

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4066497号  
(P4066497)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int.Cl.		F I
A 6 1 K 8/81	(2006.01)	A 6 1 K 8/81
C O 8 F 20/22	(2006.01)	C O 8 F 20/22
C O 8 F 230/08	(2006.01)	C O 8 F 230/08
C O 8 F 2/38	(2006.01)	C O 8 F 2/38
C O 8 F 4/04	(2006.01)	C O 8 F 4/04

請求項の数 11 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-74234  
 (22) 出願日 平成10年3月23日(1998.3.23)  
 (65) 公開番号 特開平11-269231  
 (43) 公開日 平成11年10月5日(1999.10.5)  
 審査請求日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(73) 特許権者 000002853  
 ダイキン工業株式会社  
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号  
 梅田センタービル  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫  
 (72) 発明者 森田 正道  
 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  
 (72) 発明者 久保 元伸  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体を含んでなる化粧品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

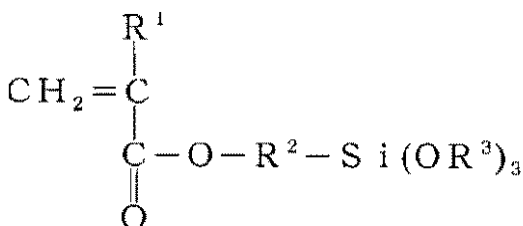
(A) フッ素系(メタ)アクリレートから誘導された繰返し単位5~99重量部および

(B) メルカプト変性シリコン、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランからなる群から選択された少なくとも1種の含ケイ素重合性化合物から誘導された繰返し単位95~1重量部

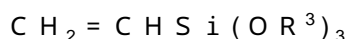
を有してなる化粧品用共重合体を含んでなる化粧品であって、

重合性シランが一般式：

【化1】



または



[式中、R<sup>1</sup>は、メチル基または水素原子であり、R<sup>2</sup>は、場合によりエーテル結合1個または2個で遮断されている、直鎖状または分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1~10個

の2価の飽和炭化水素基であり、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基である。]

で示されるものである化粧品。

【請求項2】

化粧品用共重合体1～50重量%が媒体に溶解または分散した請求項1に記載の化粧品

。

【請求項3】

媒体が、水、または炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、シリコン系溶剤およびフッ素系溶剤から選択された少なくとも1種の有機溶媒である請求項2に記載の化粧品。

【請求項4】

フッ素系溶剤が、一般式：



[式中、 $n$ は1～12の数、 $m$ は0～25の数、 $l$ は0～11の数、 $m+l=2n+1$ であり、 $x$ は1～12の数、 $y$ は0～25の数、 $z$ は0～11の数、 $y+z=2x+1$ である(但し、 $m$ と $y$ が同時にゼロであることはなく、 $l$ と $z$ が同時にゼロであることもない。)]

で示されるハイドロフルオロエーテルである請求項3に記載の化粧品。

【請求項5】

化粧品用共重合体0.1～30重量%を必須成分とし、これに加えて、フッ素化合物処理粉体および/またはフッ素系オイルを0.1重量%以上含む請求項1に記載の化粧品。

【請求項6】

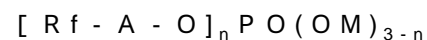
化粧品共重合体を相溶化剤または分散剤として、非フッ素化合物に対して、フッ素化合物処理粉体および/またはフッ素系オイルを相溶化または分散させることを特徴とする請求項1に記載の化粧品。

【請求項7】

フッ素化合物処理粉体をさらに化粧品用共重合体で表面処理した粉体を含む請求項5または6に記載の化粧品。

【請求項8】

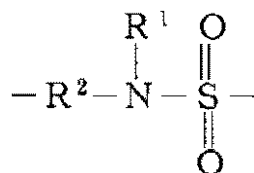
フッ素化合物処理粉体が、一般式：



[式中、 $Rf$ は炭素数6～16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基、

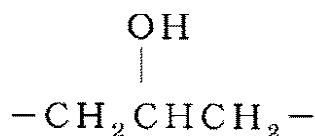
$A$ は炭素数1～4のアルキレン基、

【化2】



(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基である)、もしくは、

【化3】



であり、 $M$ は水素原子、金属原子、アンモニウムまたは置換アンモニウムを示し、 $n$ は1～3の数を示す。]

で表されるフッ素系リン酸エステルで処理された粉体である請求項5～7のいずれかに記載の化粧品。

【請求項9】

10

20

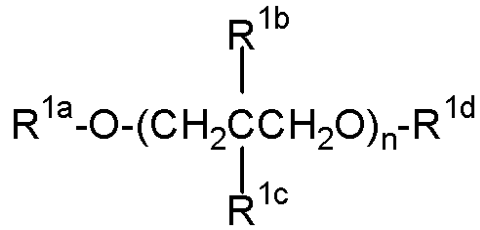
30

40

50

フッ素系オイルが、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテルまたは一般式：

【化4】

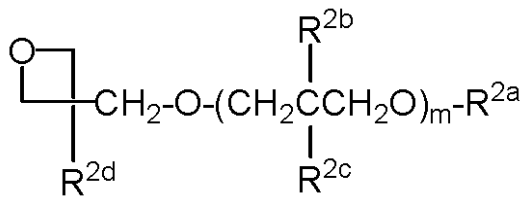


10

[式中、 $\text{R}^{1a}$ および $\text{R}^{1d}$ は、水素原子、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{1c}$ は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族基、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。ただし、 $\text{R}^{1a}$ ～ $\text{R}^{1d}$ の少なくとも1つが、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。 $n$ は1～20の数である。]

もしくは

【化5】



20

[式中、 $\text{R}^{2a}$ は、水素原子、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基、 $\text{R}^{2b}$ 、 $\text{R}^{2c}$ および $\text{R}^{2d}$ は、炭素数1～20の脂肪族基、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。ただし、 $\text{R}^{2a}$ ～ $\text{R}^{2d}$ の少なくとも1つが部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。 $m$ は1～20の数である。]

で示される化合物である請求項5または6に記載の化粧品。

【請求項10】

30

シリコーン処理粉体を化粧品用共重合体で表面処理した粉体を含む請求項1～9のいずれかに記載の化粧品。

【請求項11】

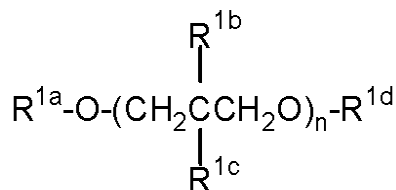
化粧品用共重合体を乳化剤として、非フッ素系溶剤中に、フッ素系オイルを乳化して得られる非水エマルジョンを含む化粧品であって、

非フッ素系溶剤が、シリコーン系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤またはケトン系溶剤のいずれかであり、

フッ素系オイルが、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテルまたは、一般式：

【化6】

40



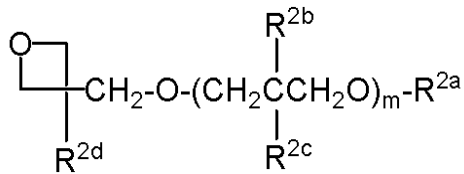
[式中、 $\text{R}^{1a}$ および $\text{R}^{1d}$ は、水素原子、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{1c}$ は、水素原子、炭素数1～20の脂肪族基、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。ただし、 $\text{R}^{1a}$ ～ $\text{R}^{1d}$ の少なくとも1つが、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20

50

の脂肪族基である。n は 1 ~ 20 の数である。]

もしくは

【化 7】



[ 式中、R<sup>2a</sup>は、水素原子、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、R<sup>2b</sup>、R<sup>2c</sup>および R<sup>2d</sup>は、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。ただし、R<sup>2a</sup> ~ R<sup>2d</sup>の少なくとも 1 つが部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。m は 1 ~ 20 の数である。]

10

で示される化合物である請求項 1 に記載の化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化粧品製剤に配合が容易であり、かつ、耐水性、撥水撥油性、使用感、安全性に優れた化粧品用共重合体と、これを含むことを特徴とする化粧品に関するものである。化粧品用共重合体は、化粧品用皮膜形成剤、フッ素原料と非フッ素原料の相溶化剤および乳化剤、フッ素化合物処理粉体およびシリコン処理粉体の表面処理剤として機能する。

20

【0002】

【従来技術】

従来、化粧品用皮膜形成剤としては、炭化水素系のエマルション樹脂が汎用されていた。これらは塗布後に皮膜を形成し、製剤中の顔料や有効成分を長期間、肌の上に保持する目的で配合される。しかし、耐水性、撥水撥油性とも不十分なために、水が接触したときや、皮膚から分泌される汗や皮脂により皮膜が破壊される欠点があった。また、最近、炭化水素系エマルション樹脂の耐水性と撥水性の欠点を改良したアクリル-シリコン共重合体(特開平2-247110)が使用されている。これは炭化水素系アクリレートとシリコンマクロモノマーの共重合体であり、その皮膜は優れた耐水性と撥水性を有する。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、アクリル-シリコン共重合体も撥油性がほとんどないために、皮脂による化粧崩れは防止することが出来ない。一方、撥油性を付与するために、炭素数 8 以上の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートと炭素数 4 以上のポリフルオロアルキル基を有するポリフルオロアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体を皮膜形成成分として含有する技術が知られている(特公平3-46444)。しかし、この共重合体は軟化点が皮膚温よりも高いために、水に分散したエマルションの形態では皮膜を形成せず、皮膜を形成させるために溶液中に溶解する程度まで分子量を下げたものには撥油性がない。

40

【0004】

一方、最近、フッ素化合物処理粉体やパーフルオロポリエーテルなどのフッ素原料が化粧品製剤中に配合されるようになった。これらのフッ素原料は、これまで汎用されてきた炭化水素系、シリコン系などの非フッ素原料と親和性が悪いために、製剤中に安定に配合することが非常に難しく、フッ素原料と非フッ素原料の親和性を向上させるための相溶化剤の開発が望まれてきた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記の問題を解決するために、鋭意研究した結果、特定の組成のフッ素系(メタ)アクリレート共重合体を水、あるいは、溶剤に溶解または分散させた場合に化粧

50

品用共重合体として優れた特性を有することが明らかとなった。具体的には、本発明の化粧品用共重合体は、従来の化粧品製剤に配合が容易であり、これを配合した化粧品は、皮膚に塗布後、耐水性、撥水撥油性、使用感、安全性に優れた皮膜を形成する。

【0006】

また、この化粧品用共重合体はフッ素原料と非フッ素原料の相溶化剤として作用し、化粧品製剤を安定化させる効果がある。

【0007】

本発明は、(A)フッ素系(メタ)アクリレートから誘導された繰り返し単位5~99重量部および

(B)メルカプト変性シリコン、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランからなる群から選択された少なくとも1種の含ケイ素重合性化合物から誘導された繰り返し単位95~1重量部

を有してなる化粧品用共重合体を提供する。

本発明の共重合体は、繰り返し単位(A)および(B)に加えて、

(C)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーおよびアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも1種の非フッ素系モノマーから誘導された繰り返し単位1~50重量部を有してなっておりよい。

【0008】

共重合体は、

(i)フッ素系(メタ)アクリレートとメルカプト変性シリコンからなる共重合体、

(ii)フッ素系(メタ)アクリレートとアゾ基含有シリコンからなる共重合体、

(iii)フッ素系(メタ)アクリレートと重合性シランからなる共重合体、

(iv)フッ素系(メタ)アクリレートと、メルカプト変性シリコン、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランからなる群から選択された少なくとも1種の含ケイ素重合性化合物と、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートからなる共重合体、

(v)フッ素系(メタ)アクリレートと、メルカプト変性シリコン、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランからなる群から選択された少なくとも1種の含ケイ素重合性化合物と、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーからなる共重合体、または

(vi)フッ素系(メタ)アクリレートと、メルカプト変性シリコン、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランからなる群から選択された少なくとも1種の含ケイ素重合性化合物と、アルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体

であってよい。

【0009】

化粧品用共重合体に使用するフッ素系(メタ)アクリレートは、例えば、以下の構造式を有する。

【化18】



[式中、Rfは炭素数6~16のポリフルオロアルキル基またはパーフルオロポリエーテル基であり、Aは炭素数1~4のアルキレン基、

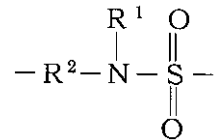
【化19】

10

20

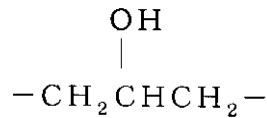
30

40



(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基である)、  
または、

【化20】



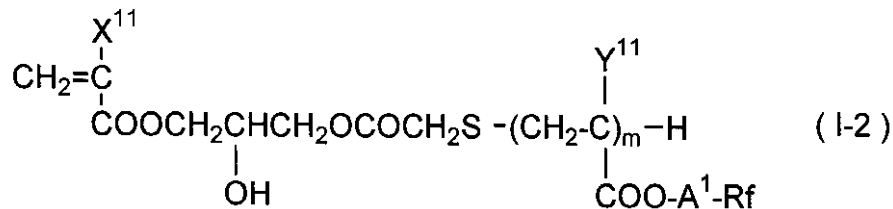
10

であり、 $X$ は、水素原子またはメチル基である。]

【0010】

また、フッ素系(メタ)アクリレートは、例えば、以下の構造式を有するフッ素系(メタ)アクリレートマクロモノマーであってよい。

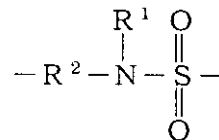
【化21】



20

[式中、 $Rf$ は炭素数6～16のポリフルオロアルキル基またはパーフルオロポリエーテル基であり、 $A^1$ は炭素数1～4のアルキレン基、

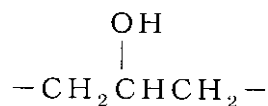
【化22】



30

(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基である)、  
または、

【化23】

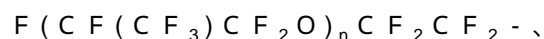


40

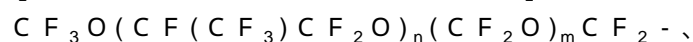
であり、 $X^{11}$ は、水素原子またはメチル基であり、 $Y^{11}$ は水素原子またはメチル基であり、 $m$ は5～100である。]

【0011】

パーフルオロポリエーテル基は、具体的には、次のとおりである。

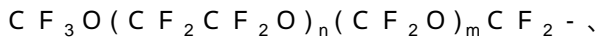


[式中、 $n=3\sim 30$ の整数である。]

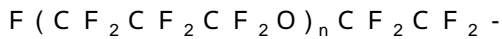


50

[ 式中、 $n = 2 \sim 30$ 、 $m = 3 \sim 70$ の整数である。 ]



[ 式中、 $n = 2 \sim 40$ 、 $m = 4 \sim 70$ の整数である。 ]

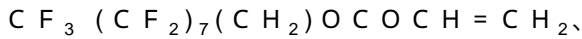


[ 式中、 $n = 3 \sim 30$ の整数である。 ]

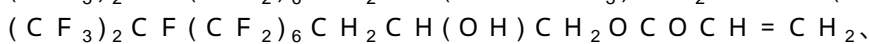
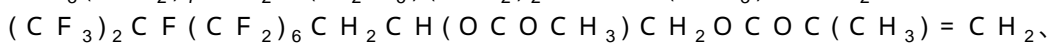
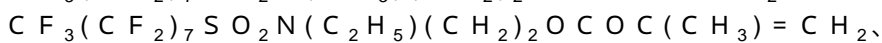
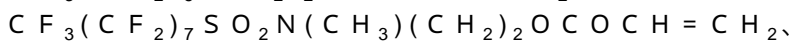
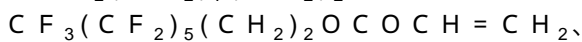
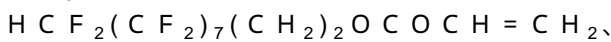
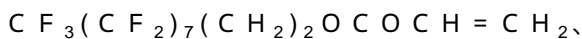
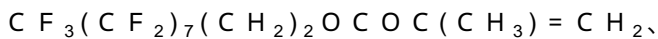
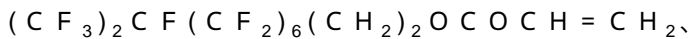
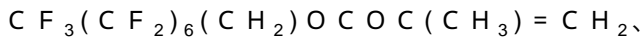
パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量 ( $^{19}F$ -NMRにより測定)は、500 ~ 5,000の範囲であることが好ましい。

【0012】

フッ素系(メタ)アクリレートの例は、次のとおりである。

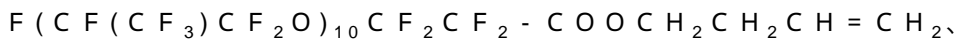
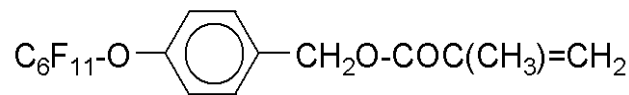
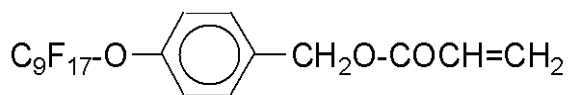


10



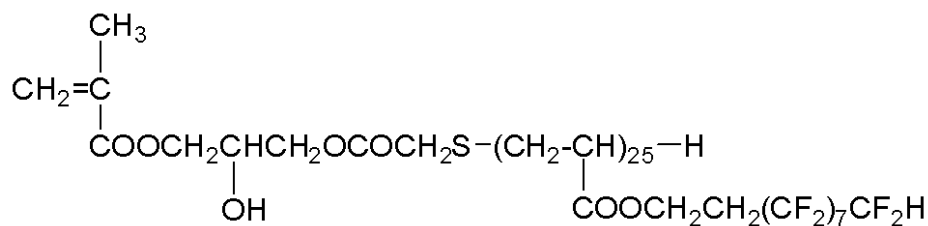
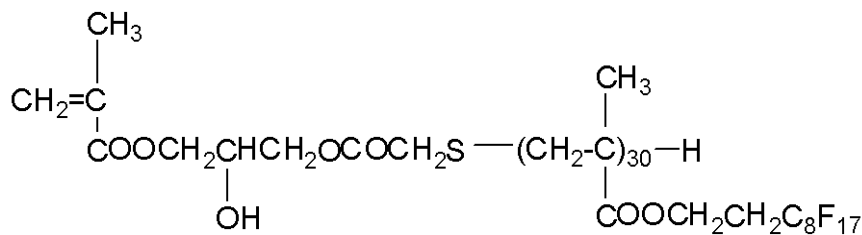
20

【化24】

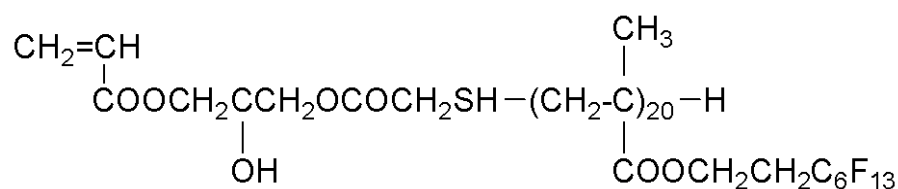


【化25】

30



40



50

## 【0013】

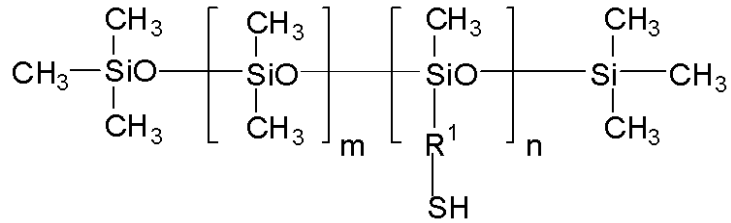
これらのフッ素系（メタ）アクリレートは2種類以上のものを混合させて用いてもよい。本発明においてフッ素系（メタ）アクリレートとラジカル重合する含ケイ素重合性化合物は、メルカプト変性シリコーン、アゾ基含有シリコーンまたは重合性シランである。

## 【0014】

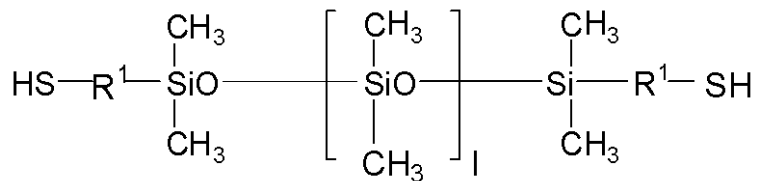
メルカプト変性シリコーンは、すくなくとも1つのSH基を有するシリコーンである。メルカプト変性シリコーンは、例えば、以下の一般式（II-1-1）または（II-1-2）を有する。

一般式（II-1-1）および（II-1-2）：

## 【化26】



10



20

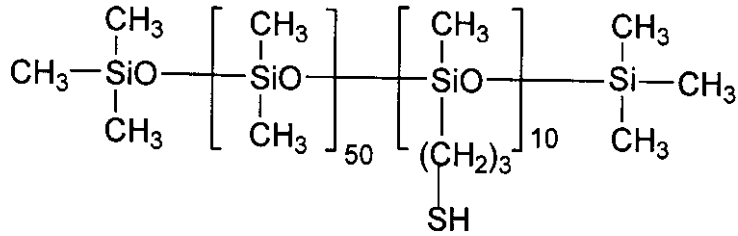
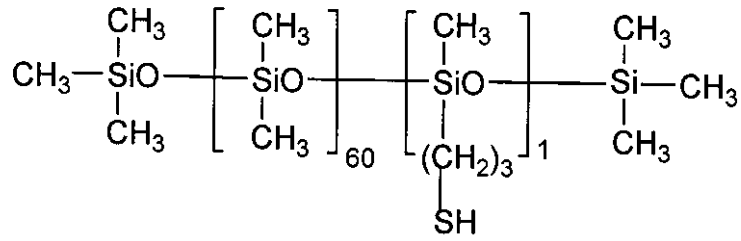
[式中、R<sup>1</sup>は、場合によりエーテル結合1個または2個で遮断されている直鎖状または分岐鎖状の炭素鎖を有する2価の飽和炭化水素基であり、lは10～20であり、mは10～200であり、nは1～10である。]

## 【0015】

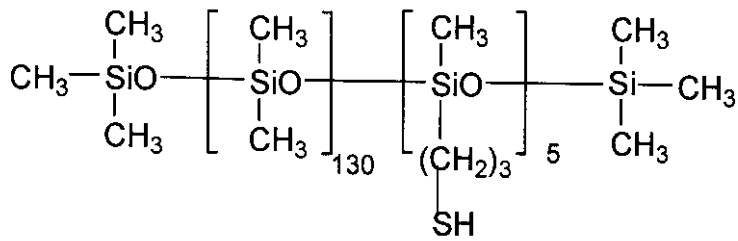
メルカプト変性シリコーンの具体例は、つぎのとおりである。

## 【化27】

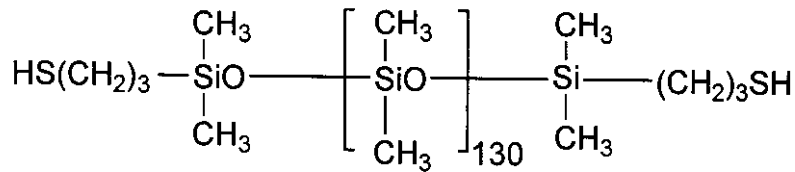




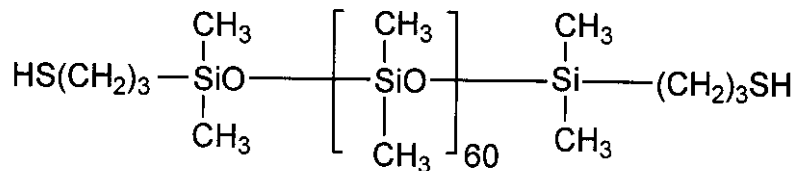
10



20



30



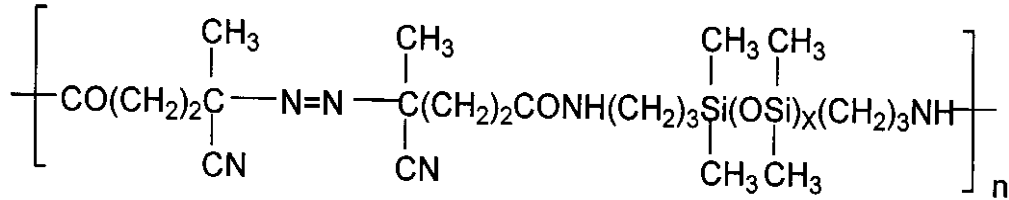
40

## 【0016】

アゾ基含有シリコーンは、アゾ基およびウレタン結合を有するシリコーンであってよい。  
アゾ基含有シリコーンは、例えば、以下の一般式(II-2)を有する。

一般式(II-2)：

## 【化28】



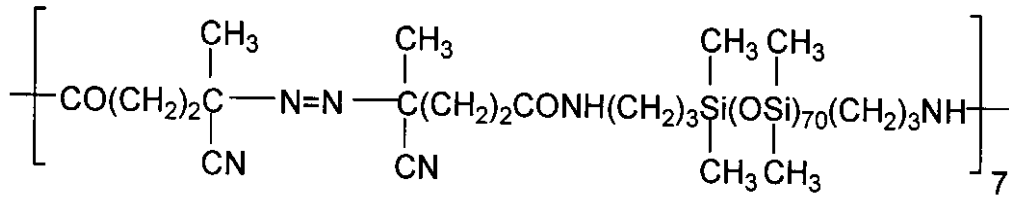
[ 式中、x は 10 ~ 200 であり、n は 1 ~ 20 である。 ]

10

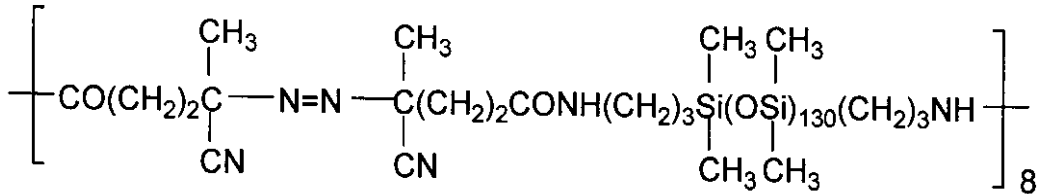
【 0017 】

アゾ基含有シリコンの具体例は次のとおりである。

【 化 29 】



20

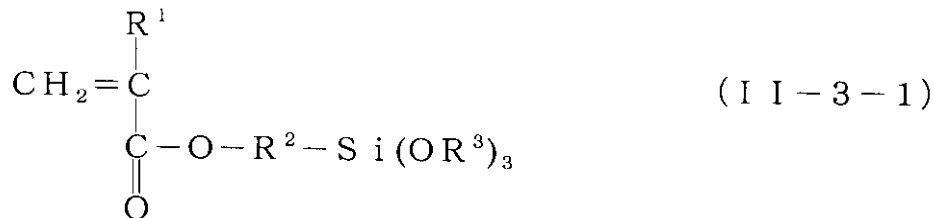


【 0018 】

重合性シランは、エチレン性不飽和二重結合およびシロキサン結合を有する化合物である。重合性シランは、例えば、以下の一般式 (II-3-1) または (II-3-2) を有する。

30

【 化 30 】



40

または

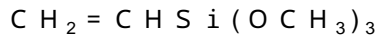
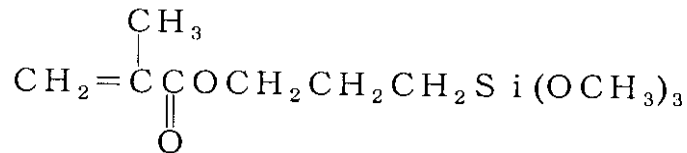


[ 式中、R<sup>1</sup>は、メチル基または水素原子であり、R<sup>2</sup>は、場合によりエーテル結合1個または2個で遮断されている直鎖状または分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1~10個の2価の飽和炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は炭素数1~4のアルキル基である。 ]

【 0019 】

重合性シランの具体例は、次のとおりである。

【 化 31 】



## 【0020】

これらの含ケイ素重合性化合物は2種類以上のものを混合させて用いてもよい。本発明において、メルカプト変性シリコン、または、アゾ基含有シリコンを用いる場合は、シリコン成分が、フッ素系(メタ)アクリレート共重合体の末端に結合して、ブロック共重合体を得られる。一般にブロック共重合体を合成するための手法として、1 連鎖移動法、2 ポリマー開始剤法、3 機械的化学反应法、4 結合(付加、縮合)反応法、5 交換反応法、6 リビングポリマー法、7 グループ移動重合法、8 ヨウ素移動重合法などが知られており、本発明のメルカプト変性シリコンは1 連鎖移動法によって、アゾ基含有シリコンは2 ポリマー開始剤法によってブロック共重合体を与える。

10

## 【0021】

1 ~ 8 のいずれの方法を用いてもブロック共重合体は得られるが、1、2 以外の方法は、操作が煩雑か、あるいは、生成率が低いという問題点がある。本発明では、工業的に製造しやすく、生成率も高いという特徴があるという理由で、1 連鎖移動法、2 ポリマー開始剤法を用いることが好ましい。

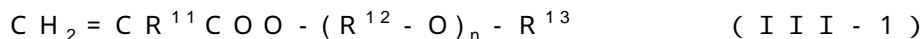
20

## 【0022】

本発明の重合体は、(C)ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーおよびアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくとも1種の非フッ素系モノマーから誘導された繰り返し単位を有してよい。

## 【0023】

また、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートは以下の構造式(III-1)を有する。

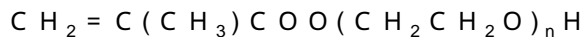


[式中、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{13}$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^{12}$ は炭素数2~6のアルキレン基、 $n$ は1~50の整数を表す。]

30

具体的には、

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

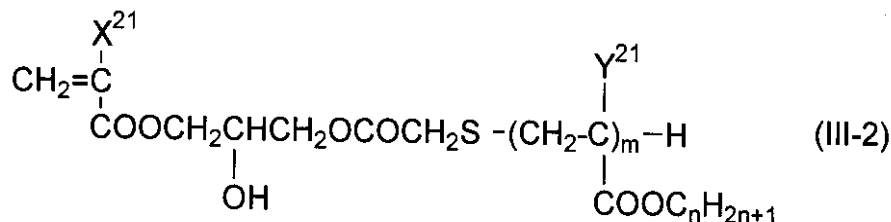


[式中、 $n$ は、2、5または8である。]

などが例示される。

アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーは、例えば、以下の構造式(III-2)を有する。

## 【化32】



40

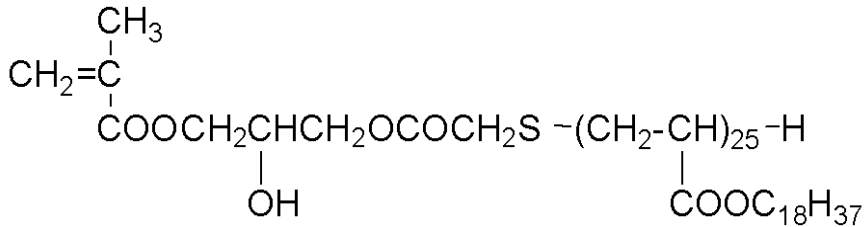
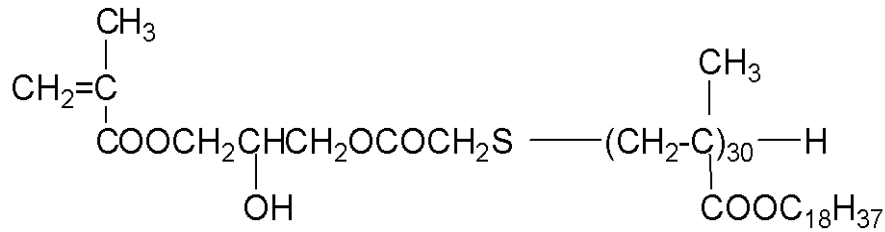
[式中、 $\text{X}^{21}$ および $\text{Y}^{21}$ のそれぞれは水素原子またはメチル基であり、 $n$ は1~22であり、 $m$ は5~100である。]

## 【0024】

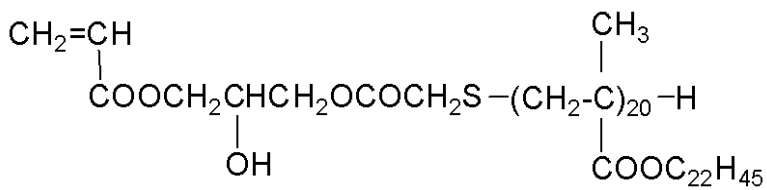
具体的には、

50

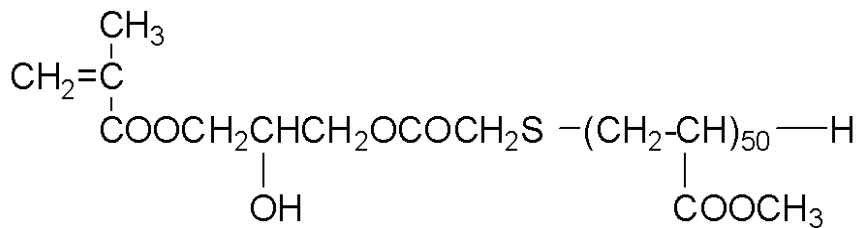
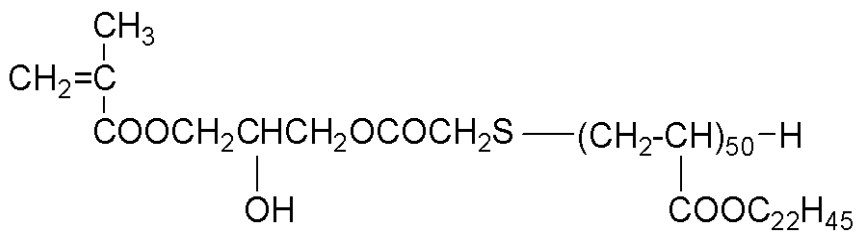
【化 3 3】



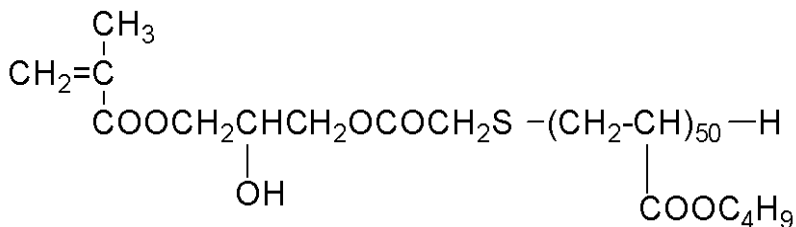
10



20



30



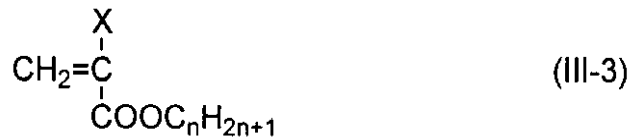
40

などが例示される。

【0025】

アルキル（メタ）アクリレートは、例えば、以下の構造式（III-3）を有する。

【化 3 4】



[ 式中、Xは水素原子またはメチル基であり、nは1～22（例えば、1～10）である。 ]

【0026】

具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドラジル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

10

これらの非フッ素系モノマーは2種類以上のものを混合させて用いてもよい。

【0027】

フッ素系モノマー（即ち、フッ素系（メタ）アクリレート）と含ケイ素重合性化合物とからなる共重合体において、フッ素系モノマー含量は、5～99重量%、より好ましくは10～95重量%、特に好ましくは20～80重量%である。共重合体において、含ケイ素重合性化合物の割合が多いほど、化粧品に配合したときの使用感、すなわち、「すべり感」、「さらさら感」などが良くなり、また、非フッ素系溶剤に対する溶解性が良くなる。含ケイ素重合性化合物の量は、共重合体の1～95重量%、例えば、1～80重量%、特に1～50重量%である。非フッ素系モノマーの量は、共重合体の0～50重量%、例えば1～50重量%、特に2～30重量%である。

20

【0028】

使用感を改質するためや、耐水性、撥水撥油性以外の機能を皮膜に付与するために、他のモノマーを併用しても良い。他のモノマーとしては、具体的にはグリシジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、（メタ）アクリル酸などが例示される。他のモノマーの量が、共重合体に対して20重量%以下、例えば、0.1～10重量%であってよい。

【0029】

また、他のモノマーとして、親水基含有モノマーおよび/または含窒素モノマーの少なくともいずれか1つを併用すると、得られる共重合体は、頭髮に対する吸着性が良く、頭髮化粧品用共重合体として適している。

30

頭髮用化粧品においては、(a)フッ素系（メタ）アクリレート、(b)含ケイ素重合性化合物、ならびに(c)親水基含有モノマーおよび/または含窒素モノマーから誘導された繰り返し単位を有してなる共重合体が好ましい。共重合体中の(a):(b):(c)の重量比は、10～90:10～90:0.1～2.0、好ましくは20～80:20～80:1～10であってよい。

フッ素系（メタ）アクリレートのRf基は、特にパーフルオロポリエーテルが使用感的に好ましい。

40

親水基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、前記のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0030】

含窒素モノマーは、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ダイアセトンアクリルアミド、塩化トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有するモノマーなどが例示される。

特に、ダイアセトンアクリルアミド、ウレタンまたはウレア結合を一つ以上有するモノマ

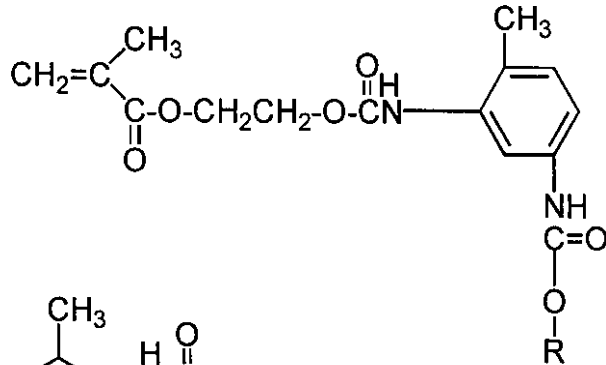
50

ーが好ましい。

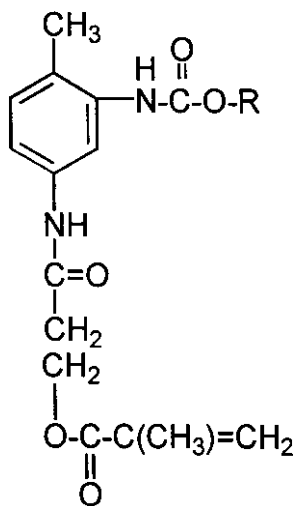
【 0 0 3 1 】

ウレタンまたはウレア結合を一つ以上有するモノマーの例としては、ビス(アクリロイロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、

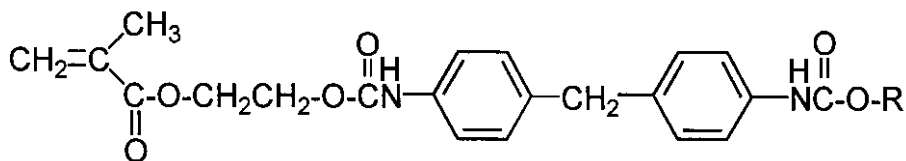
【 化 3 5 】



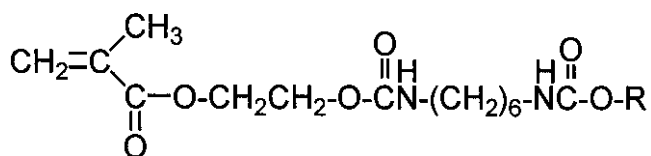
10



20



30



[ 式中、Rは、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基である。 ]  
が挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

本発明の含フッ素共重合体は、塊状重合、溶液重合、乳化重合で製造することが可能である。塊状重合では、フッ素系モノマーと含ケイ素重合性化合物の混合物を窒素置換後、重合開始剤を投入し、40 ~ 80 の範囲で数時間、攪拌して重合させる方法が採用される。また、溶液重合の場合、フッ素系モノマーと含ケイ素重合性化合物の混合物を、これらのモノマーが可溶である適当な有機溶剤に溶解して同様に重合する。有機溶剤は、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、シリコン系溶剤、フッ素系溶剤などである。

【 0 0 3 3 】

50

乳化重合の場合、これらのモノマーを適当な乳化剤を用いて水中に乳化した後、同様に重合する。ある種のフッ素系モノマーと含ケイ素重合性化合物の組み合わせにおいては、水中でフッ素系モノマーと含ケイ素重合性化合物の相溶性が悪いために共重合性が悪くなる。この場合は、グリコール類、アルコール類などの適当な補助溶剤を添加して、両モノマーの相溶性を向上させる方法が採用される。乳化重合で用いる乳化剤は疎水基が炭化水素系、シリコン系、フッ素系のいずれのものでも良く、また、親水基のイオン性もノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性のものいずれのものでも良い。

【0034】

重合開始剤は各種アゾ系、過酸化物等が例示される。重合の際には、必要に応じて、連鎖移動剤やpH調整剤を加えてもよい。重合後に得られる含フッ素共重合体の重量平均分子量(GPCにより測定)は10,000~1,000,000であり、好ましくは20,000~300,000である。

10

【0035】

溶液重合、乳化重合で調製した含フッ素共重合体は、反応液をそのまま化粧品製剤中に配合しても良いし、ポリマーのみを分離した後、溶剤中(または水中)に、溶解(または分散)させても良い。

【0036】

含フッ素共重合体は、ポリマー単体でも良いが、水、または、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、シリコン系溶剤、フッ素系溶剤の少なくとも1種類に溶解または分散させた形態で化粧品原料として供給される方が好ましい。このときの含フッ素共重合体は全体[含フッ素共重合体+(水または溶剤)]に対して、1~60重量%、より好ましくは10~40重量%で配合される。1重量%よりも少ないと、化粧品製剤中に配合したときの含フッ素共重合体が少なすぎて、十分な耐水性、撥水撥油性を付与することができず、60重量%よりも多いと原料としての安定性が低下する。

20

【0037】

また、頭髮用化粧品は、本発明の共重合体を1~99重量%、好ましくは2~50重量%の量で含んでよい。

炭化水素系溶剤としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタン、イソノナン、イソデカン、イソウンデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、流動パラフィン、イソパラフィン、トルエン、ベンゼン、キシレンなどが例示される。

30

【0038】

エステル系溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸アシルなどが例示される。

ケトン系溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどが例示される。

アルコール系溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコールなどが例示される。

【0039】

シリコン系溶剤としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(=環状シリコン3量体)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(=環状シリコン4量体)、デカメチルシクロペンタシロキサン(=環状シリコン5量体)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(=環状シリコン6量体)、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、ジメチルポリシロキサン/メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン/メチル(ポリオキシプロピレン)シロキサン共重合体などが例示される。

40

【0040】

フッ素系溶剤としては、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、ハイドロフルオロエーテル(HFE)、フルオロエーテル、フルオロカーボン(FC)、含窒素フルオロカーボンなどが例示される。

【0041】

50

HFCとしては、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン (HFC - 4310)、ベンゾトリフロライド、m - キシレンヘキサフロライドなどが挙げられる。

HFEは、一般式：



[式中、nは1～12の数、mは0～25の数、lは0～11の数、 $m+l=2n+1$ であり、xは1～12の数、yは0～25の数、zは0～11の数、 $y+z=2x+1$ である(ただし、mとyが同時にゼロであることはなく、lとzが同時にゼロであることもない)。]

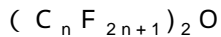
で表される。

【0042】

HFEとしては、具体例には、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ などが挙げられる。

10

フルオロエーテルは、一般式：



[式中、nは3～5の数である。]

で表される。

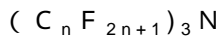
フルオロエーテルとしては、具体的には、 $(C_3F_7)_2O$ 、 $(C_4F_9)_2O$ などが挙げられる。

【0043】

FCとしては、パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロトルエン、パーフルオロキシレン、パーフルオロデカリン、パーフルオロメチルデカリンが挙げられる。

含窒素フルオロカーボンとしては、一般式：

20



[式中、nは1～5の数である。]

で表される。

【0044】

含窒素フルオロカーボンとしては、具体的には、パーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリブチルアミンなどが挙げられる。

これらの溶剤は単独で用いても混合して用いても良い。溶剤は皮膚温(約30℃)で容易に揮発する物性を持つものが、揮発時に清涼感があり、肌上で皮膜を形成しやすいので好ましい。特にシリコン系のオクタメチルシクロテトラシロキサン(=環状シリコン4量体)、デカメチルシクロペンタシロキサン(=環状シリコン5量体)、粘度が10cst以下のジメチルポリシロキサン、炭化水素系のイソパラフィンを用いることが好ましい。フッ素系溶剤を用いる場合、HFEの $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_4F_9OC_3H_7$ または $C_4F_9OC_4H_9$ を使用することが最も好ましい。この溶剤は揮発性があり、化粧品で汎用される溶剤、オイルの多くに可溶であり、しかもフッ素系ポリマーの溶解性が非常に高い。

30

本発明の化粧品は、含フッ素共重合体0.1～30重量%を必須成分として、フッ素化合物処理粉体および/またはフッ素系オイルを0.1重量%以上含んでよい。

【0045】

また、本発明の化粧品は、含フッ素共重合体を相溶化剤または分散剤として、非フッ素化合物(例えば、非フッ素系溶剤)中に、フッ素化合物処理粉体および/またはフッ素系オイルを相溶化または分散させていてよい。

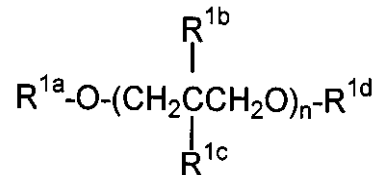
40

【0046】

フッ素系オイルが、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテルまたは一般式：

【化36】



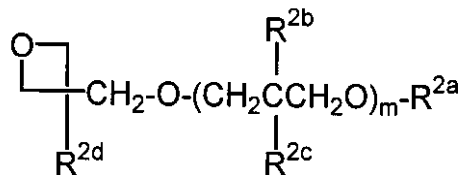


[ 式中、 $\text{R}^{1a}$ および $\text{R}^{1d}$ は、水素原子、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、 $\text{R}^{1b}$ および $\text{R}^{1c}$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。ただし、 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{1d}$ の少なくとも1つが、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。 $n$ は 1 ~ 20 の数である。]

10

もしくは

【化 37】



[ 式中、 $\text{R}^{2a}$ は、水素原子、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、 $\text{R}^{2b}$ 、 $\text{R}^{2a}$ および $\text{R}^{2d}$ は、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。ただし、 $\text{R}^{2a} \sim \text{R}^{2d}$ の少なくとも1つが部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基である。 $m$ は 1 ~ 20 の数である。]

20

で示される化合物であってよい。

【0047】

本発明の含フッ素共重合体を配合する化粧品に使用される原料は、通常、化粧品に用いられるものならば特に限定はない。

例えば、粉体は、タルク、カオリン、雲母、雲母チタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マグネシウム、一酸化亜鉛、二酸化亜鉛、重質もしくは軽質炭酸カルシウム、第2燐酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、アルミナ、シリカゲル、カーボンブラック、酸化アンチモン、ケイ酸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、合成雲母などの無機粉体；蛋白質粉末、魚鱗箔、金属石鹸、ポリ塩化ビニル、ナイロン12、微結晶繊維粉末、タール色素、レーキなどの有機粉末等が挙げられる。これらは、未処理でもシリコンやフッ素化合物で処理されていても良い。例えば、粉体はフッ素化合物処理粉体であってよい。

30

【0048】

また粉体以外にも、例えば、ワセリン、ラノリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール等の固形・半固形油分；スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、シリコン油等の流動油分；パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタタン等のフッ素系油剤；水溶性および油溶性ポリマー、界面活性剤、有機染料等の色剤、エタノール、防腐剤、酸化防止剤、色素、増粘剤、pH調整剤、香料、紫外線吸収剤、保湿剤、血行促進剤、冷感剤、制汗剤、殺菌剤、皮膚賦活剤などが挙げられる。

40

【0049】

本発明の化粧品は通常の方法に従って製造され、ファンデーション、おしろい、チークカラー、アイカラー、マスカラ、アイライナー、ネイルカラーなどの仕上化粧品；乳液、クリームなどの基礎化粧品；シャンプー、リンスなどの頭髪化粧品に使用できる。

【0050】

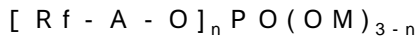
50

本発明の化粧品用共重合体は、次に示すフッ素化合物処理粉体の欠点の改善のために用いることができる。

- ・非フッ素原料と親和性が悪い。
- ・のび、密着性などの使用感が悪い。
- ・化粧品製造時に粉塵として舞い上がる。
- ・非フッ素系溶剤に対する分散性が悪い。

【0051】

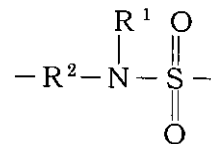
このとき、本発明の共重合体で処理されるフッ素化合物処理粉体は、フッ素系リン酸エステル、例えば一般式：



【式中、Rfは炭素数6～16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基、

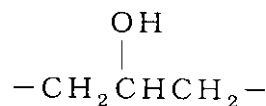
Aは炭素数1～4のアルキレン基、

【化38】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基である)、もしくは、

【化39】



であり、Mは水素原子、金属原子、アンモニウムまたは置換アンモニウムを示し、nは1～3の数を示す。]

で示されるフッ素系リン酸エステルで処理されたものであってよい。

【0052】

例えば、粉体に対して、3～7重量%のパーフルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩で処理されたフッ素化合物処理粉体が挙げられる。

フッ素化合物処理粉体は、粉末、例えば無機粉末または有機粉末等をフッ素化合物で処理したものが挙げられる。これらの粉体は共重合体で表面処理するときに、2種類以上のものを混合してもよい。さらに、処理粉体を化粧品に配合するときにも、2種類以上のものを混合してもよい。

【0053】

化粧品用共重合体は、湿式法、または、乾式法でフッ素化合物処理粉体の表面に付着させるが、より均一に表面処理するためには、湿式法の方が好ましい。具体的には、共重合体そのもの、あるいは、共重合体溶液を有機溶剤で希釈した溶液にフッ素化合物処理粉体を混合し、室温、あるいは、加熱下でフッ素化合物処理粉体が有機溶剤溶液で均一に濡れるまで攪拌する。このときの攪拌には、ヘンシェルミキサー、振動式ボールミル、回転式ボールミル、スーパーミキサー、プラネタリーミキサーなどの攪拌装置が使用される。ラボスケールで攪拌するときは、家庭用のジューサーミキサーを用いても良い。有機溶剤溶液中の共重合体の濃度は、特に限定されないが、粉体混合時の攪拌の際に、粘度が高くなりすぎないように調製する。攪拌後、真空状態、あるいは、加熱して有機溶剤を留去し、上記の攪拌装置で処理粉体を均一に分散する。ラボスケールで攪拌するときは、家庭用のジューサーミキサー、あるいは、スピードカッターを用いても良い。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の化粧品用共重合体は、シリコーン処理粉体の耐水性、撥油性の改善のためにも用いることが出来る。このとき処理されるシリコーン処理粉体としては、湿式法でメチルハイドロジェンポリシロキサンで処理したものや化学気相蒸着法で1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンで処理したものなどが例示される。シリコーン処理粉体の被処理粉体は、前述したフッ素処理粉体と同様に化粧品で汎用されるタルク、カオリン、雲母、雲母チタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛などが挙げられる。シリコーン処理粉体を共重合体で表面処理するときに、2種類以上のシリコーン処理粉体を混合しても良い。さらに、処理粉体を化粧品に配合するときにも、2種類以上のシリコーン処理粉体を混合しても良い。

10

## 【 0 0 5 5 】

化粧品用共重合体は、前述したフッ素処理粉体と同様に湿式法、または、乾式法でシリコーン処理粉体の表面に付着させるが、より均一に表面処理するためには、湿式法の方が好ましい。

本発明の共重合体で被覆した粉体において、共重合体の量は、被覆後の粉体の0.1~50重量%、例えば、1~30重量%であってよい。

## 【 0 0 5 6 】

本発明では、表面処理の際に必要なならば、使用感を改質するための適当な薬剤を併用しても良い。化粧品用粉体の使用感を改質するための薬剤としては、レシチン、N-モノ長鎖アシル塩基性アミノ酸、シリコーン、キトサン、コラーゲン、ワックスなどが例示される。

20

## 【 0 0 5 7 】

従来、パーフルオロポリエーテルに代表されるフッ素系オイルは非フッ素原料と親和性が悪いため、化粧品への配合が難しかった。本発明は、上記の問題を解決するために、鋭意研究した結果、特定の組成のフッ素系(メタ)アクリレート共重合体を乳化剤として、フッ素系オイルを、シリコーン系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤またはケトン系溶剤などの非フッ素系溶剤中に乳化して、フッ素系オイル/非フッ素系溶剤型の非水エマルションとすることで、化粧品への配合を容易にした。

## 【 0 0 5 8 】

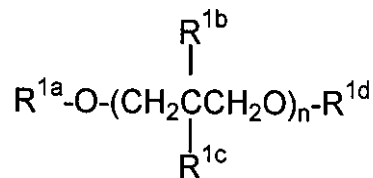
本発明は、化粧品用共重合体を乳化剤として、非フッ素系溶剤中に、フッ素系オイルを乳

30

化して得られる非水エマルションを含む化粧品であって、非フッ素系溶剤が、シリコーン系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤またはケトン系溶剤のいずれかであり、

フッ素系オイルが、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロエーテル、または、一般式：

## 【 化 4 0 】



40

[ 式中、 $R^{1a}$ および $R^{1d}$ は、水素原子、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1~20の脂肪族基、 $R^{1b}$ および $R^{1c}$ は、水素原子、炭素数1~20の脂肪族基、または部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1~20の脂肪族基である。ただし、 $R^{1a}$ ~ $R^{1d}$ の少なくとも1つが、部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1~20の脂肪族基である。 $n$ は1~20の数である。]

もしくは

## 【 化 4 1 】

50



を多量に配合する化粧品製剤に配合すると、相溶化剤として作用し、製剤の安定性が向上する。

【0065】

さらに、フッ素系(メタ)アクリレートと含ケイ素重合性化合物に加えて、アルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数は1~4であることが好ましい。)またはアルキル(メタ)アクリレートマクロモノマー(アルキル基の炭素数は1~22であることが好ましい。)を重合している含フッ素共重合体を選択すると炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤に対する溶解性を改善することができる。特にアルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーを用いた場合は、含フッ素(メタ)アクリレートセグメント、含ケイ素重合性化合物セグメント、アルキル(メタ)アクリレートマクロモノマーセグメントから成るグラフト共重合体となり、溶剤に対する溶解性が向上し、低フッ素濃度で高い耐水性と撥水撥油性を発現する。フッ素原料と、シリコン原料、炭化水素系溶剤またはエステル系溶剤またはケトン系溶剤を配合する化粧品製剤に配合すると、相溶化剤として作用し、製剤の安定性が向上する。

【0066】

また、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを含む含フッ素共重合体を選択すると、汗と皮脂が共存する環境においても化粧崩れしにくくなる。一般に親水性モノマーを含有しない含フッ素共重合体の表面は、乾燥状態では油をはじくが、水が共存したときは逆に油で濡れてしまう["フルオロアルキルアクリレートポリマーの表面特性と応用", 久保元伸, 表面, 33, 185(1995)]。これを防止するためには、親水性モノマー、特にポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを共重合すればよい。皮膚上においても汗と皮脂の量は外部環境に応じて変化する。ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートを含む含フッ素共重合体では、どのような環境下でも撥水撥油性を示す。ただし、これらのモノマーを用いると、耐水性が若干弱くなる傾向がある。

【0067】

【実施例】

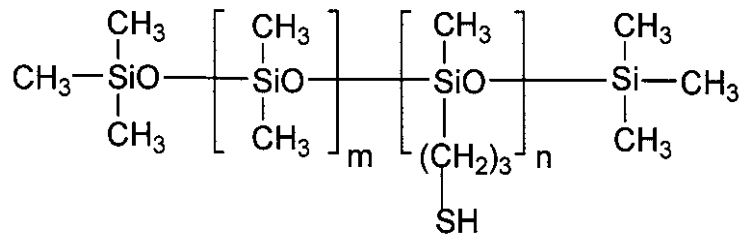
本発明の実施例について具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない。

【0068】

製造例1

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下、FAと省略する。)( $n=3, 4, 5$ の化合物の重量比が5:3:1の混合物)20g、側鎖メルカプト変性シリコン:

【化42】



(信越化学工業製KF-2001)(以下、「Si-SH」と省略する。)20g、トルエン158gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌した。これにt-ブチルパーオキシピバレート(商品名パーブチルPV、日本油脂製)2gを添加し、6時間重合した。反応液中の残存FAをガスクロマトグラフィーで分析することより、FAの重合率が95%であることを確認した。得られた反応液をメタノールで沈殿、真空乾燥して、FA/Si-SH(=5/5wt.)共重合体を単離した。得られたFA/Si-SH共重合体の分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は20,000(ポリスチレン換算)であった。

## 【 0 0 6 9 】

## 製造例 2

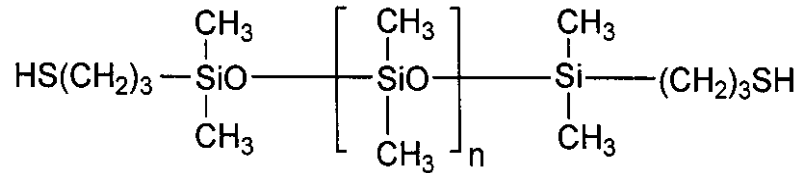
製造例1のモノマーである Si-SH 20gを、Si-SH 10gおよび n-ブチルアクリレート (BA) 10gに置き換える以外は製造例1と同じ方法で重合を行い、FA/Si-SH/BA(=5/2.5/2.5wt.)共重合体を得た。共重合体の重量平均分子量は18,000であった。

## 【 0 0 7 0 】

## 製造例 3

製造例1のモノマーである Si-SH 20gを、両末端メルカプト変性シリコーン：

## 【化43】



10

(信越化学工業製X-22-167B)(以下、Si-DSHと省略) 20gに置き換える以外は製造例1と同じ方法で重合を行い、FA/Si-DSH(=5/5wt.)共重合体を得た。共重合体の重量平均分子量は25,000であった。

## 【 0 0 7 1 】

## 製造例 4

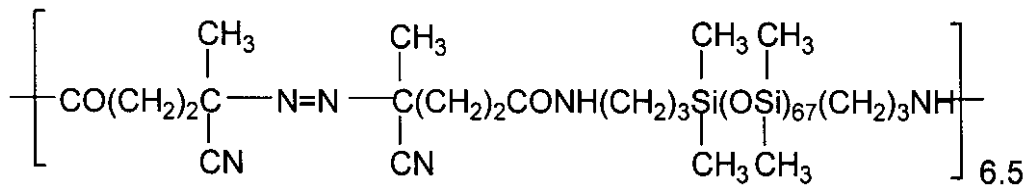
製造例1のモノマーである Si-SH 20gを、Si-DSH 10gおよび BA 10gに置き換える以外は製造例1と同じ方法で重合を行い、FA/Si-DSH/BA(=5/2.5/2.5wt.)共重合体を得た。共重合体の重量平均分子量は22,000であった。

## 【 0 0 7 2 】

## 製造例 5

製造例1のモノマーである Si-SH 20gを、アゾ基含有シリコーン：

## 【化44】



30

(和光純薬工業製VPS-0501)(以下、Azo-Siと省略する。) 10gおよび BA 10gに置き換える以外は製造例1と同じ方法で重合を行い、FA/Azo-Si/BA(=5/2.5/2.5wt.)共重合体を得た。共重合体の重量平均分子量は24,000であった。

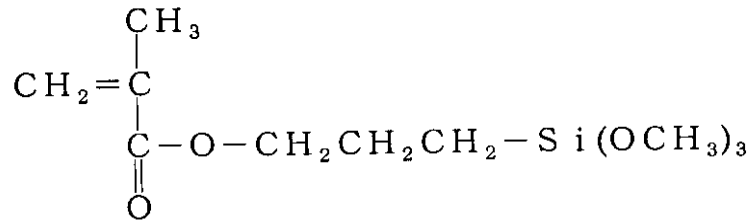
## 【 0 0 7 3 】

## 製造例 6

製造例1のモノマーである Si-SH 20gを、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：

## 【化45】

40



(チッソ製サイラエースS710) (以下、TMS-MAと省略) 20gに置き換える以外は製造例1と同じ方法で重合を行い、FA/TMS-MA(=5/5wt.)共重合体を得た。共重合体の重量平均分子量は21,000であった。

10

【0074】

実施例1および比較例1

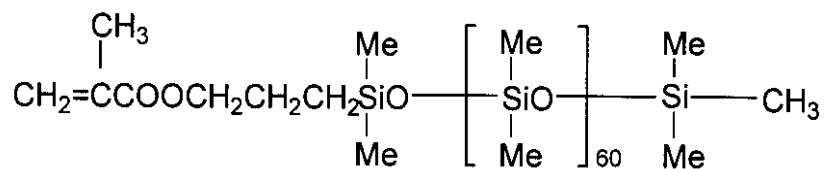
製造例1、2、3、4、5および6で得られた共重合体を5重量%となるように環状シリコーン5量体(デカメチルシクロペンタシロキサン)、または、イソパラフィン(エクソン製アイソパーG)に溶解した。これらの溶液(共重合体濃度:非フッ素系溶剤中に5wt%)とパーフルオロポリエーテル(ダイキン工業製デムナムS-20)との界面張力をスピニングドロップ法[装置クルス社製(ドイツ)スピニングドロップ式界面張力計SITE-04]で測定した。また、比較例として、非フッ素系アクリル・シリコーン共重合体[信越化学工業製KP-545(ポリマー組成 Si-MM/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート=50/35/7.5/7.5wt.)]、フッ素変性シリコーンFS-1265(東レ・ダウコーニングシリコーン社製)を用いて界面張力を同様に測定した。結果を表1に示す。

20

【0075】

アクリル・シリコーン共重合体中のSi-MMは、式:

【化46】



30

[式中、Meはメチル基である。]

で示されるシリコーンマクロモノマーである。

【0076】

【表1】

表 1 界面張力 (mN/m)

含ケイ素化合物	共重合体	共重合体組成	環状シリコン5量体	界面張力の比 (%)	イソパラフィン	界面張力の比 (%)
—	—	共重合体を配合しないとき	5.43	—	5.58	—
Si-SH	製造例 1	FA/Si-SH=5/5wt.	2.55	47	1.83	33
	製造例 2	FA/Si-SH/BA=5/2.5/2.5wt.	1.55	29	1.73	31
Si-DSH	製造例 3	FA/Si-DSH=5/5wt.	2.78	51	1.72	31
	製造例 4	FA/Si-DSH/BA=5/2.5/2.5wt.	1.52	28	1.22	22
Azo-Si	製造例 5	FA/Azo-Si/BA=5/2.5/2.5wt.	2.22	41	1.77	32
TMS-MA	製造例 6	FA/TMS-MA=5/5wt.	3.56	66	3.15	56
比較例 1	アクリル・シリコン共重合体	Si-MM/MMA/BMA/2EHA=50/35/7.5/7.5wt.	5.44	100	5.49	98
	フッ素変性シリコン	FS-1265 (置換基-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	5.44	100	5.62	101

## 【 0 0 7 7 】

本発明の共重合体を非フッ素系溶剤中に配合すると、何も配合しないときと比較して、20～60%に界面張力が低下した。これは共重合体がパーフルオロポリエーテル非フッ素系溶剤界面に吸着していることの証明である。一方、比較例 1 では全く界面張力の低下は認められず、非フッ素系アクリル・シリコン共重合体やフッ素変性シリコンは、単に非

10

20

30

40

50



フッ素系溶剤に溶解しているだけで、界面に吸着する能力はないことがわかる。

【0078】

実施例2および比較例2

製造例1、2、3、4、5、6で得られた共重合体を5重量%となるようにHCF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>)に溶解し、ガラス基板上にキャスト法で製膜した。これらの共重合体塗膜の水または流動パラフィンに対する接触角を測定した。また、比較例1で用いた非フッ素系アクリル・シリコン共重合体、およびフッ素変性シリコンFS-1265についても同様に測定した。結果を表2に示す。本発明の共重合体は比較例よりも高い接触角を示した。

【0079】

【表2】

表2 FA共重合体の接触角(°)

含ケイ素化合物	製造例	ポリマー組成	水	流動パラフィン
Si-SH	1	FA/Si-SH=5/5wt.	121	82
	2	FA/Si-SH/BA=5/2.5/2.5wt.	113	95
Si-DSH	3	FA/Si-DSH=5/5wt.	120	81
	4	FA/Si-DSH/BA=5/2.5/2.5wt.	110	93
Azo-Si	5	FA/Azo-Si/BA=5/2.5/2.5wt.	111	92
TMS-MA	6	FA/TMS-MA=5/5wt.	121	80
比較例2	アクリル・シリコン共重合体	Si-MM/MMA/BMA/2EHA=50/35/7.5/7.5wt.	101	41
	フッ素変性シリコン	FS-1265(置換基-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	83	32

【0080】

実施例3および比較例3

パーフルオロポリエーテル(ダイキン工業製デムナムS-20)10gと、製造例1、2、3、4、5および6で得られた共重合体の環状シリコン5量体(デカメチルシクロペンタシ

10

20

30

40

50

ロキサン)またはイソパラフィンの5重量%溶液20gを、超音波ホモジナイザーで1分間、乳化した。製造例1、2、3、4、5および6で得られた共重合体では、粒径約200~300nmの安定な微細エマルジョンが得られた。しかし、比較例3[非フッ素系アクリル・シリコーン共重合体(信越化学工業製KP-545(ポリマー組成 Si-MM/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート=50/35/7.5/7.5wt.))またはフッ素変性シリコーンFS-1265のいずれかを共重合体として用いる。]では全くエマルジョンは形成しなかった。

【0081】

以下の実施例および比較例において、表3に示す混合粉体を使用して、化粧品を調製した。(1)~(6)のフッ素処理粉体は、未処理粉体に対して5%のパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルジエタノールアミン塩で処理されたものである。(7)~(9)のシリコーン処理粉体は、2%のメチルヒドロジェンポリシロキサンで処理されたものである。

【0082】

【表3】

表3 混合粉体の組成

原料名	重量%
(1)フッ素処理 酸化チタン	8.0
(2)フッ素処理 黄酸化鉄	0.9
(3)フッ素処理 ベンガラ	0.3
(4)フッ素処理 黒酸化鉄	0.3
(5)フッ素処理 タルク	28.7
(6)フッ素処理 セリサイト	31.5
(7)シリコーン処理 タルク	3.8
(8)シリコーン処理 セリサイト	19.1
(9)シリコーン処理 マイカ	7.4

【0083】

化粧持ち(皮膚の撥水撥油性に由来)、使用感(すべり感、さらさら感)、耐水性を次の基準で評価した。

：非常に良い

：良い

：普通

×：悪い

××：非常に悪い

【0084】

評価は官能評価の専門パネラー5名が行い、その平均を結果とした。また、耐水性はポリエステルフィルム上に均一に塗膜し、1日放置して皮膚を形成させたものを試料とした。皮膚を水に1時間浸漬し、空気中で1日放置した後の皮膚上の対水接触角によって評価した。

接触角が110~130°のときを、90~109°のときを、60~89°のときを、30~59°のときを×、29°以下のときを××とした。

【0085】

## 実施例 4 および比較例 4

表 3 に示す混合粉体の構成成分であるフッ素処理粉体 ( 1 ) ~ ( 6 ) を、次に示す方法で、製造例 1 の F A / S i - S H ( = 5 / 5 w t . ) 共重合体で表面処理した。フッ素処理粉体 ( 1 ) ~ ( 6 ) が混合されたもの 40 g、F A / S i - S H 共重合体 2 g、トルエン 100 g を、ジューサーミキサーで 30 秒間混合した。これをアルミバットに入れて、60 で 1 昼夜乾燥した。乾燥後、スピードカッターで粉砕して、F A / S i - S H 共重合体で表面処理されたフッ素処理粉体を得た。

## 【 0 0 8 6 】

製造例 1 の F A / S i - S H ( = 5 / 5 w t . ) 共重合体の代わりに、比較例 1 と同じ非フッ素系アクリル・シリコン共重合体で表面処理されたフッ素処理粉体を使用したものを比較例 4 とした。

## 【 0 0 8 7 】

上述の F A / S i - S H 共重合体または非フッ素系アクリル・シリコン共重合体で表面処理されたフッ素処理粉体 69.7 重量% を含む混合粉体 89.8 重量%、パラオキシ安息香酸エステル 0.1 重量%、ジメチルポリシロキサン 10 重量% および香料 0.1 重量% を用いて、パウダリーファンデーションを製造した。成分 ( 1 ) または ( 2 )、および ( 3 ) をアトマイザーで混合粉砕し、これをヘンシェルミキサーに移して、成分 ( 4 ) および ( 5 ) を加え、均一に混合した。これを金型に入れ、プレス成型して、パウダリーファンデーションとした。パウダリーファンデーションの化粧持ち、耐水性および使用感を評価した。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 8 8 】

## 【表 4】

表 4 パウダリーファンデーション

原料名	実施例 4	比較例 4
(1) 共重合体処理混合粉体	89.8	0
(2) 非フッ素共重合体処理混合粉体	0	89.8
(3) パラオキシ安息香酸エステル	0.1	0.1
(4) ジメチルポリシロキサン	10.0	10.0
(5) 香料	0.1	0.1
化粧持ち	◎	△
耐水性	◎	○
使用感	◎	○

表の数値は重量%

## 【 0 0 8 9 】

## 実施例 5 ~ 9

実施例 4 で使用した F A / S i - S H ( = 5 / 5 w t . ) 共重合体を、製造例 2 ( 実施例 5 )、製造例 3 ( 実施例 6 )、製造例 4 ( 実施例 7 )、製造例 5 ( 実施例 8 ) および製造例 6 ( 実施例 9 ) のそれぞれの共重合体に置き換える以外は、実施例 4 と同じ手順を繰り返した。実施例 5 ~ 9 において、化粧持ち、耐水性および使用感ともに、であった。

## 【 0 0 9 0 】

## 実施例 10 および比較例 5

表 5 に示す組成でネイルカラーを製造した。成分 ( 1 ) ~ ( 10 ) をディスパーで混合攪拌し、これに成分 ( 11 )、( 12 ) を加えて、さらに混合攪拌して、ネイルカラーを得

た。成分(11)の粉体は、実施例4と同様の方法で、製造例2のFA/Si-SH/BA(=5/2.5/2.5wt)共重合体で表面処理した。また、製造例2のFA/Si-SH/BA(=5/2.5/2.5wt)共重合体の代わりに、比較例1と同じ非フッ素系アクリル・シリコーン共重合体で表面処理されたフッ素処理粉体を使用したものを比較例5とした。分散性を次の基準で評価した。

- ：非常に良い
  - ：良い
  - ：普通
  - ×：悪い
  - ××：非常に悪い
- 【0091】  
【表5】

10

表5 ネイルカラー

原料名	実施例10	比較例5
(1)ニトロセルロース	9	9
(2)アルキッド樹脂	9	9
(3)クエン酸アセチルトリブチル	3	3
(4)d1-カンフル	0.5	0.5
(5)有機性ベントナイト	1.5	1.5
(6)イソプロピルアルコール	5	5
(7)酢酸エチル	10	10
(8)酢酸ブチル	25	25
(9)ブタノール	4	4
(10)トルエン	31	31
(11)FA/Si-SH/BA(=5/2.5/2.5wt.)共重合体で表面処理したフッ素処理雲母チタン	2	—
(12)非フッ素系アクリル・シリコーン共重合体で表面処理したフッ素処理雲母チタン	—	2
分散性	◎	×

20

30

40

表中の数値は重量%

【0092】

【発明の効果】

本発明の化粧品用共重合体は、従来の化粧品製剤に配合が容易であり、これを配合した化粧品は、皮膚に塗布後、耐水性、撥水撥油性、使用感、安全性に優れた皮膜を形成する。また、この化粧品用共重合体はフッ素原料と非フッ素原料の相溶化剤として作用し、化粧品製剤を安定化させる効果がある。さらにフッ素化合物処理粉体をこの化粧品用共重合体で表面処理すると、次に示すフッ素化合物処理粉体の欠点を改善できる。

50

【 0 0 9 3 】

- ・非フッ素原料と親和性が悪い。
- ・のび、密着性などの使用感が悪い。
- ・化粧品製造時に粉塵として舞い上がる。
- ・非フッ素系溶剤に対する分散性が悪い。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 8 F 290/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 290/04
C 0 8 L 33/16	(2006.01)	C 0 8 L 33/16
C 0 8 K 5/521	(2006.01)	C 0 8 K 5/521

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 国際公開第97/000230(WO, A1)

- 特開平07-155571(JP, A)
- 特開平06-239941(JP, A)
- 特開平02-281063(JP, A)
- 特開平02-222471(JP, A)
- 特開平02-099974(JP, A)
- 特開昭64-045414(JP, A)
- 特開平03-160010(JP, A)
- 特開平09-302049(JP, A)
- 特開平09-157339(JP, A)
- 特開昭62-004706(JP, A)
- 特開平09-012428(JP, A)
- 特開昭58-194014(JP, A)
- 特開昭59-028127(JP, A)
- 特開昭62-501781(JP, A)
- 特開昭62-501936(JP, A)
- 特開昭63-258917(JP, A)
- 特開平09-235339(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00~20/40

C08F 2/38

C08F 4/04

C08F290/04

A61K 8/81

CA(STN)