッ素共重合体の重量平均分子量は、1000～1000000程度、好ましくは5000～500000程度とすることができる。1000未満であると皮膜形成能が弱く本発明の効果を有する表面処理に適さず、1000000より大きいとポリマーの溶解性が悪くなるばかりか表面処理粉体の分散性が悪化する。なお、この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算で求めた値である。

[0055]

含フッ素共重合体は、例えば、含フッ素単量体（a）100重量部を含有する場合において、アルコキシ基含有単量体（b）の量は、含フッ素単量体（a）100重量部に対して、10～400重量部、好ましくは25～150重量部、より好ましくは43～100重量部とすることができる。10重量部未満であると親水性が得られず、400重量部より大きいと撥油性が低下する。架橋性単量体を含有させる場合において、架橋性単量体の量は、30重量部以下、例えば0.1～20重量部、特に0.5～10重量部とすることができる。30重量部より大きいと硬い皮膜になり使用感触が悪くなる。なお、本発明において使用する含フッ素共重合体は、例えば、特開2000-290640号公報に開示される方法で合成が可能であるがこれに限定されるものではない。例えば、含フッ素共重合体の重合は、特に限定されず塊状重合、溶液重合、乳化重合、放射線重合などの種々重合方法を選択できる。例えば一般的には有機溶剤を用いた溶液重合や、水又は有機溶剤と水を併用する乳化重合が選定される。一般的には、重合後に水で希釈したり、乳化剤を加えて水に乳化することで処理液に調製される。

[0056]

本発明において使用する表面処理剤は、溶液、エマルジョン又はエアゾールの形態であることが好ましい。表面処理剤は、例えば、含フッ素共重合体及び媒体（例えば、有機溶媒及び水などの液状媒体）を含んでなる。表面処理剤において、含フッ素共重合体の濃度は、例えば、0.01～50重量%とすることができる。

[0057]

前記表面処理される粉体への被覆量は表面処理される粉体の化学組成やその粒子径、ポーラス性の有無、吸油量、吸水量、比表面積により異なるが、前記特定の含フッ素共重合体の被覆量が、表面処理される粉体 100 重量部に対して、0.1～40 重量部であることが好ましい。より好ましくは 0.5～35 重量部である。これより少ないと十分な効果が得られず、これより多いとポリマーによる粉体粒子の凝集が発生し表面処理粉体の機能の低下や化粧料での効果が不十分となるばかりでなくかつ不経済である傾向にある。

[0058]

本発明において、特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体の使用感や肌への密着性の向上や化粧料製剤に配合される他の成分との親和性の向上、更に、これら表面処理粉体を配合した化粧料の使用感、化粧仕上り及び化粧持続性の観点でより効果的に発現させるためには、前記特定の含フッ素共重合体と前記特定の含フッ素共重合体以外の他の化合物とで複合的に表面処理する、即ち表面処理剤が更に前記特定の含フッ素共重合体以外の他の化合物を含むことが有効である。

[0059]

前記特定の含フッ素共重合体以外の他の化合物は、例えばパーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシラン、パーフルオロアルキルシラン等の含フッ素化合物、オルガノポリシロキサン、アルキルシラン、有機チタネート、ポリオレフィン、水添レシチン（その塩を含む。）、N-アシルアミノ酸（その塩又は組成物を含む。）、酸性エステル油、脂肪酸（その塩を含む。）、及びデキストリン脂肪酸エステルの中から選ばれた 1 種以上の化合物である。

[0060]

本発明において、特定の含フッ素共重合体と複合的に表面処理する前記特定の含フッ素共重合体以外の他の含フッ素化合物としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシラン、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテル変性ポリウレタン、パーフルオロポリエーテル変性アクリレート、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変性シリコーン等が挙げられる。

[0061]

パーフルオロアルキルリン酸エステルとしては、下記式（1）の公知の化合物が使用できるが、好ましい化合物は、下記式（1）で表される化合物における R f の炭素数が 6 以下であるものである。

[0062]

[化 8]



[0063]

（式中、R f は炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状又は分岐状であって、単一鎖長であっても複合鎖長であってもよい。n は 1～12 の整数を示し、y は 1～3 の整数を示す。M は水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換アンモニウムを示す）

[0064]

パーフルオロポリエーテルリン酸エステルとしては、公知の化合物が使用できるが、好ましい化合物は、下記式（2）で表される化合物である。

[0065]

[化9]

$$[F(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF_2O]_mCF(CF_3)C_nH_{2n}O]_wP(O)(OH)_3-w \quad (2)$$

[0066]

(但し、 m は0～50の整数を表し、 n は1～16の整数を表し、 w は1又は2である。)リン酸部はNa、K等のアルカリ金属塩やアミン塩、アンモニウム塩の形態であっても構わない。また、両末端をリン酸で変性したもの(FOMBLIN HC/P2-1000: Solvay Solexis社)でも構わない。

[0067]

パーフルオロポリエーテルシランとしては、WO97/07155号公報と特開2008-214229号公報等に記載の公知の化合物が使用できる。

[0068]

パーフルオロアルキルシランとしては、下記式(3)の公知の化合物が使用できるが、好ましい化合物は、下記式(3)で表される化合物における R_f の炭素数が6以下であるものである。

[0069]

[化10]

$$(R_fC_nH_{2n})_aSiX_{4-a} \quad (3)$$

[0070]

(式中、 R_f は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状又は分岐状であって、単一鎖長であっても複合鎖長であってもよい。 n は1～12の整数を示し、 a は1～3の整数を示す。 X はアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を示す)

[0071]

市販のものとしてはDYNASYLAN F-8261 (Evonik Degussa社)等が挙げられる。

[0072]

パーフルオロポリエーテル変性ポリウレタンとしては、Solvay Solexis社より市販されているFOMBLIN AN-5、FOMBLIN CAT-5等が挙げられる。表面処理剤として有用なその他の含フッ素化合物としては、カルボキシル変性パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル、エステル変性パーフルオロポリエーテル、トリフルオロアルキルジメチルトリメチルシロキシケイ酸、フルオロプロピルメチコン等が挙げられる。

[0073]

オルガノポリシロキサンとしては、官能基を有していてもいなくても良く、官能基を有するものとしては側鎖又は両末端若しくは片末端に官能基を有するリニア構造を有するオルガノポリシロキサンが選択でき、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0074]

[化11]

$$(R_5SiO)(R_4SiO)_m(R_4SiO)_n(SiR_5)_3 \quad (4)$$

[0075]

上記式(4)においてR₄は全て相互に独立していて、それぞれ炭素数1～4の低級アルキル基又は水素原子を表す。複数存在するR₅は全て同様に相互に独立していて、それぞれ水素原子、水酸基及び炭素数1～4の低級アルコキシ基の何れかを、mとnは1以上の整数をそれぞれ表し、m+nは2～1000の整数である。

[0076]

オルガノポリシロキサンとして、具体的には、信越化学工業社より市販されているKF99、KF9901、X-24-9171やX-24-9221等が挙げられる。その他としては、トリメチルシロキシケイ酸、側鎖にジメチル基やアルキル基、反応性基を有するシリコーン、アクリルシリコーン、シリコーンアクリル等も使用できる。信越化学工業社より市販されているものとしてはKF-96シリーズ、KF-9908(トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルジメチコン)やKF-9909(トリエトキシシリルエチルポリジメチルシロキシエチルヘキシルジメチコン)、KP-541、KP-545、KP-575、KP-561、KP-574、KF-7312F、KF-7312J、KF-7312K、KF-9001等、ダウコーニングより市販されているものとしてはSH1107C、BY11-018、DC593、FA-4001、CM Silicone Acrylate、FA-4002 ID Silicone Acrylateも使用できる。また、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状のメチルヒドロジェンシリコーン、アミノ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、シリコーンアルコキシオリゴマー、トリエトキシシリルフッ素変性シリコーン、トリエトキシノナメチルペンタシロキサン、トリエトキシトリイソプロピルジシロキサン、トリエトキシブチルジメチルジシロキサン等も使用可能である。

[0077]

本発明において使用するアルキルシランとしては、 R_nSiX_{4-n} 構造を基本骨格とするものが選択される。ここでRは直鎖状又は分岐状のアルキル基で、Xは水素、アルコキシ基、アミノ基、又はハロゲン原子である。アルキル鎖の長さとして、炭素数で1～18であるものであってもよく、具体的にはオクチルトリエトキシシランやオクタデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、分子内にエーテル基を導入したポリエーテル変性アルコキシシランでもよい。市販品としては、ダウコーニング社のZ-6341、デグサ(株)のDYNASYLAN4140、信越化学工業(株)のKBM-641、KBE-13、クラリアント社のProsil 9202等が挙げられる。

[0078]

本発明において使用する有機チタネートとしては、 $(C_nH_{2n-1}COO)_aTi(O_{C_mH_{2m-1}})_b$ の構造を基本骨格とするものが選択される。なお、式中、nは1～26の整数、mは1～12の整数を示し、aおよびbはそれぞれ1～3の整数でありa+b=4の関係を有する。なお、ここで示されるアルキル基は直鎖状あるいは分岐状であって単一鎖長のものであっても複合鎖長のものであってもよい。市販のものとしてはイソプロピルトリイソステアロイルチタネート(プレニアクトKR-TTS;味の素社)などが挙げられる。

[0079]

本発明において使用するポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等で分子中にカルボキシル基を少なくとも1個有するポリオレフィン樹脂を挙げるこ

とができる。例えば、特開昭63-179972号公報に記載の公知の化合物で分子量500~20000で融点が40℃以上の低分子ポリエチレンや、ポリプロピレンを酸化して得られる酸化ポリエチレン、マレイン化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン等が挙げられる。

[0080]

本発明において使用する水添レシチンは、リン酸基を有するグリセライドであればよく、このような水添レシチンとして、卵黄、大豆、コーン、菜種等から抽出された天然のレシチンやリゾレシチン、及び合成レシチンを水素添加したもので、ヨウ素価が15以下の水添レシチンが挙げられる。本発明において使用する水添レシチンは、塩の形態にあってもよく、塩の形態にあるものとしては、Al、Mg、Ca、Zn、Zr、Ti等の水不溶性水添レシチン金属塩が好ましい。50℃以上の融点を有する水添レシチン（塩の形態にあるものを含む。）が特に好ましい。例えば、特開昭60-184571号公報、特開昭60-190705号公報、特公平4-58443号公報に記載の公知の化合物で、例えば、旭化成工業社の水添卵黄油No. 5や日清オイリオグループ社の水素添加大豆リン脂質ベシスLS-60HR等が挙げられる。その他のリン酸基を有するものとしてはメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等日油社より市販されているLIPIDUREシリーズが挙げられる。

[0081]

本発明において使用するアシル化アミノ酸は、炭素数12以上20以下である飽和脂肪酸とアスパラギン酸、グルタミン酸、アラニン、リジン、グリシン、サルコシン、プロリン、ヒドロキシプロリンより選ばれるアミノ酸のアシル化化合物又は小麦やえんどう豆、キビ等の植物由来のペプチドやシルクペプチド、動物由来のペプチド等の全加水分解物であり、アミノ酸のカルボキシル基は遊離体か、又はK、Na、Fe、Zn、Ca、Mg、Al、Zr、Ti等の塩になっているものでも構わない。具体的には、味の素社より市販されているアミノソフトHS-21P、アミホープLL（ラウロイルリジン）等、川研ファインケミカル社より市販されているソイボンSLP、ソイボンSCA、アラノンAMP、フランスSEPPIC社より市販されているSEPI LIFT DPHP等、日光ケミカル社より市販されているサルコシネートMN等、旭化成社より市販されているペリセア（Pellicer）アミノフォーマー、アミノサーファクタント、アミノコート等を挙げることができる。これらのアシル化アミノ酸は脂肪酸との組成物の形態でもよい。アシル化リポアミノ酸組成物としては、SEPPIC社より市販されているSEPIFEEL ONE（パルミトイルプロリン、パルミトイルサルコシン、パルミトイルグルタミン酸、パルミチン酸の4成分よりなる組成物）が挙げられる。

[0082]

本発明において使用する酸性エステル油としては、炭素数1~36の1種又は2種以上のアルコールと、炭素数1~36の1種又は2種以上のカルボン酸とを反応させて得ることができる、総炭素数16以上のエステル化合物を含み、酸価15以上である化合物が好適である。特開2004-51945号公報に示される公知の化合物で具体的には、日清オイリオグループ社より市販されているサラコスMIS（セバシン酸イソステアリル）、サラコスMOD（アゼライン酸オクチドデカノール）、サラコス1A（アジピン酸オクチルドデカノール）、サラコスHD（ダイマー酸オクチルドデカノール）等が挙げられる。

[0083]

本発明において使用する脂肪酸としては、炭素数が12～22までの直鎖状又は分岐状の飽和又は不飽和脂肪酸が挙げられ、例えば、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、2-エチルヘキサン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、イソベヘン酸等の脂肪酸、或いはそのCa、Mg、Zn、Zr、Al、Ti等の金属塩が挙げられる。

[0084]

その他、本発明において使用する特定の含フッ素共重合体と複合的に表面処理できる化合物としては、アルキルリン酸やその塩、アルキルカルボン酸とその塩、アルキル硫酸とその塩、アミドスルホン酸やその塩、アルキルエーテルカルボン酸やその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸とその塩、メチルシラノール／トリPEG-8ヤシ油脂肪酸グリセリル、及びデキストリン脂肪酸エステル等の等が挙げられる。市販のものとしては、NKKOL社より市販されているAKYPO RLM45NV、ECT-3NEX等がEXSYMOL社より市販されているモノシリオールC等があるがこれらに限定されるものではない。表面処理粉体の目的とする効果に応じてこれら化合物を組み合わせで処理することができる。

[0085]

特定の含フッ素共重合体（処理剤Aとする）と、これと共に複合的に表面処理される他の成分（処理剤Bとする）、例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシラン、パーフルオロアルキルシラン等の前記含フッ素共重合体以外の他の含フッ素化合物、オルガノポリシロキサン、アルキルシラン、有機チタネート、ポリオレフィン、水添レシチン（その塩を含む。）、N-アシルアミノ酸（その塩又は組成物を含む。）、酸性エステル油、脂肪酸（その塩を含む。）、及びデキストリン脂肪酸エステルの中から選ばれた1種以上の化合物との配合比率は、A：Bが39.0～0.1部：0.1～39.0部が好ましい。更に好ましくは、A：Bが34.5～0.5部：0.5～34.5部である。粉体の種類や化粧料の種類と化粧料への配合量により異なるがこれらの比率を超えると化粧料での効果が減少する傾向にある。

[0086]

本発明において使用する粉体としては、各種分野において使用可能な粉体、即ち化粧料を用途として選択する場合には化粧料に使用可能な粉体が選択される。なお、無機粉体及び有機粉体の何れを選択してもよい。

[0087]

例えば、無機粉体としては、窒化硼素、セリサイト、天然マイカ、焼成マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、アルミナ、マイカ、タルク、カオリン、ベントナイト、スメクタイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、無水ケイ酸、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化鉄、酸化イットリウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化クロム、紺青、群青、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸、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、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ストロンチウム、炭化ケイ素、フッ化マグネシウム、タングステン酸金属塩、アルミン酸マグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、クロルヒドロキシアルミニウム、クレー、ゼオライト

、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、スピネル、ムライト、コージエライト、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ケイ素、ランタン、サマリウム、タンタル、テルビウム、コーロピウム、ネオジウム、Mn-Znフェライト、Ni-Znフェライト、シリコンカーバイド、チタン酸コバルト、チタン酸バリウム、チタン酸鉄、リチウムコバルトチタネート、アルミン酸コバルト、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、マグネタイト、アルミニウム粉、金粉、銀粉、白金粉、銅粉、貴金属コロイド、鉄粉、亜鉛粉、コバルトブルー、コバルトバイオレット、コバルトグリーン、低次酸化チタン、微粒子酸化チタン、バタフライ状硫酸バリウム、花びら状酸化亜鉛、テトラポット状酸化亜鉛、微粒子酸化亜鉛、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、酸化チタン被覆合成マイカ、酸化チタン被覆シリカ、酸化チタン被覆合成マイカ、酸化チタン被覆タルク、酸化亜鉛被覆シリカ、酸化チタン被覆着色雲母、ベンガラ被覆雲母チタン、ベンガラ・黒酸化鉄被覆雲母チタン、カルミン被覆雲母チタン、・コンジョウ被覆雲母チタン等のパール顔料が挙げられる。具体的には、MERCK社のIRIODIN（登録商標）シリーズ、TIMIRON（登録商標）シリーズ、COLORONAシリーズ（登録商標）シリーズ、DICHRONA（登録商標）シリーズ、XIRONA（登録商標）シリーズ、RONASTAR（登録商標）シリーズ、BASF社のDESERT REFLECTIONSシリーズ、TIMICAシリーズ、FLAMENCOシリーズ、CLOIZONNEシリーズ、DUOCROMEシリーズ、GEMTONEシリーズ、CELLINIシリーズ、MEARLMAIDシリーズ、REFLECKSシリーズ、CHROMA-LITEシリーズ、COSMICAシリーズ、ECKART社のPRESTIGE（登録商標）シリーズ、VISIONAIRE（登録商標）シリーズ、MIRAGEシリーズ、日本板硝子社のメタシャイン（登録商標）、日本光研社のPROMINENCE（登録商標）、CQV社のCosmetica White Pearlシリーズ、sharon Pearlシリーズ等が、Taizu社のPrecioso White Pearlescent Pigmentsシリーズ等が挙げられる。アルミフレーク、シリカフレーク、アルミナフレーク、ガラスフレーク等のエフェクト顔料、ベンガラ被覆雲母、カルミン、酸化チタン被覆ホウケイ酸（ナトリウム／カルシウム）、酸化チタン被覆ホウケイ酸（カルシウム／アルミニウム）、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔、ステンレスパウダー、トルマリン粉末、サファイアやルビー等の宝石を粉砕したパウダー、マンゴバイオレット、ガラスファイバー、カーボンファイバー、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、 β -ウオラストナイト、ゾノライト、チタン酸カリウム繊維、硼酸アルミニウム繊維、塩基性硫酸マグネシウム繊維、窒化ケイ素繊維等が挙げられる。

[0088]

有機粉体としては、例えば、金属石鹸、N-モノ長鎖アシル塩基性アミノ酸、アミドスルホン酸多価金属塩、琥珀パウダー、カーボンブラック、タール色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、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、ポリウレタンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ペンゾグアナミンパウダー、ポリメチルペンゾグアナミンパウダー、PTFEパウダー、セルロースパウダー、シルクパウダー、シリコンパウダー、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、ポリカーボネート樹脂等の合成樹脂パウダー、ナイロン繊維、ポリエステル繊維等の微結晶繊維

粉体、澱粉粉末、C I ピグメントイエロー、C I ピグメントオレンジ等が挙げられる。タール色素としては赤色 3 号、赤色 10 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、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシン、クロロフィル、 β -カロチン、ベニバナパウダー等の天然色素等の粉体が挙げられる。粉体の形状は粉末状でも繊維状でもよい。用途として化粧料を選択する場合には、粒子径は 1 nm ~ 2000 μ m 程度の範囲のもので化粧料に配合が可能であればよい。

[0089]

なお、本発明において、前記粉体（表面処理される前の粉体）は、2 種以上複合化された粉体でもよい。例えば、マイカやパール顔料粒子表面に水酸化アルミニウムを複合化した粉体（エクセルマイカ J P-2 やエクセルパール：三好化成株式会社）、やセリサイトやパール顔料表面にハイドロキシアパタイトと酸化亜鉛を複合化した粉体（パウダーラヴィ：三好化成株式会社）、微粒子酸化チタンと微粒子酸化亜鉛を分散混合した粉体（TZ-POWDER TYPE 1：三好化成）、タルクと微細亜鉛華、微粒子酸化チタンを分散混合した粉体（TZ-POWDER TYPE 2：三好化成株式会社）、ジメチコン／ビニルジメチコンとシリカの混合物（Dow Corning 9701 Cosmetic Powder）、ジメチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物（Dow Corning EP-9261 TI Cosmetic Powder）、ジメチコン／ビニルジメチコンとアルミナの混合物（Dow Corning EP-9293 AL Cosmetic Powder）、ジメチコン／ビニルジメチコンとラウロイルリジンの混合物（Dow Corning EP-9289 LL Cosmetic Powder）、日揮触媒化成工業社より市販されている COVERLEAF シリーズ、CONCELIGHT シリーズ等が挙げられる。

[0090]

また、本発明において表面処理される粉体は、表面処理剤との親和性や固着性の向上を図るべく、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、セリウム、ケイ素、ジルコニウム、チタン、亜鉛、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル及びスズの少なくとも 1 種の酸化物又は含水酸化物で予め被覆されていてもよい。これらの化合物は本発明において表面処理される表面処理剤で表面処理する前にあらかじめ被覆しても表面処理時に被覆してもよい。また、当該酸化物または含水酸化物の粒子を被覆しても表面処理される粉体粒子表面上で析出させてもよい。これら第 3 物質の被覆量は本発明の含フッ素化合物の機能を表面処理粉体により発現させ得るのに必要な最小量が好ましい。

[0091]

本発明において、表面処理剤、特に特定の含フッ素共重合体を粉体に被覆する方法は特に制限なく、公知の方法で実施できる。表面処理方法は大きく分けて乾式法と湿式法がある。例えば、ヘンシルミキサーやボールミル、ジェットミル、ニーダー、プラネタリーミキサー、ポニーミキサー、サンドミル、アトライター、リボンブレンダー、ディスパーミキサー、ホモミキサー、エクストルーダー等の攪拌機や粉碎機、混合

機、分散機を用いて本発明において使用する表面処理剤と粉体を一定時間混合接触することにより処理される。この時にメカノケミカル的な機械力、プラズマ、火炎、紫外線、電子線、過熱水蒸気、レーザー光、電磁波等のエネルギーを与えながら処理しても構わない。湿式法としては、水や溶剤、超臨界流体（水、CO₂等）に粉体と表面処理剤を分散させ混合接触させてその後溶媒を蒸発させることにより処理が可能である。

[0092]

また、本発明において使用する特定の含フッ素共重合体とパーフルオロアルキルリン酸、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシラン、パーフルオロアルキルシラン等の含フッ素化合物、オルガノポリシロキサン、アルキルシラン、有機チタネート、ポリオレフィン、水添レシチン（その塩を含む。）、N-アシルアミノ酸（その塩又は組成物を含む。）、酸性エステル油、脂肪酸（その塩を含む。）、及びデキストリン脂肪酸エステルの中から選ばれた1種以上からなる化合物を複合的に表面処理する場合についても、前記特定の含フッ素共重合体のみで表面処理する場合と同様に、粉体を、前記化合物を更に含む表面処理剤と混合接触させることにより表面処理することができる。なお、複合的に表面処理するために選択される化合物の性状（液状・固体状・ゲル状等）や物性（融点・沸点・ガラス転移温度・溶解性・反応性等）と被覆される粉体の種類に応じて最適な被覆製造方法を選択すればよく、特に製造方法による限定を受けない。

[0093]

複合的に表面処理する場合、特定の含フッ素共重合体を先に被覆処理した後、当該特定の含フッ素共重合体以外の他の表面処理剤成分を被覆する方法、特定の含フッ素共重合体と当該特定の含フッ素共重合体以外の他の表面処理剤成分を同時に被覆する方法、特定の含フッ素共重合体以外の他の表面処理剤成分を先に被覆した後、特定の含フッ素共重合体を被覆する方法等が挙げられる。

[0094]

好ましい被覆方法は、前記特定の含フッ素共重合体のみで表面処理する場合及び複合的に表面処理する場合の何れにおいても、被覆される粉体粒子を予め空気中や液中でまたは他の粉体と共存下で分散した後被覆するか同時に被覆する方法である。

[0095]

本発明の特定の含フッ素共重合体はその分子中に撥油性基と親水性基を有するため粉体粒子表面より撥油性基のみを露出させると撥水撥油性が発現する。撥油性を有する表面処理粉体の化粧料製剤に配合される他の成分との優れた親和性や分散性を得るためには親水撥油性が有利である。本発明の特定の含フッ素共重合体は被覆方法や被覆量により粉体粒子表面上に撥油性基と親水性基の両方を露出させることができこれにより親水撥油性が発現する。

[0096]

親水撥油性を得る被覆方法としては、一つの被覆プロセスに於いて撥水撥油性を得ることのできる被覆量より多い被覆量で表面処理すると親水撥油性の表面処理粉体を得られる。本発明において使用する特定の含フッ素共重合体は、分子中に最適なポリアルキレングリコール量が導入されていることより、粉体基材との水素結合力や皮膜形成力が高く容易に処理できるが、このとき粉体粒子への被覆量が比較的少量であると撥水撥油性を示すが被覆量が多くなるとフリーのポリアルキレングリコール鎖が過剰になり粉体粒子の置かれる環境により分子のモビリティによって水と接触すると親

水性を示す。また、粉体の種類により異なるが表面処理時に粉体のpHを酸やアルカリにして処理する方法や処理時の温度をコントロールする方法等、従来の含フッ素化合物で被覆したのち本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆することでも得ることができる。

[0097]

親水撥油性を得るもう一つの被覆方法としては、複数の被覆をすることにより得られる。即ち、特定の含フッ素共重合体で被覆して撥水撥油性を付与した表面処理粉体を、更に同一あるいは異なる特定の含フッ素共重合体で被覆することにより得られる。撥水撥油性を示す表面処理粉体粒子のファースト処理層の最表面をフルオロ鎖が露出するようにし、その表面を更に被覆することでセカンド処理層のポリマーのフルオロ鎖をファースト処理層のフルオロ鎖と向かい合わせに被覆させると、ポリアルキレングリコール鎖は粒子最表面に露出することになり親水撥油性を示す。この操作を繰り返すことにより親水撥油性と撥水撥油性をコントロールすることも可能である。

[0098]

撥水撥油性及び親水撥油性の評価方法としては、水やスクワランによる接触角を測定する方法があり、この方法を採用することができる。この方法によれば、本発明の表面処理粉体の撥水撥油性は、水やスクワランによる接触角で 80° 以上であることが好ましい。本発明の表面処理粉体の親水撥油性は水による接触角は 20° 以下スクワランによる接触角は 80° 以上であることが好ましく、より好ましくは水による接触角が 10° 以下でスクワランによる接触角が 100° 以上である。

[0099]

これら表面処理粉体のスクワランとの接触角とは、粉体を金皿に充填して6MPaの圧力で10秒間圧力をかけて成型しその粉体の成型表面に滴下したスクワラン滴と粉体表面とがなす角度をいう。この角度が大きいほどその液滴をはじく効果が高く撥液性を示しその角度が小さい程親液性を示す。

[0100]

親水性の他の評価方法としては、ビーカーに水を入れ粉体を少量投入しスパーテルにて1秒間に2回の割合で50回攪拌後の水面上に浮遊する粉体と水層に分散する粉体の状態を観察することで可能である。本発明の親水撥油性を有する表面処理粉体は水面上にほとんど粉体が浮遊せず水層に粉体が分散する。

[0101]

本発明の特定の含フッ素共重合体を少なくとも含む化合物で被覆した親水撥油性を有する粉体を含有する化粧料は、従来の含フッ素化合物処理粉体を含有する化粧料に比べて化粧料製剤に配合される他の成分との親和性に優れるため化粧料に於いて使用感、化粧仕上り、化粧持続性と品質安定性の点で優れている。

[0102]

本発明の表面処理粉体は親水撥油性を示すことにより化粧料製剤に配合されるポリオール等の水性成分への分散が可能である。その分散液を肌へ塗布し水性成分が揮発した後の表面処理粉体の塗布膜は撥油性を示す。このことは従来の撥水撥油性を示す表面処理粉体が化粧料の油性成分や水性成分に対して溶解性や乳化性、分散性が悪くかつ肌への密着性が悪いことを改善できることを意味する。この発明により従来の含フッ素化合物で処理された粉体を配合した製剤のバリエーションが限定される課題を解決することができる。一例としては、この親水撥油性を示す表面処理粉体を水性成分に配合し撥水性を示す成分を油性成分に配合することにより製剤全体として撥水撥

油性になるような設計が可能であり従来以上の機能を有する製剤化や従来と異なる新規な製剤化が可能である。

[0103]

本発明で得られる表面処理粉体は化粧料へ1種又は2種以上を配合することができる。

[0104]

(本発明の化粧料)

本発明の化粧料は、前記記載の表面処理粉体を含有する化粧料である。即ち、当該表面処理粉体は、前記記載のように調製することができる。

[0105]

本発明において、化粧料の処方については特に困難は無く、従来から使用されている技術、特に、表面処理粉体を化粧料に配合する技術（例えば、乳化等）に基づいて、目的とした化粧料を得ることができる。

[0106]

本発明の表面処理粉体を化粧料に配合する場合において、その配合量は、化粧料の種類及び剤型によって異なるが、化粧料全組成中に、好ましくは0.1～100重量%である。また、本発明の表面処理粉体は水性成分との分散体を形成することができ化粧料に配合する場合において、その配合量は特に限定されない。

[0107]

本発明の化粧料に配合されるその他の成分としては、例えば、油性成分、水性成分、及び界面活性剤が挙げられる。

[0108]

油性成分としては、サフラワー油、大豆油、月見草油、ブドウ種子油、ローズヒップ油、ククイナツツ油、アルモンド油、ゴマ油、コムギ胚芽油、トウモロコシ油、綿実油、アボガド油、オリーブ油、ツバキ油、パーシク油、ヒマシ油、ラッカセイ油、ヘーゼルナツツ油、マカデミアナツツ油、メドフォーム油、カカオ脂、シア脂、木ロウ、ヤシ油、パーム油、パーム核油、牛脂、馬脂、ミンク油、乳脂、卵黄油、タートル油等の油脂類、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、ホホバ油等のロウ類、流動パラフィン、流動イソパラフィン、スクワラン、スクワレン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、 α -オレフィンオリゴマー等の炭化水素類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、ウンデシレン酸、ヒドロキシステアリン酸、ラノリン脂肪酸等の脂肪酸、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、ホホバアルコール、バチルアルコール、コレステロール、フィトステロール、ラノリンアルコール、イソステアリルアルコール等の高級アルコール類、コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール等のステロール類、オレイン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル、トリカプリル酸グリセリル等のエステル類、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、アルキル変性シリコーン、環状シリコーン5量体、環状シリコーン6量体、メチルトリメチコン、カプリリルメチコン、ジエチコン、トリメチコン、アルキルメチコン、トコフェリルトリシロキサン、フルオロカーボンシリコーン等のシリコーン類、パーフルオロポリエーテルオイル、パーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル等のフッ素系油剤、酢酸エ

チル、酢酸ブチル、トルエン等の有機溶剤などが例示される。

[0109]

水性成分としては、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、1, 3-ブチレングリコール、プ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、ジグリセリン、ポリグリセリン、トレハロース、エリスリトール、マンニトール、キシリトール、ソルビトール、マルトース等の多価アルコール、並びにアラビアゴム、トラガカント、ガラクトン、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、クインスード（マルメロ）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、デキストリン、デキストラン、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガム等の植物系水溶性高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系水溶性高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系水溶性高分子、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水溶性高分子、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水溶性高分子、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水溶性高分子、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水溶性高分子、ポリオキシエチレン系水溶性高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系水溶性高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリル系水溶性高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマーなど他の合成水溶性高分子、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子などがある。また、これらの水溶性高分子には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成剤も含まれる。

[00110]

界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合物塩、アルカンスルホン酸塩、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ホルマリン縮合系スルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル及びアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等からなるアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等からなるカチオン性界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エス

テル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンフィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、ポリグリセリン変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖アミド等からなるノニオン性界面活性剤、及びベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等からなる両性界面活性剤が挙げられる。

[0111]

本発明の化粧料には、本発明の効果である使用感、化粧仕上り、化粧持続性、化粧料製剤に配合される他の成分との優れた親和性、更には、品質安定性、生体への安全性、環境への安全性等を損なわない範囲で、通常の化粧料等に用いられる他の成分、例えば、顔料分散剤、油剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、酸化防止剤、皮膜形成剤、保湿剤、増粘剤、染料、顔料、各種薬剤（ビタミン類、アスタキサンチン、 α -リポ酸、CoエンザイムQ10等）、香料等を適宜配合することができる。

[0112]

本発明の化粧料の剤型については特に限定は無い。化粧料の剤型として、例えば、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、及びスプレー状等の従来公知の剤型を選択することができる。具体的には、メイクアップ化粧料として、化粧下地、パウダーファンデーション、リキッドファンデーション、油性ファンデーション、スティックファンデーション、プレストパウダー、フェイスパウダー、白粉、口紅、口紅オーバーコート、リップグロス、コンシーラー、頬紅、アイシャドウ、アイブロウ、アイライナー、マスカラ、水性ネイルエナメル、油性ネイルエナメル、乳化型ネイルエナメル、エナメルトップコート、エナメルベースコート等、スキンケア化粧料としてはエモリエントクリーム、コールドクリーム、美白クリーム、乳液、化粧水、美容液、パック、カーマインローション、液状洗顔料、洗顔フォーム、洗顔クリーム、洗顔パウダー、メイククレンジング、ボディグロス、日焼け止め又は日焼け用クリーム等の紫外線防御化粧料やローション等、頭髮化粧料としては、ヘアグロス、ヘアクリーム、ヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアカラー、ヘアブラッシング剤等、制汗化粧料としてはクリームやローション、パウダー、スプレー、ロールオンタイプのデオドラント製品等、その他としては乳液、石鹸、浴用剤、香水等を挙げるることができる。

[0113]

（化粧料以外の用途）

前記記載の表面処理粉体（本発明の表面処理粉体）については、化粧料のみならずインク、塗料、樹脂マスターバッチ、紙等に配合される粉体フィラー、セラミック材料、磁性材料、レアアース、光学材料、導電材料、電圧材料等の各種分野にも適用可能である。特に、他の分野で、化粧料に使用可能な粉体を使用する場合には、上記化粧料用に説明した表面処理粉体が当該他の分野でも同様に採用可能である。

[0114]

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例]

[0115]

[製造例 1-1 ~ 1-3]

本発明において使用する含フッ素共重合体化合物の製造例を以下に示した。

[0116]

[製造例 1-1]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 100 ml 四つ口フラスコに含フッ素モノマー $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (以下、C6SFA(a)と記す) を 18.6 g

、ポリエチレングリコールアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (BLEMME AE 90、日油株式会社製、nの平均値は2、以下、AE90(b)と記す) を 11.4 g、2-メルカプトエタノールを 0.3 g とメチルエチルケトン (以下、MEKと記す) を 45 g 仕込んで、30分間窒素バブリングした。窒素気流下で内温を 50-65℃に昇温後、パーブチルPV (以下、PVと記す) を 0.4 g 添加し、60から65℃で6時間反応させた。得られた溶液を減圧条件下にて約70℃でMEKを留去し、淡黄色ポリマー残渣を得た後、水を 122.4 g 添加し、内温を約80℃で1hr以上保った後、冷却して固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0117]

[製造例 1-2]

製造例 1-1 における AE90(b) を、ポリエチレングリコールメタアクリレート $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (BLEMME PE 350、日油株式会社製、nの平均値は8、以下、PE350(b)と記す) に置換えて、製造例 1-1 と同様の重合反応を行い、固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0118]

[製造例 1-3]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 100 ml 四つ口フラスコに C6SFA(a) 18.6 g、AE90(b) を 5.7 g、ポリエチレングリコールアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (BLEMME AE 200、日油株式会社製、nの平均値は4.5、以下、AE200(b)と記す) を 5.7 g、2-メルカプトエタノールを 0.3 g と MEK 45 g を仕込んで、製造例 1-1 と同様の重合反応を行い、固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0119]

[製造例 1-4]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 100 ml 四つ口フラスコに C6SFA(a) 18.6 g、AE350(b) を 10.5 g、ポリエチレングリコールジアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (BLEMME ADE 300、日油株式会社製、nの平均値は7) を 0.9 g、ドデカンチオールを 0.3 g と イソプロパノール 45 g を仕込んで、実施例 1 と同様の重合反応を行い、固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0120]

[表 1 - 1]

表 1 - 1

化合物	構 造	備 考
(a 1)	製造例 1 - 1 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(b 1)	製造例 1 - 2 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(c 1)	製造例 1 - 3 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(d 1)	特開 2 0 0 0 - 2 9 0 6 4 0 号公報の製造例 1 に開示される含フッ素共重合体 (17FA/HEMA)	従来 (比較例) の処理剤
(e 1)	[CF ₃ (CF ₃) 7 - 1 5 CH ₂ CH ₂ O] ₂ P(O)OH	従来 (比較例) の処理剤

[0 1 2 1]

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 4 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 1 4]

(a 1) ~ (c 1) は本発明で使用する各含フッ素共重合体であり、(d 1) に示す共重合体と (e 1) に示すパーフルオロアルキルリン酸エステルは従来 (比較例) の化合物である。これらの各化合物で表面処理した粉体を製造し、これらの表面処理粉体の各物性について評価した。以下に表面処理粉体の製造実施例と評価項目および方法を示した。

[0 1 2 2]

(実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1)

セリサイト F S E (三信鉱工社) 1 0 0 g を高速混合機に仕込み、表 1 に示す各含フッ素化合物を固形分で 3 g と I P A (イソプロピルアルコール) と水の混合溶液 (5 0 : 5 0 w t %) 5 0 g を加えて 3 0 分間で混練した。混練物を 8 0 °C で 3 時間乾燥後、更に 1 1 0 °C で 1 0 時間乾燥した。アトマイザー粉碎して各含フッ素化合物処理セリサイトを得た。

[0 1 2 3]

(実施例 1 - 2 および比較例 1 - 2)

実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 において使用したセリサイトをマイカ Y - 2 3 0 0 (山口雲母社) に代え、実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 と同様に表面処理を行い各含フッ素化合物処理マイカを得た。

[0 1 2 4]

(実施例 1 - 3 および比較例 1 - 3)

実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 において使用したセリサイトをタルク J A - 4 6 R (浅田製粉社) に代え、さらに処理剤を表 1 - 1 に示す各含フッ素化合物 / パーフルオロアルキルリン酸エステル [CF₃(CF₃) 5 . CH₂CH₂O] ₂P (O) O H を固形分で各々 5 g / 2 g として実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 と同様に表面処理を行い各含フッ素化合物とパーフルアルキルリン酸エステルの複合処理タルクを得た。

[0 1 2 5]

(実施例 1 - 4 および比較例 1 - 4)

チタン C R - 5 0 (石原産業社) 1 0 0 g に各含フッ素化合物を固形分で 5 g を I P A 1 0 m l に希釈して加えた。ミキサーで 1 5 分間混合後、2 5 0 °C の過熱水蒸気を導入しミキサー内が 2 0 0 °C に達した時点で攪拌を止め各含フッ素化合物処理粉体を得た。

[0 1 2 6]

(実施例 1 - 5 ~ 1 - 7 および比較例 1 - 5 ~ 1 - 7)

実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 のセリサイトを各々イエロー L L - 1 0 0 P (チタン工業社)、レッド R - 5 1 6 P S (チタン工業社)、ブラック B L - 1 0 0 P (

チタン工業社)の各々に置き換えて実施例1-1および比較例1-1と同様に表面処理を行い各含フッ素化合物処理粉体を得た。

[0127]

(実施例1-8および比較例1-8)

微粒子酸化チタン(MT-100TV:テイカ社)100gを脱イオン水1500mlに投入し各含フッ素化合物を固形分で5gをIPA500mlに希釈して加える。サンドグラインダー(DYNO-Mill:1.4Lシリコンアベッセル&ブレード、0.5mmφジルコニアビーズを充填率85%)にて15分間循環により分散した。この分散液を攪拌下80℃まで加熱して10%HC1水溶液を滴下しpHを4.5に調整した。遠心分離により脱水後120℃で16時間乾燥しJETアトマイザーで粉砕して各含フッ素化合物処理微粒子酸化チタンを得た。

[0128]

(実施例1-9および比較例1-9)

実施例1-8および比較例1-8の各含フッ素化合物の固形分を8gとして、実施例1-1および比較例1-1に示す製法にて溶媒をIPA溶液のみとして表面処理を行い各含フッ素化合物処理微粒子酸化チタンを得た。

[0129]

(実施例1-10および比較例1-10)

実施例1-8および比較例1-8で得られた各含フッ素化合物処理粉体について、実施例1-1および比較例1-1の方法で使用した溶媒をHFEに代えて表1-1に示す各含フッ素化合物の粉体に対する固形分を1%として、実施例1-1および比較例1-1と同様に表面処理を行い各含フッ素化合物の2重被覆表面処理微粒子酸化チタンを得た。

[0130]

(実施例1-11および比較例1-11)

微粒子酸化亜鉛(MZ-300:テイカ社)100gと表1-1に示す各含フッ素化合物5gと片末端にトリエトキシ基を有する重合度が15の直鎖状のジメチルポリシロキサン3gをHFE(ハイドロフルオロエーテル)15gとIPA50gを加えて30分間ニーダーにて混練した。更に脱イオン水10gを加え30分間混練した後、105℃で16時間乾燥した後JETアトマイザー粉砕して各含フッ素化合物とシリコンの複合処理微粒子酸化亜鉛を得た。

[0131]

(実施例1-12および比較例1-12)

パール顔料(フラメンコゴールド:エンゲルハート社)100gを脱イオン水1000mlに加えN-ステアロイルグルタミン酸2Na(味の素社:アミソフトHS-21P)1.5gを加え溶解分散する。更に表1-1に示す各含フッ素化合物3gを加え80℃に加熱して加えて30分間ニーダーにて混練した。130℃で8時間乾燥して各含フッ素化合物処理とアシル化アミノ酸の複合処理パール顔料を得た。

[0132]

(実施例1-13および比較例1-13)

アミホープLL(ラウロイルリジン:味の素社)100gにIPA/HFE=15g/10gの混合液を加え表1-1に示す各含フッ素処理剤を3g加え実施例1-12および比較例1-12の方法で同様に表面処理を行い各含フッ素化合物処理アミホープLLを得た。

[0133]

(実施例1-14および比較例1-14)

赤色202号(癸巳化成社)100gをIPA/HFE/脱イオン水=40g/15g/100gの混合溶液に入れプロペラ攪拌機にて攪拌しながら超音波ホモジナイザー(日本シイベルヘグナー社)にて分散する。表1-1に示す各フッ素処理剤5gとIPA5gを滴下・熟成後、真空加熱により溶媒を留去し105℃にて16時間乾燥・粉碎して各含フッ素化合物処理赤色202号を得た。

[0134]

表1-2に実施例1-1~1-14と比較例1-1~1-14の一覧を示した。

[0135]

[表1-2]

表1-2：実施例および比較例の一覧

表面処理される粉体	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
セリサイトFSE	実施例1-1	実施例1-1	実施例1-1	比較例1-1	比較例1-1
マイカY-2300	実施例1-2	実施例1-2	実施例1-2	比較例1-2	比較例1-2
タルクJA-46R	実施例1-3	実施例1-3	実施例1-3	比較例1-3	比較例1-3
チタンCR-50	実施例1-4	実施例1-4	実施例1-4	比較例1-4	比較例1-4
イエローLL-100P	実施例1-5	実施例1-5	実施例1-5	比較例1-5	比較例1-5
レッドR-516PS	実施例1-6	実施例1-6	実施例1-6	比較例1-6	比較例1-6
ブラックBL-100P	実施例1-7	実施例1-7	実施例1-7	比較例1-7	比較例1-7
微粒子酸化チタン	実施例1-8	実施例1-8	実施例1-8	比較例1-8	比較例1-8
微粒子酸化チタン	実施例1-9	実施例1-9	実施例1-9	比較例1-9	比較例1-9
微粒子酸化チタン	実施例1-10	実施例1-10	実施例1-10	比較例1-10	比較例1-10
微粒子酸化亜鉛	実施例1-11	実施例1-11	実施例1-11	比較例1-11	比較例1-11
パール顔料	実施例1-12	実施例1-12	実施例1-12	比較例1-12	比較例1-12
アミホープLL	実施例1-13	実施例1-13	実施例1-13	比較例1-13	比較例1-13
赤色202号	実施例1-14	実施例1-14	実施例1-14	比較例1-14	比較例1-14

[0136]

(水とスクワランの接触角試験)

両面テープをスライドガラスに貼り付けもう一方のテープ面に各表面処理粉体を化粧パフにてテープ面の粘着性がなくなるまで粉体を塗布する。粉体塗布面を協和界面科学社製の接触角計(CA-D)により、その粉体の塗布表面に滴下して(滴下量10 μ l)20秒後の滴と粉体塗布面とがなす角度(接触角)を測定した。(n数は5とした)

[0137]

(使用性および密着性試験)

表面処理粉体の官能試験ができるパネラー15名により、同一粉体について各表面処理粉体の使用性と密着性について評価した。評価方法は指の腹でこすったり、手の甲や上腕部に塗布することで行った。評価は各パネラーの絶対評価で行いその評点は次の通りとした。◎：非常に良い、○：良い、△：ふつう、×：悪い

[0138]

(撥水性および親水性の評価方法)

100ccのガラスビーカーに精製水を約50cc入れる。水面上に処理粉体約0.1gを投入しスパーテルで一秒間に約2回の割合で攪拌する。50回、100回、150回攪拌後の水相の濁り具合を5段階評価した。

(評価基準)

5 — 水相に濁りを認めない。(撥水性が強い)

- 4 — わずかに水相に濁りが認められる。
 3 — 水相に明らかな濁りが認められる。
 2 — ほとんどの粉体が水相に移行している。
 1 — すべての粉体が水相に移行している。（親水性が強い）

[0139]

(評価結果)

表1-3～表1-5に実施例1-1～1-14と比較例1-1～1-14の表面処理粉体の評価一覧を示した。

[0140]

[表1-3]

表1-3：水／スクワランの接触角試験結果

	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
セリサイトFSE	135°/130°	133°/133°	140°/130°	124°/120°	141°/135°
マイカY-2300	138°/130°	132°/130°	137°/133°	126°/129°	145°/137°
タルクJA-46R	134°/127°	130°/125°	136°/130°	126°/129°	147°/130°
チタンCR-50	130°/130°	132°/133°	135°/130°	136°/139°	146°/139°
イエローLL-100P	137°/130°	133°/131°	138°/132°	136°/120°	145°/135°
レッドR-516PS	136°/130°	135°/123°	135°/128°	136°/130°	145°/130°
ブラックBL-100P	130°/132°	132°/134°	133°/130°	136°/130°	142°/131°
微粒子酸化チタン	132°/130°	132°/133°	137°/124°	136°/131°	145°/130°
微粒子酸化チタン	8°/130°	10°/132°	10°/133°	136°/130°	145°/140°
微粒子酸化チタン	9°/130°	12°/133°	8°/130°	136°/138°	143°/141°
微粒子酸化亜鉛	130°/131°	132°/130°	130°/132°	136°/130°	145°/130°
パール顔料	133°/130°	132°/133°	139°/131°	136°/137°	144°/130°
アミホープLL	10°/125°	13°/135°	10°/128°	136°/133°	145°/131°
赤色202号	135°/130°	132°/133°	140°/133°	136°/131°	144°/136°

[0141]

[表1-4]

表1-4：使用性／密着性試験結果

	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
セリサイトFSE	○/○	○/○	○/○	△/△	×/×
マイカY-2300	○/○	○/○	○/○	△/△	×/×
タルクJA-46R	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
チタンCR-50	○/○	○/○	○/○	△/×	×/×
イエローLL-100P	○/○	○/○	○/○	△/×	×/×
レッドR-516PS	○/○	○/○	○/○	△/×	×/×
ブラックBL-100P	○/○	○/○	○/○	△/×	×/×
微粒子酸化チタン	○/○	○/○	○/○	○/△	×/×
微粒子酸化チタン	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
微粒子酸化チタン	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
微粒子酸化亜鉛	○/○	○/○	○/○	△/△	×/×
パール顔料	◎/◎	◎/◎	◎/◎	△/△	×/×
アミホープLL	◎/◎	◎/◎	◎/◎	△/△	×/×
赤色202号	○/○	○/○	○/○	△/△	×/×

[0142]

[表 1-5]

表 1-5：撥水性および親水性試験結果)

	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
セリサイトFSE	5	5	5	5	5
マイカY-2300	4	4	4	5	5
タルクJA-46R	5	5	5	5	5
チタンCR-50	5	5	5	5	5
イエローLL-100P	5	5	5	5	5
レッドR-516PS	5	5	5	5	5
ブラックBL-100P	5	5	5	5	5
微粒子酸化チタン	5	5	5	5	5
微粒子酸化チタン	1	1	1	5	5
微粒子酸化チタン	1	1	1	5	5
微粒子酸化亜鉛	5	5	5	5	5
パール顔料	5	5	5	5	5
アミホープLL	1	1	1	5	5
赤202号	4	4	4	5	5

[0143]

実施例1-9および1-10と実施例1-13で得られた表面処理粉体は、親水撥油性を有していた。各実施例で得られた表面処理粉体はいずれも使用感と密着性が高い。

[0144]

[実施例1-15～1-32および比較例1-15～1-32]

次に本発明の表面処理粉体を配合した化粧料の実施例について説明する。下記表の各組成に基づいて下記製法により各種化粧料の製造を行った。

[0145]

また、各実施例および比較例で得られた化粧料について使用感、化粧仕上がり、化粧持続性について専門パネラーを各評価ごとに20名用意し化粧料を1日使用してもらい下記表1-6～表1-8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20で割って評点を得た。

[0146]

[表 1-6]

表 1-6：使用感の評価

基 準	評 点
使用感が非常に良い	◎
使用感が良い	○
使用感は普通	●
使用感が悪い	△
使用感が非常に悪い	×

[0147]

[表 1-7]

表 1-7 : 化粧仕上りの評価

基 準	評 点
効果が高く感じられる	◎
効果が感じられる	○
効果はやや感じられる	●
効果はわずかしか感じられない	△
効果が感じられない	×

[0148]

仕上りの項目として、メイクアップおよびスキンケア化粧料については、仕上りの均一性、カバー力、自然なツヤ感、化粧膜の均一性について、制汗化粧料については、ベタツキの無さ、油っぽさの無さについて、頭髮化粧料についてはツヤ感、さらさら感、滑らかさ、櫛通りについて評価した。

[0149]

[表 1-8]

表 1-8 : 化粧持続性の評価

基 準	評 点
効果が高く感じられる	◎
効果が感じられる	○
効果はやや感じられる	●
効果はわずかしか感じられない	△
効果が感じられない	×

[0150]

化粧もちの項目として、色くすみ防止、2次付着（色移り）防止、テカリ防止の3項目とした。なお、美爪料については剥がれ難さを評価した。

[0151]

（実施例 1-15 および比較例 1-15）パウダーファンデーションの製造

表 1-9 に示す組成のパウダーファンデーションを下記の方法により製造した。表 1-10 に評価結果を示した。

[0152]

[表 1-9]

表 1-9

成 分	重量部
(1) セリサイト（実施例 1-1 および比較例 1-1）	35.0
(2) タルク（実施例 1-3 および比較例 1-3）	残量
(3) 酸化チタン（実施例 1-4 および比較例 1-4）	8.5
(4) 黄酸化鉄（実施例 1-5 および比較例 1-5）	3.5
(5) 赤酸化鉄（実施例 1-6 および比較例 1-6）	1.8
(6) 黒酸化鉄（実施例 1-7 および比較例 1-7）	0.2
(7) ミリスチン酸オクチルドデシル	4.0
(8) スクワラン	3.5
(9) メチルフェニルポリシロキサン	1.5
(10) 防腐剤	適量
(11) 香料	適量

[0153]

(製法)

上記成分(1)～(6)を混合し粉砕機を通して粉砕した。これを高速ブレンダーに移し、成分(7)～(11)を加熱混合し均一にしたものを加えて更に混合し均一にした。これを粉砕機に通し、フルイをかけ粒度を揃えた後、アルミ皿に表面プレス圧10MPaで圧縮成形して2WAYパウダーファンデーションを製造した。

[0154]

[表1-10]

表1-10

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	◎	△	△
仕上がりの均一性	○	○	◎	●	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0155]

(実施例1-16および比較例1-16)乳化型ファンデーションの製造

表1-11に示す組成のW/O型リキッドファンデーションを下記の方法により製造した。表1-12に評価結果を示した。

[0156]

[表1-11]

表1-11

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0
(2) ワセリン	0.5
(3) メチルフェニルポリシロキサン	2.3
(4) スクワラン	4.2
(5) イソノナン酸イソトリデシル	4.5
(6) ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン重合体 (HLB=4.5)	3.0
(7) 赤酸化鉄 (実施例1-6および比較例1-6)	1.3
(8) 黄酸化鉄 (実施例1-5および比較例1-5)	2.4
(9) 黒酸化鉄 (実施例1-7および比較例1-7)	0.1
(10) 酸化チタン (実施例1-4および比較例1-4)	8.0
(11) タルク (実施例1-3および比較例1-3)	2.5
(12) エタノール	5.0
(13) 1, 3ブチレングリコール	5.0
(14) 塩化ナトリウム	2.0
(15) 精製水	残部
(16) アミホープLL (実施例1-13および比較例1-13)	5.0
(17) 防腐剤	適量
(18) 香料	適量

[0157]

(製法)

上記成分(7)～(11)を予め混合し粉砕した。70℃にて成分(1)～(6)を均一に溶解混合した油相に予め粉砕した成分(7)～(11)の混合物を加えホモディスパーで均一に分散した。成分(12)～(17)を70℃で均一に混合溶解した水相を前記油相に徐添し、ホモミキサーで均一分散後、冷却し成分(18)を加え乳化粒子を整えリキッドファンデーションを製造した。

[0158]

[表1-12]

表1-12

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	◎	○	◎	△	△
仕上がりの均一性	○	◎	◎	×	△
化粧持続性	◎	◎	◎	△	△
品質安定性*1	良好	良好	良好	悪い	悪い

*1 品質安定性は50℃恒温槽に1週間放置して粘度および分離、沈降を観た。外觀変化のないものを良好とした。比較例の化合物(d)および(e)の処理粉体を配合した化粧料は翌日分離を起こし品質安定性が悪かった。

[0159]

(実施例1-17および比較例1-17)アイシャドウの製造

表1-13に示す組成のアイシャドウを下記の方法により製造した。表1-14に評価結果を示した。

[0160]

[表1-13]

表1-13

成分	重量部
1.デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0
2.ジメチルポリシロキサン(6cs)	10.0
3.ポリエーテル変性シリコーン*2	2.0
4.PEG(10)ラウリルエーテル	0.5
5.酸化チタン(実施例1-4および比較例1-4)	2.5
6.赤酸化鉄(実施例1-6および比較例1-6)	3.5
7.パール顔料(実施例1-12および比較例1-12)	6.0
8.塩化ナトリウム	2.0
9.プロピレングリコール	8.0
10.防腐剤	適量
11.香料	適量
12.精製水	残部

*2 KF6026; 信越化学工業製

[0161]

(製法)

(1) 成分1～4を混合し、成分5～7を添加して均一に分散する。

(2) 成分8～10および成分12を均一に溶解する。

(3) 攪拌下、(2)で得られた混合物を(1)で得られた混合物に徐添して乳化し成分11を加え添加してアイシャドウを得た。

[0162]

[表1-14]

表 1-14

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	◎	○	○	△	×
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	●	○

[0163]

(実施例 1-18 および比較例 1-18) 油性固形ファンデーションの製造

表 1-15 に示す組成の油性固形ファンデーションを下記の方法により製造した。
表 1-16 に評価結果を示した。

[0164]

[表 1-15]

表 1-15

成 分	重量部
(1) パルミチン酸イソプロピル	20.0
(2) セタノール	7.0
(3) スクワラン	15.5
(4) ポリグリセリルトリイソステアレート	5.0
(5) 揮発性流動イソパラフィン	10.0
(6) セレシンワックス	3.8
(7) キャンデリラロウ	5.5
(8) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	0.8
(9) 酸化チタン (実施例 1-4 および比較例 1-4)	11.5
(10) タルク (実施例 1-3 および比較例 1-3)	8.0
(11) 防腐剤	適量
(12) 香料	適量

[0165]

(製法)

上記成分 (8) ~ (10) を予め混合し粉砕した。成分 (1) ~ (7) を 85℃ にて混合溶解した油相に、予め粉砕した成分 (8) ~ (11) を加え均一にホモディスペーで分散した。これに香料を加えて、金皿に充填、冷却して油性固形ファンデーションを製造した。

[0166]

[表 1-16]

表 1-16

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	◎	○	○	△	×
仕上がりの均一性	○	◎	◎	●	×
化粧持続性	◎	◎	◎	●	○

[0167]

(実施例 1-19 および比較例 1-19) 乳化型サンスクリーンクリームの製造

表 1-17 に示す組成の乳化型サンスクリーンクリームを下記の方法により製造し

た。表 1-18 に評価結果を示した。

[0168]

[表 1-17]

表 1-17

成 分	重量部
1. 揮発性流動イソパラフィン (イソドデカン)	15.0
2. ジメチコン (6 c s)	2.0
3. イソノナン酸イソノニル	3.5
4. セタノール	1.0
5. スクワラン	5.0
6. モノステアリン酸ポリエチレングリコール (4EO)	1.0
7. ポリリシノール酸ヘキサグリセリル	3.5
8. 微粒子酸化チタンHFE分散体 *3	10.0
9. 微粒子酸化亜鉛 (実施例 1-11 および比較例 1-11)	15.0
10. 精製水	残部
11. グリセリン	5.0
12. 1, 3ブチレングリコール	5.0
13. ピロリドンカルボン酸ソーダ	2.5
14. 防腐剤	適量
15. 香料	適量

[0169]

*3 実施例 1-8 および比較例 1-8 の微粒子酸化チタンとハイドロフルオロエーテル (HFE 7200: 住友スリーエム社) を 30:70 (重量部) の組成にてサンドグラインダーに分散して分散体とした。本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体は顔料分散能と貯蔵安定性が高かった。

[0170]

成分 (8) を除く成分 (1) ~ (9) の油相成分を 75℃ で溶解した。成分 (10) ~ (14) の水相成分を 75℃ で溶解し、均一化したものを油相成分に添加しホモミキサーで乳化した。最後に成分 (8) と (15) を加え冷却しサンスクリーンクリームを製造した。

[0171]

[表 1-18]

表 1-18

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	◎	○	○	△	×
仕上がりの均一性	○	◎	◎	●	×
化粧持続性	◎	◎	◎	●	○
製剤のSPF値*4	23	25	26	20	15

*4 in-vitro SPF値とは、紫外線(UVB)の遮蔽効果を示す数値で値が高い程、紫外線遮蔽効果が高い。3M社サージカルテープを石英ガラス板上に貼り付けテープ面にクリームを 0.08 g/cm² の条件で塗布し米国Optometrics社のSPFアナライザーにて測定した。

[0172]

(実施例 1-20 および比較例 1-20) アイライナーの製造

表 1-19 に示す組成のアイライナーを下記の方法により製造した。表 1-20 に

評価結果を示した。

[0173]

[表1-19]

表1-19

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	25.0
(2) ジメチルポリシロキサン (6 c s)	4.0
(3) ホホバ油	2.5
(4) ポリエーテル変性シリコーン*5	1.0
(5) 黒酸化鉄 (実施例1-7および比較例1-7)	20.0
(6) エタノール	5.0
(7) 防腐剤	適量
(8) 精製水	残量

*5 KF6026; 信越化学工業製

[0174]

(製法)

(1) 成分1~4を70℃にて混合し成分5を加え均一に分散する。

(2) 成分6~8を70℃加熱し混合溶解した。

(3) 攪拌下、(2)で得られた混合物を(1)で得られた混合物に徐添して乳化してアイライナーを得た。

[0175]

[表1-20]

表1-20

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	△	×
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	○

[0176]

(実施例1-21および比較例1-21) 口紅の製造

表1-21に示す組成の口紅を下記の方法により製造した。表1-22に評価結果を示した。

[0177]

[表 1-21]

表 1-21

成 分	重量部
1. リンゴ酸ジイソステアリル	15.0
2. トリイソオクタン酸グリセリル	残量
3. グルタミン酸フィトステロールオクチルドデカノール	15.0
4. カルナウバロウ	3.5
5. キャンデリラロウ	5.5
6. セレシンワックス	5.0
7. 酸化チタン（実施例 1-4 および比較例 1-4）	8.0
8. 赤色 202 号（実施例 1-14 および比較例 1-14）	0.7
9. 黒酸化鉄（実施例 1-7 および比較例 1-7）	0.2
10. 防腐剤	適量

[0178]

(製法)

(1) 成分 7~9 を成分 1 に加えローラーで練り均一に分散した。

(2) 他の成分を加熱し混合溶解したのち前記成分 (1) を加えホモミキサーで均一に分散した。

(3) 脱気後、型に流し込みしスティック状の口紅を得た。

[0179]

[表 1-22]

表 1-22

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	●	●
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	○

[0180]

(実施例 1-22 および比較例 1-22) 口紅オーバーコートの製造

表 1-23 に示す組成の口紅オーバーコートを下記の方法により製造した。表 1-24 に評価結果を示した。

[0181]

[表 1-23]

表 1-23

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-04)	91.5
(2) シリカ (アエロジル R-972) *6	2.0
(3) 微粒子酸化チタン (実施例 1-8 および比較例 1-8)	6.0
(4) グリセリン	1.0

*6 実施例 1-1 および比較例 1-1 の方法で各含フッ素化合物(a1)~(e1)を各々5%で表面処理したものを配合した。

[0182]

(製法)

成分（１）に成分（２）および成分（３）を添加して均一に分散後、成分（４）を加え口紅オーバーコートを製造した。

[0183]

[表１－２４]

表１－２４

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	○	●
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	○

[0184]

（実施例１－２３および比較例１－２３）乳化型リキッドファンデーションの製造

表１－２５に示す組成のＯ／Ｗ型リキッドファンデーションを下記の方法により製造した。表１－２６に評価結果を示した。

[0185]

[表１－２５]

表１－２５

成 分	重量部
(１) ステアリン酸	１．５
(２) セタノール	１．０
(３) モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン（３ＥＯ）	１．０
(４) セスキオレイン酸ソルビタン	１．０
(５) 流動パラフィン	５．０
(６) ２－エチルヘキサン酸グリセリン	５．０
(７) グリセリン	５．０
(８) １，３ブチレングリコール	５．０
(９) アクリル酸・メタクリル酸アルキル（Ｃ１０－３０）共重合体	０．０５
(１０) ローカストビーンガム	０．２
(１１) トリエタノールアミン	０．８
(１２) 防腐剤	適量
(１３) 精製水	残量
(１４) 酸化チタン（実施例１－４および比較例１－４）	５．０
(１５) 黄酸化鉄（実施例１－５および比較例１－５）	１．０
(１６) 赤酸化鉄（実施例１－６および比較例１－６）	０．３
(１７) 黒酸化鉄（実施例１－７および比較例１－７）	０．１
(１８) アミホープＬＬ（実施例１－１３および比較例１－１３）	５．０

[0186]

（製法）

A：成分（１）～（６）を加熱溶解した。

B：成分（７）～（１３）を均一に加熱溶解した。

C：Aで得られた混合物にBで得られた混合物を添加し冷却後成分（１４）～（１８）を加え、均一に混合してリキッドファンデーションを製造した。

[0187]

[表 1-26]

表 1-26

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	○	●
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	○

[0188]

(実施例 1-24 および比較例 1-24) 肌色乳液の製造

表 1-27 に示す組成の肌色乳液を下記の方法により製造した。表 1-28 に評価結果を示した。

[0189]

[表 1-27]

表 1-27

成 分	重量部
(1) N-ステアロイル-L-グルタミン酸	0.5
(2) セタノール	0.5
(3) ポリオキシエチレン (10 モル) モノステアレート	0.8
(4) デカグリセリルモノイソステアレート	1.0
(5) セスキオレイン酸ソルビタン	0.4
(6) メチルフェニルポリシロキサン	5.0
(7) グリセリン	5.0
(8) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(9) キサンタンガム	0.1
(10) カラギーナン	0.05
(11) トリエタノールアミン	1.0
(12) 防腐剤	適量
(13) 精製水	残量
(14) 酸化チタン (実施例 1-4 および比較例 1-4)	2.0
(15) 黄酸化鉄 (実施例 1-5 および比較例 1-5)	1.0
(16) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	0.5
(17) 黒酸化鉄 (実施例 1-7 および比較例 1-7)	0.1
(18) タルク (実施例 1-3 および比較例 1-3)	3.0

[0190]

(製法)

A: 成分 (1) ~ (6) を加熱溶解した。

B: 成分 (7) ~ (13) を均一に加熱溶解した。

C: A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加し冷却後成分 (14) ~ (18) を加え、均一に混合して肌色乳液を製造した。

[0191]

[表 1-28]

表 1-28

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	◎	○	○	△	△
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0192]

(実施例 1-25 および比較例 1-25) 美爪料の製造

表 1-29 に示す組成の美爪料を下記の方法により製造した。表 1-30 に評価結果を示した。

[0193]

[表 1-29]

表 1-29

成 分	重量部
(1) ニトロセルロース	10.0
(2) アルキッド樹脂	10.0
(3) クエン酸アセチルトリブチル	4.0
(4) d1-カンフル	1.0
(5) 有機変性ヘクトライト	1.0
(6) 酢酸エチル	20.0
(7) 酢酸ブチル	残量
(8) イソプロピルアルコール	5.0
(9) 赤色 202 号 (実施例 1-14 および比較例 1-14)	0.1
(10) 酸化チタン (実施例 1-4 および比較例 1-4)	3.0
(11) パール顔料 (実施例 1-12 および比較例 1-12)	5.0
(12) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	0.5

[0194]

(製法)

成分 (1) ~ (9) をディスパーにて混合攪拌した。これに成分 (10) ~ (12) を加えディスパーで 10 分間混合して美爪料を製造しガラス瓶に充填した。

[0195]

[表 1-30]

表 1-30

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	△	△
仕上がりの均一性	○	○	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0196]

また、本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体を配合した美爪料は、経時でハードケーキ化することなく分散安定性が良かった。

[0197]

(実施例 1-26 および比較例 1-26) ほほ紅の製造

表 1-3 1 に示す組成のほほ紅を下記の方法により製造した。表 1-3 2 に評価結果を示した。

[0198]

[表 1-3 1]

表 1-3 1

成 分	重量部
(1) マイカ (実施例 1-2 および比較例 1-2)	14.0
(2) 酸化チタン (実施例 1-4 および比較例 1-4)	10.0
(3) 黄酸化鉄 (実施例 1-5 および比較例 1-5)	1.0
(4) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	0.5
(5) 黒酸化鉄 (実施例 1-7 および比較例 1-7)	0.1
(6) タルク (実施例 1-3 および比較例 1-3)	残量
(7) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-04)	7.0
(8) ジメチルポリシロキサン (10CS)	5.0

[0199]

(製法)

成分 (1) ~ (6) を均一混合粉碎した。これに成分 (7)、(8) を加え均一混合後、粉碎してほほ紅を製造した。

[0200]

[表 1-3 2]

表 1-3 2

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0201]

(実施例 1-27 および比較例 1-27) 制汗化粧料の製造

表 1-3 3 に示す組成のスティック状制汗化粧料を下記の方法により製造した。表 1-3 4 に評価結果を示した。

[0202]

[表 1-3 3]

表 1-33

成 分	重量部
(1) カルナバワックス	1.0
(2) セレシン	6.0
(3) パラフィンワックス	3.0
(4) セスキイソステアリン酸ソルビタン	2.5
(5) 2-エチルヘキサン酸セチル	27.0
(6) スクワラン	2.0
(7) デカメチルシクロペンタシロキサン	残量
(8) アルミニウムヒドロキシクロライド	25.0
(9) セリサイト (実施例 1-1 および比較例 1-1)	10.0
(10) タルク (実施例 1-3 および比較例 1-3)	8.0
(11) 微粒子酸化亜鉛 (実施例 1-11 および比較例 1-11)	2.0
(12) 酸化防止剤	適量
(13) 香料	適量

[0203]

(製法)

成分 (1) ~ (7) を加熱して均一溶解した。これに成分 (8) ~ (12) を加え均一混合後、成分 (13) を加え冷却してスティック状制汗化粧料を製造した。

[0204]

[表 1-34]

表 1-34

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	◎	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0205]

(実施例 1-28 および比較例 1-28) ヘアトリートメントの製造

表 1-35 に示す組成のヘアトリートメントを下記の方法により製造した。表 1-36 に評価結果を示した。

[0206]

[表 1-35]

表 1-3 5

成 分	重量部
(1) ジステアリン酸エチレングリコール	1. 0
(2) 流動パラフィン	10. 0
(3) スクワラン	5. 0
(4) ステアリルアルコール	1. 5
(5) ジメチルポリシロキサン (10 c s)	3. 0
(6) ステアリン酸	6. 0
(7) ポリオキシエチレン (3) ステアリルアルコール	4. 5
(8) ポリオキシエチレン (150) セチルエーテル	2. 0
(9) 有機変性ベントナイト	0. 2
(10) アミホープLL (実施例 1-13 および比較例 1-13)	2. 0
(11) 1, 3ブチレングリコール	6. 0
(12) 防腐剤	適量
(13) 香料	適量
(14) 精製水	残量

[0207]

(製法)

A: 成分 (1) ~ (9) を加熱して均一溶解した。これに成分 (10) を加え均一分散した。

B: 成分 (11)、(12)、(14) を加熱混合した。

C: A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して冷却後、成分 (13) を加え冷却してヘアトリートメントを製造した。

[0208]

[表 1-3 6]

表 1-3 6

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	◎	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	△	●

[0209]

(実施例 1-29 および比較例 1-29) 肌色美容液の製造

表 1-3 7 に示す組成の肌色保湿美容液を下記の方法により製造した。表 1-3 8 に評価結果を示した。

[0210]

[表 1-3 7]

表 1-3 7

成 分	重量部
(1) 精製水	残量
(2) アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C 1 0 - 3 0) 共重合体	0 . 1
(3) カルボキシビニルポリマー	1 . 0
(4) 防腐剤	適量
(5) 微粒酸化チタン (実施例 1 - 9 および比較例 1 - 9)	1 . 0
(6) トリエタノールアミン	0 . 7
(7) グリセリン	2 5 . 0
(8) 酸化チタン (1 - 4 および比較例 1 - 4)	2 . 0
(9) 黄酸化鉄 (実施例 1 - 5 および比較例 1 - 5)	0 . 8
(1 0) 赤酸化鉄 (実施例 1 - 6 および比較例 1 - 6)	0 . 3
(1 1) 黒酸化鉄 (実施例 1 - 7 および比較例 1 - 7)	0 . 1
(1 2) タルク (実施例 1 - 3 および比較例 1 - 3)	3 . 5

[0 2 1 1]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (4) を加熱して均一溶解したのち成分 (5) を加え均一分散混合する。成分 (6) を加え中和する。

B : 成分 (8) ~ (1 2) を均一混合したのち成分 (7) を加えて均一混合する。

C : A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して肌色保湿美容液を製造した。

[0 2 1 2]

[表 1 - 3 8]

表 1-3 8

評価項目	化合物(a 1)	化合物(b 1)	化合物(c 1)	化合物(d 1)	化合物(e 1)
使用感	○	○	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	●	○

[0 2 1 3]

(実施例 1 - 3 0 および比較例 1 - 3 0) 液状アイシャドウの製造

表 1 - 3 9 に示す組成の水溶性液状アイシャドウを下記の方法により製造した。表 1 - 4 0 に評価結果を示した。

[0 2 1 4]

[表 1 - 3 9]

表 1-39

成 分	重量部
(1) 精製水	残量
(2) アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C10-30) 共重合体	0.1
(3) カルボキシビニルポリマー	1.0
(4) 防腐剤	適量
(5) トリエタノールアミン	0.7
(6) グリセリン	25.0
(7) 酸化チタン (実施例 1-4 および比較例 1-4)	2.5
(8) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	2.0
(9) パール顔料 (実施例 1-12 および比較例 1-12)	8.0

[0215]

(製法)

A：成分 (1) ～ (4) を加熱して均一溶解したのち成分 (5) を加え均一混合する。

B：成分 (7) ～ (9) を均一混合したのち成分 (6) を加えて均一混合する。

C：A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して液状水性アイシャドウを製造した。

[0216]

[表 1-40]

表 1-40

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	△	△
仕上がりの均一性	◎	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0217]

(実施例 1-31 および比較例 1-31) 美白パウダーの製造

表 1-41 に示す組成の美白パウダーを下記の方法により製造した。表 1-42 に評価結果を示した。

[0218]

[表 1-41]

表 1-4 1

成 分	重量部
(1) リン酸 L-アスコルビルマグネシウム	1. 0
(2) クエン酸ソーダ	1. 0
(3) 1, 3 ブチレングリコール	5. 0
(4) グリセリン	5. 0
(5) 精製水	残量
(6) パラオキシ安息香酸メチル	0. 2
(7) マイカ (実施例 1-2 および比較例 1-2)	5. 0
(8) タルク (実施例 1-3 および比較例 1-3)	0. 1
(9) オルガノポリシロキサンエラストマーパウダー	3. 0
(10) トリフルオロアルキルジメチルトリメチルシロキシケイ酸	3. 0
(11) 部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体 * 7	5. 0
(12) 赤酸化鉄 (実施例 1-6 および比較例 1-6)	0. 5

* 7 KSG-16 (信越化学工業社製)

[0219]

(製法)

A: 成分 (7) ~ (9) を混合、粉碎する。

B: 成分 (11) ~ (12) を均一混合したのち上記 A で得られた混合物に加える。

C: 成分 (1) ~ (6) を混合、溶解する。

D: 上記 B で得られた混合物と C で得られた混合物を混合して容器に充填し美白パウダーを得た。

[0220]

[表 1-4 2]

表 1-4 2

評価項目	化合物(a1)	化合物(b1)	化合物(c1)	化合物(d1)	化合物(e1)
使用感	○	○	○	△	△
仕上がりの均一性	◎	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0221]

(実施例 1-32 および比較例 1-32) 日焼け止めクリーム of 製造

表 1-43 に示す組成 of 日焼け止めクリームを下記の方法により製造した。表 1-44 に評価結果を示した。

[0222]

[表 1-43]

表 1-4 3

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0
(2) 長鎖アルキル含有 POE 変性シリコーン (ABIL EM-90 : Degussa社)	2.0
(3) イソノナン酸イソノニル	5.0
(4) コハク酸ジエチルヘキシル	5.0
(5) アボベンゾン (Parsol 1789 : DSM Nutrition Japan社)	0.8
(6) オクトクリレン (Eusolex OCR : Merck社)	5.0
(7) 微粒子酸化亜鉛 (実施例 1-11 および比較例 1-11)	10.0
(8) 精製水	残量
(9) グリセリン	3.0
(10) エタノール	5.0
(11) 微粒子酸化チタン水分散体 (実施例 1-10 および比較例 1-10) *8	10.0
(12) 防腐剤	適量

[0223]

*8 実施例 1-10 および比較例 1-10 の微粒子酸化チタン／精製水／グリセリン＝45／50／5 の組成物をサンドグラインダーにて分散して水分散体とした。実施例の水分散体は経時でも沈降分離がなく安定であった。比較例の分散体は分散が進まず均一で安定な分散体はできなかった。

[0224]

(製法)

A : 成分 (3) ～ (7) を加熱・混合する。

B : 成分 (1) と (2)、(6) を均一混合したのち上記 A で得られた混合物に加える。

C : 成分 (8) ～ (12) を混合、溶解する。

D : 上記 B で得られた混合物に C で得られた混合物を添加・乳化して日焼け止めクリームを得た。

[0225]

[表 1-44]

表 1-4 4

評価項目	化合物(a 1)	化合物(b 1)	化合物(c 1)	化合物(d 1)	化合物(e 1)
使用感	◎	◎	◎	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	◎	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	△	△
品質安定性 *9	◎	◎	◎	×	×

[0226]

*9 品質安定性は50℃恒温槽に1週間放置して紫外線吸収剤の結晶化の有無および分離、沈降を観た。結晶化等外観変化のないものを良好とした。比較例の化合物(d 1)および(e 1)の処理粉体を配合した化粧料は翌日結晶化して分離を起こし品質安定性が悪かった。

[0227]

(実施例1-33および比較例1-33)

タルクJA-13R(浅田製粉社)100gを2Lのガラスビーカーに用意した水500gに投入し十分に攪拌して分散させる。製造例1-4および比較例化合物(e 1)の含フッ素共重合体を固形分で3gとIPA10gの溶解液を徐添した後15分間攪拌する。ガラスビーカーをホットプレートに移し3℃/minの条件にて昇温させ80℃になったらその温度をキープする。(昇温の途中で表面処理剤のポリマーの分子構造中にオキシエチレンを有する化合物(a 1)から(d 1)は曇点現象により脱水が起こり粉体粒子を抱き込み被覆処理される。)攪拌を15分間維持した後、脱水・洗浄・乾燥(115℃/16時間)してアトマイザーにて粉碎して各含フッ素化合物処理タルクを得た。

[0228]

(実施例1-34および比較例1-34)

タルクJA-13R(浅田製粉社)100gを2Lのガラスビーカーに用意した水500gに投入し十分に攪拌して分散させる。製造例1-4および比較例化合物(e 1)の含フッ素共重合体を固形分で3gとIPA10gの溶解液を徐添した後15分間攪拌する。次に攪拌を維持しながらNaCl30gを水100gに溶解した液を徐添する。(徐添の途中で表面処理剤のポリマーの分子構造中にオキシエチレンのある化合物(a 1)から(d 1)は塩析現象により脱水が起こり粉体粒子を抱き込み被覆処理される。)攪拌を15分間維持した後、脱水・洗浄・乾燥(115℃/16時間)してアトマイザーにて粉碎して各含フッ素化合物処理タルクを得た。

[0229]

(実施例1-35および比較例1-35)

タルクJA-13R(浅田製粉社)100gを2Lのガラスビーカーに用意した水500gに投入し十分に攪拌して分散させる。製造例1-4および比較例化合物(e 2)の含フッ素共重合体を固形分で3gとIPA10gの溶解液を徐添した後15分間攪拌する。こうして得られたスラリーを二流体スプレーノズルを備えたスプレードライヤーに供給する。スプレードライヤーの入口熱風温度は200℃とし、二流体ノズルのスプレー圧を0.6MPaとする。このようにして各含フッ素化合物処理タルクを得た。

[0230]

(実施例1-36および比較例1-36)

タルク J A-13R (浅田製粉社) 5kg と水 5kg をニーダーにて混練してスラリーとする。製造例 1-4 および比較例化合物(e1)の含フッ素共重合体を固形分で 3g を投入し石臼型摩砕機スーパーマスコロイダー (MKCA 6-2: 増幸産業社) にてメカノケミカル処理する。得られたスラリーを真空振動乾燥機にて乾燥した。このようにして各含フッ素化合物処理タルクを得た。

[0231]

(実施例 1-37 および比較例 1-37)

硫酸チタニル結晶を水に投入し加熱して生成する加水分解物をろ過・洗浄して得られた含水酸化チタンケーキ 350g (酸化チタン含量で 100g) に、48% 水酸化ナトリウム水溶液 400g を攪拌しながら加え、加熱して 95~105℃ の範囲で 2 時間攪拌した。次にこの二酸化チタン水和物の懸濁液をろ過・洗浄した。洗浄したケーキに水 500g を加えてスラリー化し、さらに 35% 塩酸 140g を攪拌しながら投入し 95℃ で 2 時間加熱熟成した。得られた微粒子酸化チタンの水性懸濁液濃度を 70g/L に調整した。この水性懸濁液にポリ塩化アルミニウム (微粒子酸化チタンに対して Al_2O_3 として 10 重量%) を添加し、さらに苛性ソーダを用いて pH を 5.0 に調整し 30 分間熟成した。熟成後、製造例 1-4 および比較例化合物(e1)の含フッ素共重合体を微粒子酸化チタンに対して固形分で 7 重量% 量を投入し 30 分間熟成した。ろ過・洗浄・乾燥を行いエックアトマイザーにて粉碎した。このようにして各含フッ素化合物処理微粒子酸化チタンを得た。

[0232]

(実施例 1-38 および比較例 1-38) 日焼け止めジェルの製造

表 1-45 に示す組成の日焼け止めジェルを下記の方法により製造した。表 1-46 に評価結果を示した。

[0233]

[表 1-45]

表 1-45

成 分	重量部
(1) グリセリン	5.0
(2) 長鎖アルキルアクリル酸・メタクリル酸コポリマー (PemulenTR-1: BF Goodrich社)	0.3
(3) メチルパラベン	0.2
(4) 精製水	to 100.0
(5) 水酸化カリウム	0.2
(6) 精製水	5.0
(7) 微粒子酸化チタン (実施例 1-37 および比較例 1-37)	10.0
(8) パラジメチルアミノ安息香酸イソオクチル	5.0
(9) グリセリルモノオレイルエーテル	1.0

[0234]

(製法)

成分 (1) ~ (4) を 80℃ にて加熱溶解する。成分 (5) と (6) を 80℃ に加熱溶解する。前記成分に加熱溶解した成分 (5) と (6) を添加して中和する。成分 (7) から (9) を 80℃ に加熱し混合分散する。前記中和した成分にこれら成分を除々に加えホモミキサーで乳化し日焼け止めジェルを得た。

[0235]

[表 1-46]

表 1-46

評価項目	実施例	比較例
使用感	◎	△
仕上がりの均一性	○	△
化粧持続性	◎	△
製剤のin-vitroSPF値	20	15
経時安定性 *10	○	×

*10 本製剤を50℃で1ヶ月保存した。外観の性状が変わらないものを○、変化したものを×とした。

[0236]

(実施例1-39および比較例1-39) 湿式成型パウダーファンデーションの製造
表1-47に示す組成のファンデーションを下記の方法により製造した。表1-48に評価結果を示した。

[0237]

[表1-47]

表 1-47

成 分	重量部
(1) タルク J A-13R (実施例1-33および比較例1-33)	to 100.0
(2) MW処理(親水化処理) PMMA (三好化成㈱)	10.0
(3) 酸化チタン(実施例1-4の化合物(a1)および比較例1-4の化合物(e1))	12.0
(4) 黄酸化鉄(実施例1-5の化合物(a1)および比較例1-5の化合物(e1))	2.5
(5) 赤酸化鉄(実施例1-6の化合物(a1)および比較例1-6の化合物(e1))	0.8
(6) 黒酸化鉄(実施例1-7の化合物(a1)および比較例1-7の化合物(e1))	0.3
(7) パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	5.0
(8) ポリオキシエチレン(20モル)硬化ひまし油	1.5

[0238]

(製法)

A: 成分(7)と(8)を75℃に加熱し、均一に溶解する。

B: 成分(1)～(6)をミキサーで混合してアトマイザー粉碎する。

C: 前記Bをミキサーで攪拌しながらAを添加し均一分散する。

D: Cの成分100重量部に対して、精製水100重量部を添加し、均一混合し、スラリー状とする。

E: 前記Dを金皿に充填し表面に吸い取り紙を置き加圧して精製水の一部を除去する。

F: 前記Fを30℃の恒温槽に24時間放置し、精製水を完全に除去して、湿式成型パウダーファンデーションを得た。

[0239]

[表1-48]

表 1-48

評価項目	実施例	比較例
使用感	◎	△
仕上がりの均一性	○	△
化粧持続性	◎	△

[0240]

(実施例 1-40 および比較例 1-40) F/W 乳化ローションの製造

表 1-49 に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表 1-50 に評価結果を示した。

[0241]

[表 1-49]

表 1-49

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC/04 : Solvay社)	25.0
(2) ハイドロフルオロエーテル (CF-76 : 3M社)	10.0
(3) タルク JA-13R (実施例 1-34 および比較例 1-34)	6.0
(4) エタノール	10.0
(5) グリセリン	3.5
(6) 精製水	to 100.0
(7) 防腐剤	適量

[0242]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (3) を均一混合して 50℃ に加熱しする。

B : 成分 (4) ~ (7) をホモキサーで分散溶解混合し 50℃ に加熱する。

C : 前記 B をホモキサーで攪拌しながら前記 A を徐添して F/W 乳化ローションを得た。

[0243]

[表 1-50]

表 1-50

評価項目	実施例	比較例
使用感	◎	△
仕上がりの均一性	○	△
化粧持続性	◎	×

[0244]

(実施例 1-41 および比較例 1-41) W/F 乳化ローションの製造

表 1-51 に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表 1-52 に評価結果を示した。

[0245]

[表 1-51]

表 1-5 1

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC/04 : Solvay社)	4 5 . 0
(2) ハイドロフルオロエーテル (CF-76 : 3M社)	1 5 . 0
(3) タルク (実施例 1-3 5 および比較例 1-3 5)	5 . 5
(4) エタノール	5 . 0
(5) グリセリン	3 . 5
(6) 精製水	to 1 0 0 . 0
(7) 防腐剤	適量

[0 2 4 6]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (3) を均一混合して 5 0 °C に加熱しする。

B : 成分 (4) ~ (7) をホモミキサーで分散溶解混合し 5 0 °C に加熱する。

C : 前記 A をホモミキサーで攪拌しながら前記 B を徐添して W / F 乳化ローションを得た。

[0 2 4 7]

[表 1-5 2]

表 1-5 2

評価項目	実施例	比較例
使用感	◎	△
仕上がりの均一性	○	△
化粧持続性	◎	×

[0 2 4 8]

(実施例 1-4 2 および比較例 1-4 2) 粉体乳化サンスクリーンクリームの製造

表 1-5 3 に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表 1-5 4 に評価結果を示した。

[0 2 4 9]

[表 1-5 3]

表 1-5 3

成 分	重量部
(1) イソヘキサデカン	2 0 . 0
(2) イソノナン酸イソトリデシル	7 . 0
(3) 微粒子酸化チタン (実施例 1-3 7 および比較例 1-3 7)	1 0 . 0
(4) タルク J A-1 3 R (実施例 1-3 6 および比較例 1-3 6)	3 . 0
(5) ジメチルシリル化シリカ (アエロジル R 9 7 2 : 日本アエロジル社)	2 . 0
(6) エタノール	5 . 0
(7) グリセリン	7 . 0
(8) 精製水	to 1 0 0 . 0
(9) 防腐剤	適量

[0 2 5 0]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (5) をディスパーにて均一混合して 5 0 °C に加熱しする。

B : 成分 (6) ~ (9) を 5 0 °C に加熱して均一混合する。

C : 前記 A をホモミキサーで攪拌しながら前記 B を徐添して粉体乳化サンスクリーンクリームを得た。

[0251]

[表1-54]

表1-54

評価項目	実施例	比較例
使用感	◎	△
仕上がりの均一性	○	△
化粧持続性	◎	△

[0252]

[製造例2-1~2-3]

本発明において使用する含フッ素共重合体化合物の製造例を以下に示した。

[0253]

[製造例2-1]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた100ml四つ口フラスコに含フッ素モノマー $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (以下、C6SFA(a)と記す) を18.6g

、ポリエチレングリコールアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (BLEMME AE90、日油株式会社製、nの平均値は2、以下、AE90(b)と記す) を11.4g、ドデカンチオールを0.3gとイソプロパノールを45g仕込んで、30分間窒素バブリングした。窒素気流下で内温を50-65℃に昇温後、パーブチルPV (以下、PVと記す) を0.4g添加し、60から65℃で10時間反応させた。得られた溶液を減圧条件下にて約70℃でイソプロパノールを留去し、淡黄色ポリマー残渣を得た後、水を122.4g添加し、内温を約80℃で1hr以上保った後、冷却して固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0254]

[製造例2-2]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた100ml四つ口フラスコにC6SFA(a)18.6g、AE90(b)を5.7g、ポリエチレングリコールアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (BLEMME AE200、日油株式会社製、nの平均値は4.5、以下、AE200(b)と記す) を5.7g、ドデカンチオールを0.3gとイソプロパノール45gを仕込んで、製造例2-1と同様の重合反応を行い、固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0255]

[製造例2-3]

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた100ml四つ口フラスコにC6SFA(a)18.6g、AE350(b)を10.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (BLEMME ADE300、日油株式会社製、nの平均値は7) を0.9g、ドデカンチオールを0.3gとイソプロパノール45gを仕込んで、製造例2-1と同様の重合反応を行い、固形分濃度が約20重量%の水分散液を調整した。

[0256]

[表2-1]

表 2-1

化合物	構 造	備 考
(a 2)	製造例 1 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(b 2)	製造例 2 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(c 2)	製造例 3 の含フッ素共重合体	本発明において使用する処理剤
(d 2)	特開 2 0 0 0—2 9 0 6 4 0 号公報の製造例 1 に開示される含フッ素共重合体 (17FA/HEMA)	従来 (比較例) の処理剤
(e 2)	特開 2 0 0 5—2 1 3 4 8 5 号公報の製造実施例 4 に記載の含フッ素共重合体	従来 (比較例) の処理剤

[0 2 5 7]

[実施例 2-1~2-14 及び比較例 2-1~2-14]

表 2-1 に示される (a 2) ~ (c 2) は本発明で使用する各含フッ素共重合体であり、(d 2) 及び (e 2) に示す共重合体は従来 (比較例) の化合物である。これらの各化合物で表面処理した粉体を製造し、これらの表面処理粉体の各物性について評価した。以下に表面処理粉体の製造実施例と評価項目および方法を示した。なお、実施例に於いて前記表 2-1 に示す本発明において使用する含フッ素共重合体による表面処理を FAW 処理とする。

[0 2 5 8]

処理粉体の評価方法を以下に示した。

(水とスクワランの接触角試験)

粉体を金皿に充填して 6 MPa の圧力で 10 秒間圧力をかけて成型しその成型表面に水またはスクワランを滴下し液滴と粉体表面とがなす角度を測定する。協和界面科学社製の接触角計 (CA-D) により、その成型粉体表面に滴下して (滴下量 10 μ l) 20 秒後の滴と粉体塗布面とがなす角度を測定した。(n 数は 5 とした) 液滴が粉体に吸収されて接触角が測定できない場合は浸透とした。

[0 2 5 9]

(使用性および密着性試験)

表面処理粉体の官能試験ができるパネラー 15 名により、同一粉体について各表面処理粉体の使用性と密着性について評価した。評価方法は指の腹でこすったり、手の甲や上腕部に塗布することで行った。評価は各パネラーの絶対評価で行いその評点は次の通りとした。◎：非常に良い、○：良い、△：ふつう、×：悪い

[0 2 6 0]

(撥水性および親水性の評価方法)

100 cc のガラスビーカーに精製水を約 50 cc 入れる。水面上に処理粉体約 0.1 g を投入しスパーテルで一秒間に約 2 回の割合で攪拌する。50 回、100 回、150 回攪拌後の水相の濁り具合を 5 段階評価した。

〈評価基準〉

- | | | |
|---|---|---------------------------|
| 5 | — | 水相に濁りを認めない。(撥水性が強い) |
| 4 | — | わずかに水相に濁りが認められる。 |
| 3 | — | 水相に明らかな濁りが認められる。 |
| 2 | — | ほとんどの粉体が水相に移行している。 |
| 1 | — | すべての粉体が水相に移行している。(親水性が強い) |

[0 2 6 1]

(評価結果)

水およびスクワランの接触角試験の結果については各処理粉体の実施例および比較

例の欄に示した。使用性および密着性の試験結果については表 2-18 に評価一覧を示した。

[0262]

(実施例 2-1 (FAW 処理セリサイト) および比較例 2-1)

セリサイト FSE (三信鉱工社) 100 g を、表 2-1 に示す各含フッ素共重合体の表面処理量を固形分で 1 g (外割 1 重量%) から 5 g (外割 5 重量%) の間で 1 g 刻みで振った。各含フッ素共重合体に) 水 50 g を加えて 30 分間で混練した。混練物を 80℃ で 3 時間乾燥後、更に 110℃ で 10 時間乾燥した。アトマイザー粉碎して各含フッ素共重合体処理セリサイトを得た。結果を表 2-2 と表 2-3 に示した。

[0263]

[表 2-2]

表 2-2 : (実施例 2-1 および比較例 2-1 の結果)
各含フッ素共重合体処理セリサイトの水/スクワランの接触角試験

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
本発明の化合物 (a2)	16° / 浸透	50° / 35°	140° / 130°	72° / 140°	浸透 / 145°
本発明の化合物 (b2)	18° / 浸透	48° / 37°	137° / 133°	64° / 139°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (c2)	15° / 浸透	55° / 38°	136° / 122°	75° / 139°	浸透 / 140°
比較例の化合物 (d2)	17° / 浸透	53° / 42°	137° / 123°	138° / 135°	145° / 133°
比較例の化合物 (e2)	20° / 浸透	83° / 56°	141° / 128°	143° / 140°	140° / 142°

[0264]

表 2-2 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 2 % 以下では撥水性と撥油性が低く 3 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 5 % の時、親水撥油性が発現した。処理量を 5 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-3 に示す結果でも見られた。

[0265]

[表 2-3]

表 2-3 : 実施例 2-1 および比較例 2-1 の結果
各含フッ素共重合体処理セリサイトの撥水性および親水性試験結果

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
本発明の化合物 (a2)	1	3	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	1	3	4	2	1
本発明の化合物 (c2)	1	3	4	2	1
比較例の化合物 (d2)	1	3	4	5	5
比較例の化合物 (e2)	1	3	4	5	5

[0266]

(実施例 2-2 (FAW 処理チタン) および比較例 2-2)

チタン CR-50 (石原産業社) 100 g を表 2-1 に示す各含フッ素共重合体の表面処理量を固形分で 1 g (外割 1 重量%) から 5 g (外割 5 重量%) の間で 1 g 刻みで振った。各含フッ素化合物を水 10 ml に希釈して加えた。ミキサーで 15 分間混合後、250℃ の過熱水蒸気を導入しミキサー内が 200℃ に達した時点で攪拌を止め各含フッ素共重合体処理チタンを得た。結果を表 2-4 と表 2-5 に示した。

[0267]

[表2-4]

表2-4：実施例2-2および比較例2-2の結果
各フッ素共重合体処理チタンの水／スクワランの接触角試験

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	16° / 浸透	61° / 35°	140° / 133°	72° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b2)	18° / 浸透	64° / 37°	143° / 136°	64° / 140°	浸透 / 143°
本発明の化合物 (c2)	15° / 浸透	78° / 38°	141° / 131°	75° / 137°	浸透 / 142°
比較例の化合物 (d2)	20° / 浸透	89° / 56°	138° / 135°	147° / 140°	148° / 142°
比較例の化合物 (e2)	24° / 浸透	80° / 42°	137° / 140°	148° / 142°	143° / 143°

[0268]

表2-4に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が2%以下では撥水性と撥油性が低く3%の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が5%の時、親水撥油性が発現した。処理量を5%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-5に示す結果でも見られた。

[0269]

[表2-5]

表2-5：実施例2-2および比較例2-2の結果
各フッ素共重合体処理チタンの撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	1	2	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	1	3	5	3	1
本発明の化合物 (c2)	1	2	4	2	1
比較例の化合物 (d2)	1	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	1	3	5	5	5

[0270]

(実施例2-3 (FAW処理黄酸化鉄) および比較例2-3)

黄酸化鉄 (イエローLL-100P：チタン工業社) 100gを、表2-1に示す各含フッ素共重合体の表面処理量を固形分で2g (外割2重量%) から6g (外割6重量%) の間で1g刻みで振った。各含フッ素化合物を水5mlに希釈して加えた。ヘンシルミキサーで15分間混合後110℃で10時間乾燥した後、アトマイザーにて粉碎して各含フッ素共重合体処理黄酸化鉄を得た。結果を表2-6と表2-7に示した。

[0271]

[表2-6]

表 2-6 : 実施例 2-3 および比較例 2-3 の結果
各含フッ素共重合体処理黄酸化鉄の水/スクワランの接触角試験

	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
本発明の化合物 (a 2)	16° / 浸透	61° / 35°	132° / 116°	61° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b 2)	18° / 浸透	64° / 37°	131° / 124°	55° / 140°	浸透 / 143°
本発明の化合物 (c 2)	17° / 浸透	85° / 42°	130° / 126°	68° / 138°	浸透 / 143°
比較例の化合物 (d 2)	20° / 浸透	89° / 56°	139° / 135°	148° / 140°	144° / 142°
比較例の化合物 (e 2)	24° / 浸透	80° / 42°	138° / 128°	147° / 142°	145° / 143°

[0272]

表 2-6 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 3 % 以下では撥水性と撥油性が低く 4 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 6 % の時、親水撥油性が発現した。処理量を 6 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-7 に示す結果でも見られた。

[0273]

[表 2-7]

表 2-7 : 実施例 2-3 および比較例 2-3 の結果
各含フッ素共重合体処理黄酸化鉄の撥水性および親水性試験結果

	2%	3%	4%	5%	6%
本発明の化合物 (a2)	1	2	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	1	2	5	3	1
本発明の化合物 (c2)	1	2	4	2	1
比較例の化合物 (d2)	1	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	1	3	5	5	5

[0274]

(実施例 2-4 (FAW 処理赤酸化鉄) および比較例 2-4)

赤酸化鉄 (レッド R-516PS : チタン工業社) 100 g を、表 2-1 に示す各含フッ素共重合体の表面処理量を固形分で 2 g (外割 2 重量%) から 6 g (外割 6 重量%) の間で 1 g 刻みで振った。以下実施例 2-3 と同様の方法にて処理して各含フッ素共重合体処理赤酸化鉄を得た。結果を表 2-8 と表 2-9 に示した。

[0275]

[表 2-8]

表 2-8 : 施例 2-4 および比較例 2-4 の結果
各含フッ素共重合体処理赤酸化鉄の水/スクワランの接触角試験

	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
本発明の化合物 (a 2)	18° / 浸透	66° / 35°	140° / 133°	72° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b 2)	14° / 浸透	75° / 38°	141° / 131°	75° / 137°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (c 2)	25° / 浸透	76° / 42°	141° / 130°	74° / 138°	浸透 / 143°
比較例の化合物 (d 2)	26° / 浸透	80° / 56°	138° / 135°	143° / 140°	145° / 142°
比較例の化合物 (e 2)	28° / 浸透	82° / 42°	137° / 140°	138° / 142°	143° / 143°

[0276]

表 2-8 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素重合体で被覆した粉体は処理量が 3 % 以下では撥水性と撥油性が低く 4 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 6 % の時、親水撥油性が発現した。処理量を 6 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-9 に示す結果でも見られた。

[0277]

[表 2-9]

表 2-9 : (実施例 2-4 および比較例 2-4 の結果)
各含フッ素共重合体処理赤酸化鉄の撥水性および親水性試験結果

	2%	3%	4%	5%	6%
本発明の化合物 (a2)	1	3	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	1	3	4	3	1
本発明の化合物 (c2)	1	2	4	2	1
比較例の化合物 (d2)	1	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	1	3	5	5	5

[0278]

(実施例 2-5 (FAW 処理黒酸化鉄) および比較例 2-5)

黒酸化鉄 (ブラック BL-100P : チタン工業社) 100 g を、表 2-1 に示す各含フッ素共重合体の表面処理量を固形分で 1 g (外割 1 重量%) から 5 g (外割 5 重量%) の間で 1 g 刻みで振った。以下実施例 2-3 と同様の方法にて処理して各含フッ素共重合体処理黒酸化鉄を得た。結果を表 2-10 と表 2-11 に示した。

[0279]

[表 2-10]

表 2-10：実施例 2-5 および比較例 2-5 の結果
各含フッ素共重合体処理黒酸化鉄の水／スクワランの接触角試験

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
本発明の化合物 (a2)	35° / 浸透	134° / 128°	68° / 133°	12° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b2)	40° / 浸透	136° / 125°	70° / 136°	13° / 140°	浸透 / 143°
本発明の化合物 (c2)	45° / 浸透	138° / 130°	64° / 138°	15° / 137°	浸透 / 142°
比較例の化合物 (d2)	68° / 浸透	140° / 134°	146° / 145°	145° / 140°	145° / 142°
比較例の化合物 (e2)	57° / 浸透	142° / 133°	144° / 140°	146° / 142°	143° / 143°

[0280]

表 2-10 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 1 % 以下では撥水性と撥油性が低く 2 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 4 % と 5 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 5 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-11 に示す結果でも見られた。

[0281]

[表 2-11]

表 2-11：（実施例 2-5 および比較例 2-5 の結果）
各含フッ素共重合体処理黒酸化鉄の撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	1	3	5	2	1
本発明の化合物 (b2)	2	3	5	2	1
本発明の化合物 (c2)	1	3	5	2	1
比較例の化合物 (d2)	2	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	2	3	5	5	5

[0282]

（実施例 2-6（FAW 処理微粒子酸化チタン）および比較例 2-6）

微粒子酸化チタン（MT-500SA：テイカ社）100g を脱イオン水 1500 ml（ヘキサメタリン酸ナトリウム 0.05g 含有）に投入し、更に各含フッ素共重合体を固形分で 6g を IPA 500 ml に希釈して加える。サンドグラインダー（DYNO-Mill：1.4L シルコニアベッセル&ブレード、0.5mmφ ジルコニアビーズを充填率 85%）にて 15 分間循環により分散した。この分散液を攪拌下 80℃ まで加熱して 10% HCl 水溶液を滴下し pH を 4.5 に調整した。遠心分離により脱水後 120℃ で 16 時間乾燥し JET アトマイザーで粉砕して各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンを得た。更に、前記処理条件にて各含フッ素共重合体量を 6% から 10% の間で 1% 刻みに振った表面処理粉体も試作した。結果を表 2-12 と表 2-13 に示した。

[0283]

[表 2-12]

表 2-12 : 実施例 2-6 および比較例 2-6 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンの水/スクワランの接触角試験

	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
本発明の化合物 (a2)	35° / 浸透	134° / 128°	88° / 133°	29° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b2)	40° / 浸透	136° / 125°	80° / 136°	25° / 143°	浸透 / 143°
本発明の化合物 (c2)	45° / 浸透	138° / 130°	94° / 138°	25° / 139°	浸透 / 142°
比較例の化合物 (d2)	68° / 浸透	140° / 134°	146° / 145°	145° / 140°	145° / 142°
比較例の化合物 (e2)	57° / 浸透	142° / 133°	144° / 140°	146° / 142°	143° / 143°

[0284]

表 2-12 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 6 % 以下では撥水性と撥油性が低く 7 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 10 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 10 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-13 に示す結果でも見られた。

[0285]

[表 2-13]

表 2-13 : 実施例 2-6 および比較例 2-6 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンの撥水性および親水性試験結果

	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
本発明の化合物 (a2)	2	5	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	2	5	4	2	1
本発明の化合物 (c2)	2	5	4	2	1
比較例の化合物 (d2)	3	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	3	5	5	5	5

[0286]

(実施例 2-7 (FAW 処理 / SA 処理微粒子酸化亜鉛) および比較例 2-7)

微粒子酸化亜鉛(MZ-300 : テイカ社) 100 g と表 2-1 に示す各含フッ素共重合体を固形分で 5 g から 9 g の各々と片末端にトリエトキシ基を有する重合度が 15 の直鎖状のジメチルポリシロキサン (SA 処理) 3 g を水 20 g と IPA 50 g を加えて 30 分間ニーダーにて混練した。更に脱イオン水 10 g を加え 30 分間混練した後、105℃で 16 時間乾燥した後 JET アトマイザー粉砕して各含フッ素共重合体とシリコンの複合処理微粒子酸化亜鉛を得た。結果を表 2-14 と表 2-15 に示した。

[0287]

[表 2-14]

表 2-14：実施例 2-7 および比較例 2-7 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化亜鉛の水／スクワランの接触角試験

	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %
本発明の化合物 (a 2)	75° / 25°	144° / 135°	98° / 133°	51° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b 2)	85° / 26°	148° / 136°	102° / 138°	62° / 137°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (c 2)	77° / 27°	145° / 137°	87° / 137°	54° / 138°	浸透 / 143°
比較例の化合物 (d 2)	88° / 30°	140° / 140°	146° / 145°	145° / 140°	145° / 142°
比較例の化合物 (e 2)	97° / 38°	142° / 142°	144° / 140°	146° / 142°	143° / 143°

[0288]

表 2-14 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 5 % 以下では撥水性と撥油性が低く 6 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 9 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 9 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-15 に示す結果でも見られた。

[0289]

[表 2-15]

表 2-15：実施例 2-7 および比較例 2-7 の結果)
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化亜鉛の撥水性および親水性試験結果

	5%	6%	7%	8%	9%
本発明の化合物 (a2)	3	5	3	2	1
本発明の化合物 (b2)	3	5	3	2	1
本発明の化合物 (c2)	3	5	3	2	1
比較例の化合物 (d2)	4	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	4	5	5	5	5

[0290]

(実施例 2-8 (FAW 処理 / NAI 処理パール) および比較例 2-8)

パール顔料(フラメンコゴールド：エンゲルハート社) 100 g を脱イオン水 1000 ml に加え N-ステアロイルグルタミン酸 2Na (味の素社：アミソフト HS-21P) (NAI 処理) 1.0 g を加え溶解分散する。更に表 2-1 に示す各フッ素共重合体を 1 g から 5 g を加え 80℃ に加温して加えて 30 分間ニーダーにて混練した。さらに、0.5 mol/L の Al₂(SO₄)₃ 水溶液を加え混練物の pH を 5.0 に調整した。140℃ で 8 時間乾燥して各含フッ素共重合体とアシル化アミノ酸の複合処理パール顔料を得た。結果を表 2-16 と表 2-17 に示した。

[0291]

[表2-16]

表2-16：実施例2-8および比較例2-8の結果
各含フッ素共重合体処理微パールの水／スクワランの接触角試験

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	50°/15°	144°/136°	98°/133°	51°/137°	浸透/142°
本発明の化合物 (b2)	46°/10°	146°/132°	90°/136°	45°/141°	浸透/143°
本発明の化合物 (c2)	40°/16°	148°/133°	102°/138°	52°/140°	浸透/142°
比較例の化合物 (d2)	88°/30°	148°/145°	149°/146°	145°/143°	145°/142°
比較例の化合物 (e2)	97°/38°	148°/142°	146°/141°	146°/142°	143°/143°

[0292]

表2-16に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が1%以下では撥水性と撥油性が低く2%の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が5%の時親水撥油性が発現した。処理量を5%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-17に示す結果でも見られた。

[0293]

[表2-17]

表2-17：実施例2-8および比較例2-8の結果
各含フッ素共重合体処理微パールの撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	2	5	3	2	1
本発明の化合物 (b2)	2	5	3	2	1
本発明の化合物 (c2)	2	5	3	2	1
比較例の化合物 (d2)	3	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	3	5	5	5	5

[0294]

(実施例2-9 (FAW処理ラウロイルリジン) および比較例2-9)

アミホープLL (ラウロイルリジン：味の素社) 100gにIPA/pH≒8.0にNaOHで調整した水溶液=15g/10gの混合液を加え表2-1に示す各含フッ素共重合体を1gから5g加え実施例2-8および比較例2-8の方法で同様に表面処理を行い各含フッ素化合物処理アミホープLLを得た。結果を表2-18と表2-19に示した。

[0295]

[表2-18]

表2-18：実施例2-9および比較例2-9の結果：
各含フッ素共重合体処理ラウロイルリジンの水/スクワランの接触角試験

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	75°/25°	144°/135°	98°/133°	51°/141°	浸透/142°
本発明の化合物 (b2)	85°/36°	148°/136°	102°/138°	62°/137°	浸透/142°
本発明の化合物 (c2)	77°/27°	145°/137°	87°/137°	54°/138°	浸透/143°
比較例の化合物 (d2)	88°/30°	140°/140°	146°/145°	145°/140°	145°/142°
比較例の化合物 (e2)	97°/38°	142°/142°	144°/140°	146°/142°	143°/143°

[0296]

表2-18に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が1%以下では撥水性と撥油性が低く2%の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が5%の時親水撥油性が発現した。処理量を5%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-19に示す結果でも見られた。

[0297]

[表2-19]

表2-19：実施例2-9および比較例2-9の結果
各含フッ素共重合体処理ラウロイルリジンの撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	4	5	3	2	1
本発明の化合物 (b2)	4	5	3	2	1
本発明の化合物 (c2)	4	5	3	2	1
比較例の化合物 (d2)	4	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	4	5	5	5	5

[0298]

(実施例2-10 (FAW処理赤色202号) および比較例2-10)

赤色202号 (癸巳化成社) 100gをIPA/脱イオン水=40g/100gの混合溶液に入れプロペラ攪拌機にて攪拌しながら超音波ホモジナイザー (日本シイベルヘグナー社) にて分散する。表2-1に示す各含フッ素共重合体を5gから9gとIPA5gを滴下・熟成後、真空加熱により溶媒を留去し105℃にて16時間乾燥・粉碎して各含フッ素共重合体処理赤色202号を得た。結果を表2-20と表2-21に示した。

[0299]

[表2-20]

表2-20：実施例2-10および比較例2-10の結果
各含フッ素共重合体処理赤色202号の水／スクワランの接触角試験

	5%	6%	7%	8%	9%
本発明の化合物 (a2)	75°/25°	144°/135°	98°/133°	51°/141°	浸透/142°
本発明の化合物 (b2)	85°/36°	148°/136°	102°/138°	62°/137°	浸透/142°
本発明の化合物 (c2)	77°/27°	145°/137°	87°/137°	54°/138°	浸透/143°
比較例の化合物 (d2)	88°/30°	140°/140°	146°/145°	145°/140°	145°/142°
比較例の化合物 (e2)	97°/38°	142°/142°	144°/140°	146°/142°	143°/143°

[0300]

表2-20に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が5%以下では撥水性と撥油性が低く6%の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が9%の時親水撥油性が発現した。処理量を9%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-21に示す結果でも見られた。

[0301]

[表2-21]

表2-21：実施例2-10および比較例2-10の結果
各含フッ素共重合体処理赤202号の撥水性および親水性試験結果

	5%	6%	7%	8%	9%
本発明の化合物 (a2)	3	5	4	3	1
本発明の化合物 (b2)	3	5	4	3	1
本発明の化合物 (c2)	3	5	4	3	1
比較例の化合物 (d2)	4	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	4	5	5	5	5

[0302]

(実施例2-11 (FAW処理／ALS処理メチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物) および比較例2-11)

ジメチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物 (Dow Corning社 EP-9261 T I Cosmetic Powder) 100gを高速混合機に仕込み、表2-1に示す各フッ素共重合体を固形分で1gから5gとトリエトキシカプリリルシラン (ダウコーニング社：Z-6341) (ALS処理) 1gをIPA (イソプロピルアルコール) 10gに溶解した液を加えて5分間攪拌する。攪拌を維持しながら槽内を減圧し50℃に昇温して15分間攪拌した。得られた粉体をアトマイザー粉砕して各含フッ素重合体処理とアルキルシランの複合処理ジメチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物粉体を得た。結果を表2-22と表2-23に示した。

[0303]

[表2-22]

表2-22：実施例2-11および比較例2-11の結果
 各含フッ素共重合体処理メチコン／ビニルジメチコンと
 酸化チタンの混合物の水／スクワランの接触角試験

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	45°/浸透	94°/65°	145°/133°	51°/141°	浸透/140°
本発明の化合物 (b2)	41°/浸透	98°/66°	148°/138°	62°/137°	浸透/141°
本発明の化合物 (c2)	42°/浸透	85°/57°	145°/137°	54°/138°	浸透/138°
比較例の化合物 (d2)	58°/浸透	90°/70°	146°/145°	144°/140°	142°/142°
比較例の化合物 (e2)	67°/浸透	102°/82°	144°/140°	146°/142°	143°/143°

[0304]

表2-22に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が2%以下では撥水性と撥油性が低く3%の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が5%の時親水撥油性が発現した。処理量を5%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-23に示す結果でも見られた。

[0305]

[表2-23]

表2-23 実施例2-11および比較例2-11の結果)

各含フッ素共重合体処理メチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物の撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	2	3	4	2	1
本発明の化合物 (b2)	2	3	5	2	1
本発明の化合物 (c2)	2	3	5	2	1
比較例の化合物 (d2)	2	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	2	3	5	5	5

[0306]

(実施例2-12 (FAW処理／C6Fシラン処理微粒子酸化亜鉛) および比較例2-12)

微粒子酸化亜鉛MZ-300 (テイカ社) 100gを表2-1に示す各フッ素共重合体を固形分で3gから6gとトリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン (DYNASYLAN F-8261; エボニックデグサ社) (C6Fシラン処理) 5gを水/IPA=1/1液60gを加えて60分間ニーダーにて混練し130℃で16時間乾燥した。アトマイザー粉碎して各含フッ素共重合体とC6Fシランの複合処理微粒子酸化亜鉛を得た。結果を表2-24と表2-25に示した。

[0307]

[表 2-24]

表 2-24：実施例 2-12 および比較例 2-12 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化亜鉛の水／スクワランの接触角試験

	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
本発明の化合物 (a2)	149° / 144°	108° / 145°	89° / 145°	41° / 150°	浸透 / 141°
本発明の化合物 (b2)	150° / 146°	102° / 143°	78° / 147°	32° / 148°	浸透 / 143°
本発明の化合物 (c2)	158° / 147°	110° / 142°	80° / 140°	34° / 140°	浸透 / 140°
比較例の化合物 (d2)	154° / 149°	154° / 146°	146° / 145°	144° / 140°	142° / 142°
比較例の化合物 (e2)	156° / 146°	157° / 145°	144° / 145°	146° / 142°	143° / 143°

[0308]

表 2-24 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量が増え
ても撥水撥油性は変わらないが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は含フッ
素共重合体の処理量が 3 % 以下では撥水性と撥油性が高い。C6F シラン処理 5 % と
含フッ素共重合体 3 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。含フッ素共重合体の処理
量が 7 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 7 % 以上増やしても撥油性と親水性は
変わらなかった。同様の結果が下記表 2-25 に示す結果でも見られた。

[0309]

[表 2-25]

表 2-25：実施例 2-12 および比較例 2-12 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化亜鉛の撥水性および親水性試験結果

	3%	4%	5%	6%	7%
本発明の化合物 (a2)	5	4	3	2	1
本発明の化合物 (b2)	5	4	3	2	1
本発明の化合物 (c2)	5	4	3	2	1
比較例の化合物 (d2)	5	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	5	5	5	5	5

[0310]

(実施例 2-13 (FAW 処理セリサイト) および比較例 2-13)

実施例 2-1 に示す粉体と方法により、IPA と水の混合溶液 (50 : 50 wt %) 50 g を NaOH にて pH を 8.5 に調製した以外は同様にとし含フッ素共重合体処
理セリサイトを得た。結果を表 2-26 と表 2-27 に示した。

[0311]

[表2-26]

表2-26：実施例2-13および比較例2-13の結果
 各含フッ素共重合体処理セリサイトの水／スクワランの接触角試験

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	26° / 浸透	30° / 45°	浸透 / 140°	浸透 / 140°	浸透 / 145°
本発明の化合物 (b2)	28° / 浸透	38° / 42°	浸透 / 141°	浸透 / 139°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (c2)	25° / 浸透	35° / 40°	浸透 / 140°	浸透 / 139°	浸透 / 140°
比較例の化合物 (d2)	28° / 浸透	53° / 52°	101° / 143°	138° / 145°	145° / 143°
比較例の化合物 (e2)	25° / 浸透	43° / 59°	105° / 145°	143° / 142°	140° / 142°

[0312]

表2-26に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が2%以下では撥水性と撥油性が低く3%以上で高い親水撥油性を示した。処理量を5%以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表2-27に示す結果でも見られた。

[0313]

[表2-27]

表2-27：実施例2-13および比較例2-13の結果
 各含フッ素共重合体処理セリサイトの撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	2	2	1	1	1
本発明の化合物 (b2)	2	2	1	1	1
本発明の化合物 (c2)	2	2	1	1	1
比較例の化合物 (d2)	2	3	4	5	5
比較例の化合物 (e2)	2	3	4	5	5

[0314]

(実施例2-14 (FAW処理タルク) および比較例2-14)

タルク JA-13R (浅田製粉社) 100g を 2L のガラスビーカーに用意した水 500g に投入し十分に攪拌して分散させる。表2-1に示す各フッ素共重合体を固形分で1g から 5g と IPA 10g の溶解液を徐添した後15分間攪拌する。こうして得られたスラリーを二流体スプレーノズルを備えたスプレードライヤーに供給する。スプレードライヤーの入口熱風温度は200℃とし、二流体ノズルのスプレー圧を0.6MPaとする。このようにして各含フッ素共重合体処理タルクを得た。結果を表2-28と表2-29に示した。

[0315]

[表 2-28]

表 2-28：実施例 2-14 および比較例 2-14 の結果
各含フッ素共重合体処理タルクの水／スクワランの接触角試験

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
本発明の化合物 (a 2)	29° / 浸透	48° / 65°	55° / 95°	61° / 100°	浸透 / 101°
本発明の化合物 (b 2)	30° / 浸透	42° / 63°	67° / 87°	72° / 108°	浸透 / 103°
本発明の化合物 (c 2)	38° / 浸透	40° / 62°	58° / 86°	64° / 100°	浸透 / 103°
比較例の化合物 (d 2)	44° / 浸透	94° / 76°	143° / 97°	144° / 110°	142° / 112°
比較例の化合物 (e 2)	56° / 浸透	97° / 75°	144° / 95°	146° / 112°	143° / 113°

[0316]

表 2-28 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 2 % 以下では撥水性と撥油性が低く 3 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 5 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 5 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-29 に示す結果でも見られた。

[0317]

[表 2-29]

2-29：実施例 2-14 および比較例 2-14 の結果
各含フッ素共重合体処理タルクの撥水性および親水性試験結果

	1%	2%	3%	4%	5%
本発明の化合物 (a2)	2	2	3	3	1
本発明の化合物 (b2)	2	2	3	3	1
本発明の化合物 (c2)	2	2	3	3	1
比較例の化合物 (d2)	2	3	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	2	3	5	5	5

[0318]

(実施例 2-15 (FAW 処理微粒子酸化チタン) および比較例 2-15)

硫酸チタニル結晶を水に投入し加熱して生成する加水分解物をろ過・洗浄して得られた含水酸化チタンケーキ 350 g (酸化チタン含量で 100 g) に、48 % 水酸化ナトリウム水溶液 400 g を攪拌しながら加え、加熱して 95 ~ 105 °C の範囲で 2 時間攪拌した。次にこの二酸化チタン水和物の懸濁液をろ過・洗浄した。洗浄したケーキに水 500 g を加えてスラリー化し、さらに 35 % 塩酸 140 g を攪拌しながら投入し 95 °C で 2 時間加熱熟成した。得られた微粒子酸化チタンの水性懸濁液濃度を 70 g / L に調整した。この水性懸濁液にポリ塩化アルミニウム (微粒子酸化チタンに対して A12O3 として 10 重量%) を添加し、さらに苛性ソーダを用いて pH を 5.0 に調整し 30 分間熟成した。熟成後、表 2-1 に示す各含フッ素共重合体を微粒子酸化チタンに対して固形分で 6 から 10 重量% を投入し 30 分間熟成した。ろ過・洗浄・乾燥を行いエックアトマイザーにて粉碎した。このようにして各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンを得た。結果を表 2-30 と表 2-31 に示した。

[0319]

[表 2-30]

表 2-30：実施例 2-15 および比較例 2-15 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンの水／スクワランの接触角試験

	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
本発明の化合物 (a2)	75° / 35°	144° / 135°	98° / 133°	51° / 141°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (b2)	85° / 46°	148° / 136°	102° / 138°	62° / 137°	浸透 / 142°
本発明の化合物 (c2)	77° / 37°	145° / 137°	87° / 137°	54° / 138°	浸透 / 143°
比較例の化合物 (d2)	88° / 40°	140° / 140°	146° / 145°	145° / 140°	145° / 142°
比較例の化合物 (e2)	97° / 48°	142° / 142°	144° / 140°	146° / 142°	143° / 143°

[0320]

表 2-30 に示すように比較例の含フッ素共重合体による処理粉体は処理量に比例して撥水撥油性が高くなるが、本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は処理量が 6 % 以下では撥水性と撥油性が低く 7 % の時に最も高い撥水撥油性を示した。処理量が 10 % の時親水撥油性が発現した。処理量を 10 % 以上増やしても撥油性と親水性は変わらなかった。同様の結果が下記表 2-31 に示す結果でも見られた。

[0321]

[表 2-31]

表 2-31：実施例 2-15 および比較例 2-15 の結果
各含フッ素共重合体処理微粒子酸化チタンの撥水性および親水性試験結果

	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
本発明の化合物 (a2)	3	5	3	2	1
本発明の化合物 (b2)	3	5	3	2	1
本発明の化合物 (c2)	3	5	3	2	1
比較例の化合物 (d2)	4	5	5	5	5
比較例の化合物 (e2)	4	5	5	5	5

[0322]

表 2-32 に実施例 2-1 ~ 2-15 と比較例 2-1 ~ 2-15 の一覧を示した。

[0323]

[表 2-32]

表 2-32 実施例および比較例の一覧

表面処理される粉体	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
セリサイトFSE	実施例2-1	実施例2-1	実施例2-1	比較例2-1	比較例2-1
チタンCR-50	実施例2-2	実施例2-2	実施例2-2	比較例2-2	比較例2-2
イエローLL-100P	実施例2-3	実施例2-3	実施例2-3	比較例2-3	比較例2-3
レッドR-516PS	実施例2-4	実施例2-4	実施例2-4	比較例2-4	比較例2-4
ブラックBL-100P	実施例2-5	実施例2-5	実施例2-5	比較例2-5	比較例2-5
微粒子酸化チタン	実施例2-6	実施例2-6	実施例2-6	比較例2-6	比較例2-6
微粒子酸化亜鉛	実施例2-7	実施例2-7	実施例2-7	比較例2-7	比較例2-7
パール顔料	実施例2-8	実施例2-8	実施例2-8	比較例2-8	比較例2-8
アミホープLL	実施例2-9	実施例2-9	実施例2-9	比較例2-9	比較例2-9
赤色202号	実施例2-10	実施例2-10	実施例2-10	比較例2-10	比較例2-10
メチコン/ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物	実施例2-11	実施例2-11	実施例2-11	比較例2-11	比較例2-11
微粒子酸化亜鉛	実施例2-12	実施例2-12	実施例2-12	比較例2-12	比較例2-12
セリサイトFSE	実施例2-13	実施例2-13	実施例2-13	比較例2-13	比較例2-13
タルクJA-13R	実施例2-14	実施例2-14	実施例2-14	比較例2-14	比較例2-14
微粒子酸化チタン	実施例2-15	実施例2-15	実施例2-15	比較例2-15	比較例2-15

[0324]

実施例については親水撥油性の得られた最少被覆量での処理粉体を評価した。比較例は実施例の親水撥油処理粉体の処理量と同量の処理で被覆した粉体を使用した。

[0325]

[表 2-33]

表 2-33：使用性／密着性試験結果

表面処理される粉体	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
セリサイトFSE	○/◎	○/◎	○/◎	△/△	×/×
チタンCR-50	○/◎	○/◎	○/◎	△/△	×/×
イエローLL-100P	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
レッドR-516PS	○/◎	○/◎	○/◎	△/×	×/×
ブラックBL-100P	○/◎	○/◎	○/◎	△/×	×/×
微粒子酸化チタン	○/◎	○/◎	○/◎	△/×	×/×
微粒子酸化亜鉛	○/◎	○/◎	○/◎	△/×	×/×
パール顔料	○/◎	○/◎	○/◎	○/△	×/×
アミホープLL	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
赤色202号	◎/◎	◎/◎	◎/◎	○/×	△/×
メチコン/ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物	○/◎	○/◎	○/◎	△/△	×/×
微粒子酸化亜鉛	◎/◎	◎/◎	◎/◎	△/△	×/×
セリサイトFSE	◎/◎	◎/◎	◎/◎	△/△	×/×
タルクJA-13R	○/◎	○/◎	○/◎	△/△	×/×
微粒子酸化チタン	○/◎	○/◎	○/◎	△/×	×/×

[0326]

(水分蒸散抑制効果による保湿性の検証)

本発明の表面処理粉体を肌へ塗布した後、保湿効果を有することで肌からの水分の蒸散を抑制する効果があるかどうかを次の方法にて検証した。試料は前記使用性およ

び密着性で試験した処理粉体を使用した。試験方法：30名の健常な皮膚を有するパネラーの前腕屈側に10%ラウリル硫酸ナトリウム溶液を2時間閉塞塗布し肌荒れモデルを作成した。塗布する試料はワセリン（日興リカ株式会社）：被覆粉体＝1：1重量%の混合物を作成した。比較試料として各実施例の被覆する前の粉体を非被覆粉体として試験した。また、ブランクとしてワセリンのみを塗布した。肌荒れ部に2cm×4cmの塗布面を設け前記試料を2mg/cm²の条件で塗布した。この操作を朝と晩の1日2回連続5日間行い皮膚の角質水分含有量をSKICON-200（アイ・ビー・エス株式会社）を用いて測定した。保湿効果として塗布前と塗布5日後の低周波伝導度の比を下記に示す計算により相対伝導率として求めた。また、肌荒れは皮丘と皮溝の乱れによるものであり皮膚表面のすべり感やザラツキ感はパネラー自身に評価してもらった。評価基準を下記に示すように数値化して合計値を求めた。結果を表2-34に示した。

相対伝導率＝塗布後の低周波伝導度／塗布前の低周波伝導度×100（%）

[0327]

[表2-34]

表2-34：水分蒸散抑制効果試験結果：相対伝導率

表面処理される粉体	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
セリサイトFSE	116%	120%	123%	103%	101%
チタンCR-50	112%	123%	124%	102%	103%
イエローLL-100P	110%	123%	124%	103%	103%
レッドR-516PS	116%	120%	123%	100%	103%
ブラックBL-100P	111%	114%	124%	103%	104%
微粒子酸化チタン	110%	116%	113%	102%	103%
微粒子酸化亜鉛	115%	115%	113%	95%	96%
パール顔料	113%	122%	114%	100%	97%
アミホープLL	119%	125%	123%	103%	104%
赤色202号	118%	119%	118%	102%	103%
メチコン／ビニルジメチコンと酸化チタンの混合物	115%	117%	117%	103%	104%
微粒子酸化亜鉛	115%	117%	119%	98%	97%
セリサイトFSE	120%	113%	114%	103%	100%
タルクJA-13R	120%	123%	123%	103%	100%
微粒子酸化チタン	110%	112%	114%	97%	99%

[0328]

ブランクのワセリンのみの相対伝導率は102%であった。表2-34に示すように本発明の含フッ素共重合体で被覆した粉体は水分蒸散抑制効果が認められた。

[0329]

[実施例2-16～2-38および比較例2-16～2-38]

次に本発明の表面処理粉体を配合した化粧料の実施例について説明する。下記表の各組成に基づいて下記製法により各種化粧料の製造を行った。

[0330]

また、各実施例および比較例で得られた化粧料について使用感、化粧仕上り、化粧持続性について専門パネラーを各評価ごとに20名用意し化粧料を1日使用してもらい下記表2-35～表2-37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20で割って評点を得た。なお、使用感の評価項目としては、延びの軽さと滑

らかさを評価した。

[0331]

[表2-35]

表2-35：使用感の評価

基 準	評 点
使用感が非常に良い	◎
使用感が良い	○
使用感は普通	●
使用感が悪い	△
使用感が非常に悪い	×

[0332]

[表2-36]

表2-36：化粧仕上りの評価

基 準	評 点
効果が高く感じられる	◎
効果が感じられる	○
効果はやや感じられる	●
効果はわずかしかな感じられない	△
効果が感じられない	×

[0333]

仕上りの項目として、メイクアップおよびスキンケア化粧料については、仕上がりの均一性、カバー力、自然なツヤ感、化粧膜の均一性について、制汗化粧料については、ベタツキの無さ、油っぽさの無さについて、頭髮化粧料についてはツヤ感、さらさら感、滑らかさ、櫛通りについて評価した。

[0334]

[表2-37]

表2-37：化粧持続性の評価

基 準	評 点
効果が高く感じられる	◎
効果が感じられる	○
効果はやや感じられる	●
効果はわずかしかな感じられない	△
効果が感じられない	×

[0335]

化粧もちの項目として、色くすみ防止、2次付着（色移り）防止、テカリ防止の3項目とした。なお、美爪料については剥がれ難さを評価した。

[0336]

（実施例2-16および比較例2-16）パウダーファンデーションの製造

表2-38に示す組成のパウダーファンデーションを下記の方法により製造した。
表2-39に評価結果を示した。

[0337]

[表 2-38]

表 2-38

成 分	重量部
(1) セリサイト (実施例 2-1 および比較例 2-1 の 5% 処理品)	35.0
(2) タルク (実施例 2-14 および比較例 2-14 の 5% 処理品)	100.0
(3) シリコーン処理酸化チタン	8.5
(4) シリコーン処理黄酸化鉄	3.5
(5) シリコーン処理赤酸化鉄	1.8
(6) シリコーン処理黒酸化鉄	0.2
(7) ヒドロキシアパタイト	5.0
(8) ミリスチン酸オクチルドデシル	4.0
(9) スクワラン	3.5
(10) メチルフェニルポリシロキサン	1.5
(11) 防腐剤	適量
(12) 香料	適量

[0338]

(製法)

上記成分 (1) ~ (7) を混合し粉砕機を通して粉砕した。これを高速ブレンダーに移し、成分 (8) ~ (12) を加熱混合し均一にしたものを加えて更に混合し均一にした。これを粉砕機に通し、フルイをかけ粒度を揃えた後、アルミ皿に表面プレス圧 10MPa で圧縮成形して 2WAY パウダーファンデーションを製造した。

[0339]

前記プレス成型したファンデーションバルクについて特開 2003-253077 号公報記載の水中撥油性試験法によるスクワランの接触角を測定した。

[0340]

[表 2-39]

表 2-39

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	◎	△	△
仕上がりの均一性	○	○	◎	●	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○
水中撥油性	66°	72°	67°	36°	20°

[0341]

(実施例 2-17 および比較例 2-17) 乳化型ファンデーションの製造

表 2-40 に示す組成の W/O 型リキッドファンデーションを下記の方法により製造した。表 2-41 に評価結果を示した。

[0342]

[表 2 - 4 0]

表 2 - 4 0

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0
(2) ワセリン	0.5
(3) メチルフェニルポリシロキサン	2.3
(4) スクワラン	4.2
(5) イソノナン酸イソトリデシル	4.5
(6) ポリエーテル変性シリコーン *11	3.0
(7) シリコーン処理赤酸化鉄	1.3
(8) シリコーン処理黄酸化鉄	2.4
(9) シリコーン処理黒酸化鉄	0.1
(10) シリコーン処理酸化チタン	8.0
(11) シリコーン処理タルク	2.5
(12) エタノール	5.0
(13) 1, 3ブチレングリコール	5.0
(14) 塩化ナトリウム	2.0
(15) 精製水	to 100 .0
(16) アミホープLL (実施例2-9および比較例2-9の5%処理品)	5.0
(17) 防腐剤	適量
(18) 香料	適量

*11 KF-6038 (信越化学工業製)

[0343]

(製法)

上記成分(7)～(11)を予め混合し粉碎した。70℃にて成分(1)～(6)を均一に溶解混合した油相に予め粉碎した成分(7)～(11)の混合物を加えホモディスパーで均一に分散した。成分(12)～(17)を70℃で均一に混合溶解した水相を前記油相に徐添し、ホモミキサーで均一分散後、冷却し成分(18)を加え乳化粒子を整えリキッドファンデーションを製造した。

[0344]

[表 2 - 4 1]

表 2 - 4 1

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	◎	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	○		
化粧持続性	◎	◎	◎		
品質安定性 *12	良好	良好	良好		

*12 品質安定性は50℃恒温槽に1週間放置して粘度および分離、沈降を観た。外観変化のないものを良好とした。

[0345]

(実施例2-18および比較例2-18) アイシャドウの製造

表2-42に示す組成のアイシャドウを下記の方法により製造した。表2-43に評価結果を示した。

[0346]

[表2-42]

表2-42

成 分	重量部
1. デカメチルシクロペンタシロキサン	25.0
2. ジメチルポリシロキサン (6 c s)	10.0
3. ポリエーテル変性シリコーン *13	2.0
4. PEG (10) ラウリルエーテル	0.5
5. 酸化チタン (実施例2-2および比較例2-2の5%処理品)	2.5
6. 赤酸化鉄 (実施例2-4および比較例2-4の6%処理品)	3.5
7. パール顔料 (実施例2-8および比較例2-8の5%処理品)	6.0
8. 塩化ナトリウム	2.0
9. プロピレングリコール	8.0
10. 防腐剤	適量
11. 香料	適量
12. 精製水	to 100.0

*13 KF6026 (信越化学工業製)

[0347]

(製法)

(1) 成分1~4を混合溶解する。

(2) 成分5~10および成分12を混合して均一に分散する。

(3) 攪拌下、(2) で得られた混合物を(1) で得られた混合物に徐添して乳化し成分11を加え添加してアイシャドウを得た。

[0348]

[表2-43]

表2-43

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	○	◎		
化粧持続性	◎	◎	○		

[0349]

(実施例2-19および比較例2-19) 油性固形ファンデーションの製造

表2-44に示す組成の油性固形ファンデーションを下記の方法により製造した。表2-45に評価結果を示した。

[0350]

[表 2-44]

表 2-44

成 分	重量部
(1) パルミチン酸イソプロピル	20.0
(2) セタノール	7.0
(3) スクワラン	15.5
(4) ポリグリセリルトリイソステアレート	5.0
(5) 揮発性流動イソパラフィン	100.0
(6) セレシンワックス	3.8
(7) キャンデリラロウ	5.5
(8) 赤酸化鉄（実施例 2-4 および比較例 2-4 の 6% 処理品）	0.8
(9) 酸化チタン（実施例 2-2 および比較例 2-2 の 5% 処理品）	11.5
(10) タルク（実施例 2-14 および比較例 2-14 の 5% 処理品）	8.0
(11) 防腐剤	適量
(12) 香料	適量

[0351]

(製法)

上記成分 (8) ~ (10) を予め混合し粉碎した。成分 (1) ~ (7) を 85℃ にて混合溶解した油相に予め粉碎した成分 (8) ~ (11) を加え均一にホモディスペード分散した。これに香料を加えて、金皿に充填、冷却して油性固形ファンデーションを製造した。

[0352]

[表 2-45]

表 2-45

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	○	△	×
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	○	○	○	△	△

[0353]

(実施例 2-20 および比較例 2-20) 乳化型サンスクリーンクリームの製造

表 2-46 に示す組成の乳化型サンスクリーンクリームを下記の方法により製造した。表 2-47 に評価結果を示した。

[0354]

[表 2-46]

表 2-46

成 分	重量部
1. 揮発性流動イソパラフィン (イソドデカン)	15.0
2. ジメチコン (6 c s)	3.0
3. イソノナン酸イソノニル	4.5
4. セタノール	1.0
5. スクワラン	5.0
6. モノステアリン酸ポリエチレングリコール (4EO)	1.0
7. ポリリシノール酸ヘキサグリセリル	3.5
8. 微粒子酸化チタン水分散体 *14	10.0
9. 微粒子酸化亜鉛水分散体 *15	15.0
10. 精製水	to 100.0
11. グリセリン	5.0
12. 1, 3ブチレングリコール	5.0
13. ピロリドンカルボン酸ソーダ	2.5
14. 防腐剤	適量
15. 香料	適量

[0355]

*14 実施例 2-6 および比較例 2-6 の 10% 処理微粒子酸化チタンと精製水を 30 : 70 (重量部) の組成にてサンドグライnderに分散して分散体とした。本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体は顔料分散能と貯蔵安定性が高かった。

*15 実施例 2-7 および比較例 2-7 の 9% 処理微粒子酸化亜鉛と精製水を 35 : 65 (重量部) の組成にてサンドグライnderに分散して分散体とした。本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体は顔料分散能と貯蔵安定性が高かった。

。

[0356]

(製法)

成分(1)~(7)の油相成分を 75℃で溶解した。成分(8)~(14)の水相成分を 75℃で溶解分散し、均一化したものを油相成分に添加しホモミキサーで乳化した。最後に成分(15)を加え冷却しサンスクリーンクリームを製造した。

[0357]

[表 2-47]

表 2-47

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0358]

(実施例 2-21 および比較例 2-21) アイライナーの製造

表 2-48 に示す組成のアイライナーを下記の方法により製造した。表 2-49 に評価結果を示した。

[0359]

[表 2-48]

表 2 - 4 8

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	25.0
(2) ジメチルポリシロキサン (6 c s)	4.0
(3) ホホバ油	2.5
(4) ポリエーテル変性シリコーン *16	1.0
(5) 黒酸化鉄 (実施例 2 - 5 および比較例 2 - 5 の 5 % 処理品)	20.0
(6) エタノール	5.0
(7) 防腐剤	適量
(8) 精製水	to 100.0

*16 KF6026 (信越化学工業製)

[0360]

(製法)

(1) 成分 1 ~ 4 を 70℃ にて混合する。

(2) 成分 5 ~ 8 を 70℃ 加熱し混合溶解し、成分 (5) を加え均一に分散する。

(3) 攪拌下、(2) で得られた混合物を (1) で得られた混合物に徐添して乳化してアイライナーを得た。

[0361]

[表 2 - 4 9]

表 2 - 4 9

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0362]

(実施例 2 - 2 2 および比較例 2 - 2 2) 口紅の製造

表 2 - 5 0 に示す組成の口紅を下記の方法により製造した。表 2 - 5 1 に評価結果を示した。

[0363]

[表 2-50]

表 2-50

成 分	重量部
(1) リンゴ酸ジイソステアリル	15.0
(2) トリイソオクタン酸グリセリル	total 100.0
(3) グルタミン酸フィトステロールオクチルドデカノール	15.0
(4) カルナウバロウ	3.5
(5) キャンデリラロウ	5.5
(6) セレシンワックス	5.0
(7) 酸化チタン (実施例 2-2 および比較例 2-2 の 5% 処理品)	8.0
(8) 赤色 202 号 (実施例 2-10 および比較例 2-10 の 9% 処理品)	0.7
(9) 黒酸化鉄 (実施例 2-5 および比較例 2-5 の 5% 処理品)	0.2
(10) 防腐剤	適量

[0364]

(製法)

(1) 成分 7~9 を成分 1 に加えローラーで練り均一に分散した。

(2) 他の成分を加熱し混合溶解したのち前記成分 (1) を加えホモミキサーで均一に分散した。

(3) 脱気後、型に流し込みしスティック状の口紅を得た。

[0365]

[表 2-51]

表 2-51

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	○	△	△
仕上がりの均一性	○	○	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	△

[0366]

(実施例 2-23 および比較例 2-23) 口紅オーバーコートの製造

表 2-52 に示す組成の口紅オーバーコートを下記の方法により製造した。表 2-53 に評価結果を示した。

[0367]

[表 2-52]

表 2-52

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-04)	91.0
(2) シリカ (アエロジル R-972) *17	2.0
(3) 微粒子酸化チタン (実施例 2-15 および比較例 2-15 の 10% 処理品)	6.0
(4) グリセリン	1.0

*17 実施例 2-1 および比較例 2-1 の方法で各含フッ素化合物 (a2)~(e2) を各々 5% で表面処理したものを配合した。

[0368]

(製法)

成分 (1) に成分 (2) および成分 (3) を添加して均一に分散後、成分 (4) を加え口紅オーバーコートを製造した。

[0369]

[表2-53]

表2-53

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	○	●
仕上がりの均一性	○	◎	◎	△	×
化粧持続性	◎	◎	◎	△	○
耐転写性 *18	○	○	○	×	△

[0370]

*18 各パネラーが実施例2-22および比較例2-22の口紅を塗った後、本口紅オーバーコート塗った時カップへの口紅の移行状態を観察した。移行しないを○、やや移行するを△、移行するを×とした。

[0371]

(実施例2-24および比較例2-24) 乳化型リキッドファンデーションの製造
表2-54に示す組成のO/W型リキッドファンデーションを下記の方法により製造した。表2-55に評価結果を示した。

[0372]

[表2-54]

表2-54

成 分	重量部
(1) ステアリン酸	1.5
(2) セタノール	1.0
(3) モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン (3EO)	1.0
(4) セスキオレイン酸ソルビタン	1.0
(5) 流動パラフィン	5.0
(6) 2-エチルヘキサノ酸グリセリル	5.0
(7) グリセリン	5.0
(8) 1,3ブチレングリコール	5.0
(9) アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C10-30) 共重合体	0.05
(10) ローカストビーンガム	0.2
(11) トリエタノールアミン	0.8
(12) 防腐剤	適量
(13) 精製水	to 100.0
(14) 酸化チタン (実施例2-2および比較例2-2の5%処理品)	5.0
(15) 黄酸化鉄 (実施例2-3および比較例2-3の6%処理品)	1.0
(16) 赤酸化鉄 (実施例2-4および比較例2-4の6%処理品)	0.3
(17) 黒酸化鉄 (実施例2-5および比較例2-5の5%処理品)	0.1
(18) アミホープLL (実施例2-9および比較例2-9の5%処理品)	5.0

[0373]

(製法)

A: 成分(1)～(6)を加熱溶解した。

B: 成分(7)～(13)を均一に加熱溶解後、成分(14)～(18)を加え、均一に混合した。

C: Aで得られた混合物にBで得られた混合物を添加し冷却後リキッドファンデーション

ョンを製造した。

[0374]

[表2-55]

表2-55

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0375]

(実施例2-25および比較例2-25) 肌色乳液の製造

表2-56に示す組成の肌色乳液を下記の方法により製造した。表2-57に評価結果を示した。

[0376]

[表2-56]

表2-56

成 分	重量部
(1) N-ステアロイル-L-グルタミン酸	0.5
(2) セタノール	0.5
(3) ポリオキシエチレン(10モル)モノステアレート	0.8
(4) デカグリセリルモノイソステアレート	1.0
(5) セスキオレイン酸ソルビタン	0.4
(6) メチルフェニルポリシロキサン	5.0
(7) グリセリン	5.0
(8) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(9) キサンタンガム	0.1
(10) カラギーナン	0.05
(11) トリエタノールアミン	1.0
(12) 防腐剤	適量
(13) 精製水	to 100.0
(14) 酸化チタン(実施例2-2および比較例2-2の5%処理品)	2.0
(15) 黄酸化鉄(実施例2-3および比較例2-3の5%処理品)	1.0
(16) 赤酸化鉄(実施例2-4および比較例2-4の6%処理品)	0.5
(17) 黒酸化鉄(実施例2-5および比較例2-5の5%処理品)	0.1
(18) タルク(実施例2-14および比較例2-14の5%処理品)	3.0

[0377]

(製法)

A: 成分(1)～(6)を加熱溶解した。

B: 成分(7)～(13)を均一に加熱溶解後、成分(14)～(18)を加え、均一に混合した。

C: Aで得られた混合物にBで得られた混合物を添加し冷却後肌色乳液を製造した。

[0378]

[表2-57]

表2-57

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0379]

(実施例2-26および比較例2-26) 美爪料の製造

表2-58に示す組成の美爪料を下記の方法により製造した。表2-59に評価結果を示した。

[0380]

[表2-58]

表2-58

成 分	重量部
(1) ニトロセルロース	10.0
(2) アルキッド樹脂	10.0
(3) クエン酸アセチルトリブチル	4.0
(4) d1-カンフル	1.0
(5) 有機変性ヘクトライト	1.0
(6) 酢酸エチル	20.0
(7) 酢酸ブチル	to 100.0
(8) イソプロピルアルコール	5.0
(9) 赤色202号(実施例2-10および比較例2-10の9%処理品)	0.1
(10) 酸化チタン(実施例2-2および比較例2-2の5%処理品)	3.0
(11) パール顔料(実施例2-8および比較例2-8の5%処理品)	5.0
(12) 赤酸化鉄(実施例2-4および比較例2-4の6%処理品)	0.5

[0381]

(製法)

成分(1)～(9)をディスパーにて混合攪拌した。これに成分(10)～(12)を加えディスパーで10分間混合して美爪料を製造しガラス瓶に充填した。

[0382]

[表2-59]

表2-59

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	△	△
仕上がりの均一性	○	○	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0383]

また、本発明の特定の含フッ素共重合体で被覆した表面処理粉体を配合した美爪料は、経時でハードケーキ化することなく分散安定性が良かった。

[0384]

(実施例2-27および比較例2-27) ほほ紅の製造

表2-60に示す組成のほほ紅を下記の方法により製造した。表2-61に評価結

果を示した。

[0385]

[表2-60]

表2-60

成 分	重量部
(1) セリサイト (実施例2-13および比較例2-13の3%処理品)	14.0
(2) 酸化チタン (実施例2-2および比較例2-2の5%処理品)	10.0
(3) 黄酸化鉄 (実施例2-3および比較例2-3の5%処理品)	1.0
(4) 赤酸化鉄 (実施例2-4および比較例2-4の6%処理品)	0.5
(5) 黒酸化鉄 (実施例2-5および比較例2-5の5%処理品)	0.1
(6) タルク (実施例2-14および比較例2-14の5%処理品)	100.0
(7) エクセルマイカJP-2 (三好化成㈱)	7.0
(8) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC-04)	7.0
(9) ジメチルポリシロキサン (10CS)	5.0

[0386]

(製法)

成分(1)～(7)を均一混合粉碎した。これに成分(8)、(9)を加え均一混合後、粉碎してほほ紅を製造した。

[0387]

[表2-61]

表2-61

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0388]

(実施例2-28および比較例2-28) 制汗化粧料の製造

表2-62に示す組成のスティック状制汗化粧料を下記の方法により製造した。表2-63に評価結果を示した。

[0389]

[表 2-62]

表 2-62

成 分	重量部
(1) カルナバワックス	1. 0
(2) セレシン	6. 0
(3) パラフィンワックス	3. 0
(4) セスキイソステアリン酸ソルビタン	2. 5
(5) 2-エチルヘキサン酸セチル	27. 0
(6) スクワラン	2. 0
(7) デカメチルシクロペンタシロキサン	t o 1 0 0. 0
(8) アルミニウムヒドロキシクロライド	25. 0
(9) セリサイト (実施例 2-13 および比較例 2-13 の 3% 処理品)	5. 0
(10) シリコーン処理タルク	8. 0
(11) パウダーラヴィ (三好化成株)	5. 0
(12) 微粒子酸化亜鉛 (実施例 2-12 および比較例 2-12 の 7% 処理品)	2. 0
(13) 酸化防止剤	適量
(14) 香料	適量

[0390]

(製法)

成分 (1) ~ (7) を加熱して均一溶解した。これに成分 (8) ~ (13) を加え均一混合後、成分 (14) を加え冷却してスティック状制汗化粧料を製造した。

[0391]

[表 2-63]

表 2-63

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	◎	○	×	×
仕上がりの均一性	◎	◎	○	△	△
化粧持続性	◎	◎	◎	○	○

[0392]

(実施例 2-29 および比較例 2-29) ヘアトリートメントの製造

表 2-64 に示す組成のヘアトリートメントを下記の方法により製造した。表 2-65 に評価結果を示した。

[0393]

[表 2-64]

表 2-64

成 分	重量部
(1) ジステアリン酸エチレングリコール	1. 0
(2) 流動パラフィン	10. 0
(3) スクワラン	5. 0
(4) ステアリルアルコール	1. 5
(5) ジメチルポリシロキサン (10 c s)	3. 0
(6) ステアリン酸	6. 0
(7) ポリオキシエチレン (3) ステアリルアルコール	4. 5
(8) ポリオキシエチレン (150) セチルエーテル	2. 0
(9) 有機変性ベントナイト	0. 2
(10) アミホープLL (実施例 2-9 および比較例 2-9 の 5% 処理品)	2. 0
(11) 1, 3ブチレングリコール	6. 0
(12) 防腐剤	適量
(13) 精製水	to 100. 0
(14) 香料	適量

[0394]

(製法)

A: 成分 (1) ~ (9) を加熱して均一溶解した。

B: 成分 (10) ~ (13) を加熱混合分散した。

C: A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して冷却後、成分 (14) を加え冷却してヘアトリートメントを製造した。

[0395]

[表 2-65]

表 2-65

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	◎	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0396]

(実施例 2-30 および比較例 2-30) 肌色美容液の製造

表 2-66 に示す組成の肌色保湿美容液を下記の方法により製造した。表 2-67 に評価結果を示した。

[0397]

[表 2-66]

表 2-66

成 分	重量部
(1) 精製水	t o 1 0 0 . 0
(2) アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C 1 0 - 3 0) 共重合体	0 . 1
(3) カルボキシビニルポリマー	1 . 0
(4) 防腐剤	適量
(5) 微粒酸化チタン (実施例 2-15 および比較例 2-15 の 10% 処理品)	1 . 0
(6) トリエタノールアミン	0 . 7
(7) グリセリン	2 5 . 0
(8) 酸化チタン (実施例 2-2 および比較例 2-2 の 5% 処理品)	2 . 0
(9) 黄酸化鉄 (実施例 2-3 および比較例 2-3 の 5% 処理品)	0 . 8
(10) 赤酸化鉄 (実施例 2-4 および比較例 2-4 の 6% 処理品)	0 . 3
(11) 黒酸化鉄 (実施例 2-5 および比較例 2-5 の 5% 処理品)	0 . 1
(12) タルク (実施例 2-14 および比較例 2-14 の 5% 処理品)	3 . 5

[0398]

(製法)

A: 成分 (1) ~ (4) を加熱して均一溶解したのち成分 (5) を加え均一分散混合する。成分 (6) を加え中和する。

B: 成分 (8) ~ (12) を均一混合したのち成分 (7) を加えて均一混合する。

C: A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して肌色保湿美容液を製造した。

[0399]

[表 2-67]

表 2-67

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0400]

(実施例 2-31 および比較例 2-31) 液状アイシャドウの製造

表 2-68 に示す組成の水性液状アイシャドウを下記の方法により製造した。表 2-69 に評価結果を示した。

[0401]

[表 2-68]

表 2-68

成 分	重量部
(1) 精製水	t o 1 0 0 . 0
(2) アクリル酸・メタクリル酸アルキル (C 1 0 - 3 0) 共重合体	0 . 1
(3) カルボキシビニルポリマー	1 . 0
(4) 防腐剤	適量
(5) トリエタノールアミン	0 . 7
(6) グリセリン	2 5 . 0
(7) 酸化チタン (実施例 2-2 および比較例 2-2 の 5 % 処理品)	2 . 5
(8) 赤酸化鉄 (実施例 2-3 および比較例 2-3 の 6 % 処理品)	2 . 0
(9) パール顔料 (実施例 2-8 および比較例 2-8 の 5 % 処理品)	8 . 0

[0402]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (4) を加熱して均一溶解したのち成分 (5) を加え均一混合する。

B : 成分 (7) ~ (9) を均一混合したのち成分 (6) を加えて均一混合する。

C : A で得られた混合物に B で得られた混合物を添加混合して液状水性アイシャドウを製造した。

[0403]

[表 2-69]

表 2-69

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0404]

(実施例 2-32 および比較例 2-32) 美白パウダーの製造

表 2-70 に示す組成の美白パウダーを下記の方法により製造した。表 2-71 に評価結果を示した。

[0405]

[表 2-70]

表 2-70

成 分	重量部
(1) リン酸L-アスコルビルマグネシウム	1.0
(2) ケエン酸ソーダ	1.0
(3) 1,3ブチレングリコール	5.0
(4) グリセリン	5.0
(5) 精製水	to 100.0
(6) パラオキシ安息香酸メチル	0.2
(7) セリサイト (実施例2-1および比較例2-1の5%処理品)	5.0
(8) タルク (実施例2-14および比較例2-14の5%処理品)	0.1
(9) オルガノポリシロキサンエラストマーパウダー	3.0
(10) 部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体 *19	5.0
(11) シリコーン処理赤酸化鉄	0.5
(12) トリフルオロアルキルジメチルトリメチルシロキシケイ酸	3.0

*19 KSG-16 (信越化学工業社製)

[0406]

(製法)

A: 成分(1)～(8)を混合・分散する。

B: 成分(9)～(12)を均一混合する。

C: 上記Aで得られた混合物とBで得られた混合物を混合して容器に充填し美白パウダーを得た。

[0407]

[表 2-71]

表 2-71

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	○	水性成分に均一に分散せず 製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0408]

(実施例2-33および比較例2-33) 日焼け止めクリームの製造

表2-72に示す組成の日焼け止めクリームを下記の方法により製造した。表2-73評価結果を示した。

[0409]

[表 2-72]

表 2-72

成 分	重量部
(1) デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0
(2) 長鎖アルキル含有POE変性シリコーン (ABIL EM90:Evonik Degussa社)	2.0
(3) イソノナン酸イソノニル	5.0
(4) コハク酸ジエチルヘキシル	5.0
(5) アボベンゾン (Parsol 1789:DSM Nutrition Japan社)	0.8
(6) オクトクリレン (EusolexOCR:Merck社)	5.0
(7) 微粒子酸化亜鉛 (実施例2-12および比較例2-12の7%処理品)	10.0
(8) 精製水	to 100.0
(9) グリセリン	3.0
(10) エタノール	5.0
(11) 微粒子酸化チタン水分散体 *20	10.0
(12) 防腐剤	適量

[0410]

*10 実施例2-6および比較例2-6の10%処理の微粒子酸化チタン/精製水/グリセリン=45/50/5の組成物をサンドグラインダーにて分散して水分散体とした。実施例の水分散体は経時でも沈降分離がなく安定であった。比較例の分散体は分散が進まず均一で安定な分散体はできなかった。

[0411]

(製法)

A:成分(3)~(6)を加熱・混合する。

B:成分(1)と(2)を均一混合したのち上記Aで得られた混合物に加える。

C:成分(7)~(12)を混合、溶解する。

D:上記Bで得られた混合物にCで得られた混合物を添加・乳化して日焼け止めクリームを得た。

[0412]

[表 2-73]

表 2-73

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	◎	◎	水性成分に均一に分散せず 製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		
品質安定性 *21	◎	◎	◎		

[0413]

*21 品質安定性は50℃恒温槽に1週間放置して紫外線吸収剤の結晶化の有無および分離、沈降を観た。結晶化等外観変化のないものを良好とした。比較例の化合物(d2)および(e2)の処理粉体を配合した化粧料は翌日結晶化して分離を起こし品質安定性が悪かった。

[0414]

(実施例2-34および比較例2-34) 日焼け止めジェルの製造

表2-74に示す組成の日焼け止めジェルを下記の方法により製造した。表2-7

5に評価結果を示した。

[0415]

[表2-74]

表2-74

成 分	重量部
(1) グリセリン	5.0
(2) 長鎖アルキルアクリル酸・メタクリル酸コポリマー (PemulenTR-1: BF Goodrich社)	0.3
(3) メチルパラベン	0.2
(4) 精製水	100.0
(5) 水酸化カリウム	0.2
(6) 精製水	5.0
(7) 微粒子酸化亜鉛(実施例2-12および比較例2-12の7%処理品)	10.0
(8) パラジメチルアミノ安息香酸イソオクチル	5.0
(9) グリセリルモノオレイルエーテル	1.0

[0416]

(製法)

成分(1)～(4)を80℃に加熱後、成分(7)を添加してディスパーにて分散する。成分(5)と(6)を80℃に加熱溶解する。前記成分に加熱溶解した成分(5)と(6)を添加して中和する。成分(8)と(9)を混合して80℃に加熱する。前記中和した成分にこれら成分を除々に加えホモミキサーで乳化し日焼け止めジェルを得た。

[0417]

[表2-75]

表2-75

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	◎	◎	処理粉体が水層に分散せず ジェルが得られなかった。	
仕上がりの均一性	○	◎	◎		
化粧持続性	○	○	◎		
製剤のSPF値	18	20	19		
経時安定性 *22	◎	◎	◎		

[0418]

*22 本製剤を50℃で1ヶ月保存した。外観の性状が変わらないものを◎とした。

本発明の表面処理粉体を配合した化粧料は水溶性高分子との反応性が無く安定した製剤が得られた。

[0419]

(実施例2-35および比較例2-35) 湿式成型パウダーファンデーションの製造
表2-76に示す組成のファンデーションを下記の方法により製造した。表2-77に評価結果を示した。

[0420]

[表 2-76]

表 2-76

成 分	重量部
(1) セリサイト (実施例 2-13 および比較例 2-13 の 3% 処理品)	to 100.0
(2) MW 処理 (親水化処理) PMMA (三好化成㈱)	10.0
(3) 酸化チタン (実施例 2-2 および比較例 2-2 の 5% 処理品)	12.0
(4) 黄酸化鉄 (実施例 2-3 および比較例 2-3 の 5% 処理品)	2.5
(5) 赤酸化鉄 (実施例 2-4 および比較例 2-4 の 6% 処理品)	0.8
(6) 黒酸化鉄 (実施例 2-5 および比較例 2-5 の 5% 処理品)	0.3
(7) パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	3.0
(8) ポリオキシエチレン (20 モル) 硬化ひまし油	1.5

[0421]

(製法)

A: 成分 (7) と (8) を 75℃ に加熱し、均一に溶解する。

B: 成分 (1) ~ (6) をミキサーで混合してアトマイザー粉砕する。

C: 前記 B をミキサーで攪拌しながら A を添加し均一分散する。

D: C の成分 100 重量部に対して、精製水 100 重量部を添加し、均一混合し、スラリー状とする。

E: 前記 D を金皿に充填し表面に吸い取り紙を置き加圧して精製水の一部を除去する。

F: 前記 F を 50℃ の恒温槽に 24 時間放置し、精製水を完全に除去して、湿式成型パウダーファンデーションを得た。

[0422]

[表 2-77]

表 2-77

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	◎	水性成分に均一に分散せず製剤化できなかった。	
仕上がりの均一性	◎	◎	○		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0423]

(実施例 2-36 および比較例 2-36) F/W 乳化ローションの製造

表 2-78 に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表 2-79 に評価結果を示した。

[0424]

[表 2-78]

表 2-78

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC/04 : Solvay社)	25.0
(2) ハイドロフルオロエーテル (CF-76 : 3M社)	10.0
(3) シリコーン処理タルク	1.5
(4) エタノール	8.0
(5) グリセリン	3.5
(6) 微粒子酸化亜鉛 (実施例 2-12 および比較例 2-12 の 7% 処理品)	5.0
(7) 精製水	to 100.0
(8) 防腐剤	適量

[0425]

(製法)

A : 成分 (1) ~ (3) を均一混合して 50℃ に加熱しする。

B : 成分 (4) ~ (8) をホモキサーで分散溶解混合し 50℃ に加熱する。

C : 前記 B をホモキサーで攪拌しながら前記 A を徐添して F/W 乳化ローションを得た。

[0426]

[表 2-79]

表 2-79

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	○	○	◎	処理粉体が均一に分散せず 乳化物ができなかった。	
仕上がりの均一性	○	○	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0427]

(実施例 2-37 および比較例 2-37) W/F 乳化ローションの製造

表 2-80 に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表 2-81

評価結果を示した。

[0428]

[表 2-80]

表 2-80

成 分	重量部
(1) パーフルオロポリエーテル (FOMBLIN HC/04 : Solvay社)	45.0
(2) ハイドロフルオロエーテル (CF-76 : 3M社)	15.0
(3) シリコーン処理タルク	1.5
(4) エタノール	8.0
(5) グリセリン	3.5
(6) 微粒子酸化亜鉛 (実施例 2-12 および比較例 2-12 の 7% 処理品)	5.0
(7) 精製水	to 100.0
(8) 防腐剤	適量

[0429]

(製法)

A：成分（１）～（３）を均一混合して５０℃に加熱しする。

B：成分（４）～（８）をホモミキサーで分散溶解混合し５０℃に加熱する。

C：前記Aをホモミキサーで攪拌しながら前記Bを徐添してW／F乳化ローションを得た。

[0430]

[表2-81]

表2-81

評価項目	化合物(a2)	化合物(b2)	化合物(c2)	化合物(d2)	化合物(e2)
使用感	◎	○	○	処理粉体が均一に分散せず乳 化物ができなかった。	
仕上りの均一 性	○	○	○		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[0431]

（実施例2-38および比較例2-38）粉体乳化サンスクリーンクリームの製造

表2-82に示す組成のローションを下記の方法により製造した。表2-83に評価結果を示した。

[0432]

[表2-82]

表2-82

成 分	重量部
（１）イソヘキサデカン	20.0
（２）イソノナン酸イソトリデシル	7.0
（３）ジメチルシリル化シリカ（アエロゾルR972：日本アエロジル社）	3.5
（４）微粒子酸化チタン（実施例2-15および比較例2-15の10％処理品）	5.0
（５）微粒子酸化亜鉛（実施例2-12および比較例2-12の7％処理品）	10.0
（６）エタノール	5.0
（７）グリセリン	7.0
（８）精製水	to 100.0
（９）防腐剤	適量

[0433]

（製法）

A：成分（１）～（３）をディスパーにて均一混合して５０℃に加熱しする。

B：成分（４）～（９）を５０℃に加熱して均一混合分散する。

C：前記Aをホモミキサーで攪拌しながら前記Bを徐添して粉体乳化サンスクリーンクリームを得た。

[0434]

[表 2 - 8 3]

表 2 - 8 3

評価項目	化合物(a 2)	化合物(b 2)	化合物(c 2)	化合物(d 2)	化合物(e 2)
使用感	○	○	○	処理粉体が均一に分散せず 乳化物ができなかった。	
仕上がりの均一性	○	○	◎		
化粧持続性	◎	◎	◎		

[産業上の利用可能性]

[0 4 3 5]

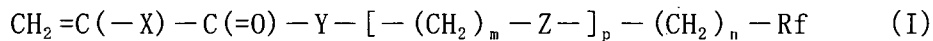
本発明の表面処理粉体は、好ましくは化粧料用の表面処理粉体として使用することができるが、化粧料のみならずインク、塗料、樹脂マスターバッチ、紙等に配合される粉体フィラー、セラミック材料、磁性材料、レアアース、光学材料、導電材料、電圧材料等の各種分野にも適用可能である。

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

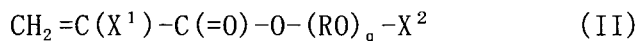
表面処理される粉体の粒子の表面を表面処理剤で被覆した表面処理粉体であって、前記表面処理剤が、(a) 下記一般式(I)で表される含フッ素単量体及び(b) 下記一般式(II)で表されるアルコキシ基含有単量体を必須に含む単量体を共重合して得られる含フッ素共重合体であることを特徴とする表面処理粉体：

【化 1】



[式中、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX₁X₂基(但し、X₁及びX₂は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であり；Yは、-O-又は-NH-であり；Zは、直接結合、-S-又は-SO₂-であり；Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；mは1～10、nは0～10、pは0又は1である。]

【化 2】



[式中、X¹は、水素原子又はメチル基であり；X²は、水素原子または炭素数1～22の不飽和または飽和の炭化水素基；Rは、水素原子の一部又は全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基であり；qは、1～50の整数である。]

【請求項 2】

前記一般式(II)において、X²が水素原子である請求項1に記載の表面処理粉体。

【請求項 3】前記表面処理粉体が撥水撥油性を有する請求項1または2に記載の表面処理粉体。

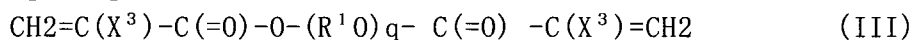
【請求項 4】

前記表面処理粉体が親水撥油性を有する請求項1または2に記載の表面処理粉体。

【請求項 5】

前記含フッ素共重合体の構成成分に下記一般式(III)で示される架橋性単量体を含む含フッ素共重合体で被覆した請求項1～4の何れか一項に記載の表面処理粉体。

【化 3】



[式中、それぞれのX³は、水素原子またはメチル基であり；R¹は、水素原子の一部または全部が水酸基で置換されていてもよい炭素数2～10のアルキレン基であり；qは、1～50の整数である。]

【請求項 6】

前記含フッ素共重合体の重量平均分子量が約1000～約1000000である請求項1～5のいずれか一項に記載の表面処理粉体。

【請求項 7】前記含フッ素共重合体において、含フッ素単量体(a)が100重量部で、アルコキシ基含有単量体(b)が10～400重量部である請求項1～6の何れか一項に記載の表面処理粉体。

【請求項 8】

前記含フッ素共重合体の被覆量が前記表面処理される粉体100重量部に対して、0.01～40重量部である請求項1～7の何れか一項に記載の表面処理粉体。

【請求項 9】

前記表面処理剤が、更に下記化合物群より選択される1種以上の化合物を含む請求項1～8の何れか一項に記載の表面処理粉体。

前記化合物群：前記含フッ素共重合体以外の他の含フッ素化合物、オルガノポリシロキサン、アルキルシラン、ポリエーテル変性シラン、有機チタネート、ポリオレフィン、水添レシチン（塩の形態にあるものを含む。）、アシル化アミノ酸（塩又は組成物の形態にあるものを含む。）、酸性エステル油、脂肪酸（塩の形態にあるものを含む。）、及びデキストリン脂肪酸エステル。

【請求項10】

前記含フッ素化合物が、炭素数6以下のパーフルオロアルキルリン酸エステル及びパーフルオロアルキルシラン、パーフルオロポリエーテルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテルシランのうち少なくとも1種である請求項9に記載の表面処理粉体。

【請求項11】

前記表面処理される粉体100重量部に対して、前記含フッ素共重合体が0.01～39.99重量部、並びに前記化合物群より選択される1種以上の化合物39.99～0.01重量部で被覆されていることを特徴とする請求項1～10の何れか一項に記載の表面処理粉体。

【請求項12】

前記表面処理される粉体が、化粧品に使用可能な粉体である請求項1～11の何れか一項に記載の表面処理粉体。

【請求項13】

前記化粧品に使用可能な粉体が、化粧品に使用可能な無機粉体である請求項12に記載の表面処理粉体。

【請求項14】

前記無機粉体が、セリサイト、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、硫酸バリウム、窒化ホウ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、及びパール顔料の何れか1種又は2種以上である請求項13に記載の表面処理粉体。

【請求項15】

前記化粧品に使用可能な粉体が、化粧品に使用可能な有機粉体である請求項12に記載の表面処理粉体。

【請求項16】

請求項1～15の何れか一項に記載の表面処理粉体を配合したことを特徴とする化粧品。

【請求項17】

更に、構成成分として油性成分、水性成分、及び界面活性剤の少なくとも1つを含む請求項16に記載の化粧品。

【請求項18】

スキンケア化粧品、頭髮化粧品、メイクアップ化粧品、及び紫外線防御化粧品の何れかである請求項16又は17に記載の化粧品。

【請求項19】

製品の形態が液状、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、及びスプレー状の何れかである請求項16～18の何れか一項に記載の化粧品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/85(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/87(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q5/00(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/85, A61K8/02, A61K8/19, A61K8/27, A61K8/29, A61K8/87, A61Q1/00, A61Q5/00, A61Q17/04, A61Q19/00, C01B13/14, C09C3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-269642 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 October, 2007 (18.10.07), Claims 1, 6, 9, 10; Par. Nos. [0028], [0051], [0052]; example 1 (Family: none)	1-19
X	Masamichi MORITA, 'Perfluoroalkyl Ethyl Acrylate (FA) Kyo Jugotai no Tokusei to Keshohin eno Oyo', J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 33(4), 343-353, (1999)	1-19

☐ 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
01 June, 2009 (01.06.09)

Date of mailing of the international search report
09 June, 2009 (09.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054377

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C01B13/14(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/85(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/19(2006.01)i, A61K8/27(2006.01)i, A61K8/29(2006.01)i, A61K8/87(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q5/00(2006.01)i, A61Q17/04(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C01B13/14(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/85, A61K8/02, A61K8/19, A61K8/27, A61K8/29, A61K8/87, A61Q1/00, A61Q5/00, A61Q17/04, A61Q19/00, C01B13/14, C09C3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-269642 A (ダイキン工業株式会社) 2007.10.18, 請求項 1, 6, 9, 10, 【0028】【0051】【0052】, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-19
X	森田正道, 'パーフルオロアルキルエチルアクリレート (FA) 共重合 体の特性と化粧品への応用', J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 33(4), 343-353, (1999)	1-19

☐ 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

0 1 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高岡 裕美

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

4 D

9 7 3 7