

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3622204号

(P3622204)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int. Cl.⁷

F I

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

C

A 6 1 K 7/02

A 6 1 K 7/00

J

A 6 1 K 7/02

P

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平10-505056	(73) 特許権者	ダイキン工業株式会社
(86) (22) 出願日	平成9年7月7日(1997.7.7)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1997/002343		梅田センタービル
(87) 国際公開番号	W01998/001104	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(87) 国際公開日	平成10年1月15日(1998.1.15)		
審査請求日	平成15年9月30日(2003.9.30)	(74) 代理人	弁理士 柴田 康夫
(31) 優先権主張番号	特願平8-177837		
(32) 優先日	平成8年7月8日(1996.7.8)	(72) 発明者	森田 正道
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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	関 英司
			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

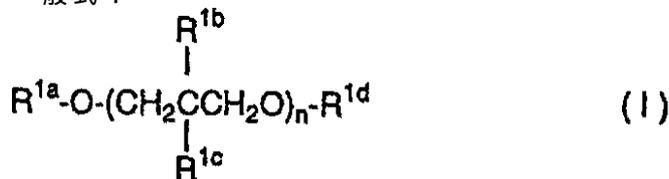
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系オイルを含有する化粧品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式：



[式中、 R^{1a} および R^{1d} は、水素原子、または酸素原子または不飽和結合を有していてもよい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、酸素原子を有していてもよい炭素数1～20の脂肪族基、または酸素原子または不飽和結合を有していてもよい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。

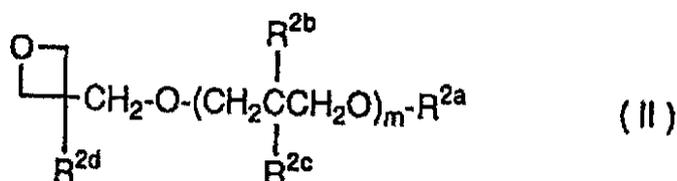
ただし、 R^{1a} ～ R^{1d} の少なくとも1つが、酸素原子または不飽和結合を有していてもよい部分的にあるいは完全にフッ素化された炭素数1～20の脂肪族基である。

n は1～20の数である。]

で示されるフッ素系オイル(Ⅰ)を0.01～100重量%含有することを特徴とする化粧品。

【請求項2】

一般式：



[式中、 R^{2a} は、水素原子、酸素原子または不飽和結合を有していてもよい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^{2b} 、 R^{2c} および R^{2d} は、酸素原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 20の脂肪族基、酸素原子または不飽和結合を有していてもよい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、 $R^{2a} \sim R^{2d}$ の少なくとも1つが、酸素原子または不飽和結合を有していてもよい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。]
 で示されるフッ素系オイル (II) を 0.01 ~ 100% 含有することを特徴とする化粧料。

【請求項 3】

フッ素系オイル (I) および (II) からなる群から選択された少なくとも一種を 1 ~ 30 重量%とフッ素化合物処理粉体を 5 ~ 95 重量%含有することを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、フッ素系オイルを含有する化粧料に関する。本発明は、炭化水素系オイルと併用したときに炭化水素系オイルと相溶せず、また、フッ素化合物処理粉体と併用したときに、フッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害しないフッ素系オイルを含有する化粧料に関する。このフッ素系オイルは上記の特徴に加えて、皮膚に対する安全性と親和性が高く、安価であるという特徴がある。

関連技術

近年、パーフルオロポリエーテルを配合する化粧料が良く使用されている。パーフルオロポリエーテルは、炭化水素系オイルと併用したときに炭化水素系オイルと相溶しない性質（疎油性）、および、フッ素化合物処理粉体と併用したときに、フッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害しない性質を有する。しかし、パーフルオロポリエーテルは本来、真空ポンプなどの潤滑剤として開発された化合物であり、必ずしも化粧品に配合するのに最適なものではない。具体的には、パーフルオロポリエーテルはポリエーテルの水素が完全にフッ素に置換されているために、肌への親和性が悪く、また、非常に高価である。

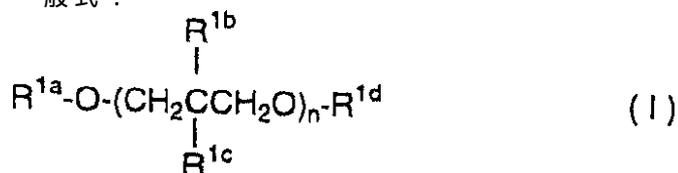
発明の要旨

本発明の目的は、フッ素化合物処理粉体と併用したときにフッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害せず、肌への親和性がよく、安価であるフッ素系オイルを提供することにある。

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、特定のフッ素化オイルが、パーフルオロポリエーテルと同等の 1 疎油性、 2 フッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害しない性質、 3 皮膚に対する安全性を有し、さらに、完全にフッ素化していないために、パーフルオロポリエーテルよりも 4 皮膚への親和性が高く、 5 安価で製造できることを見出した。

本発明は、

一般式：



[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、 $R^{1a} \sim R^{1d}$ 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

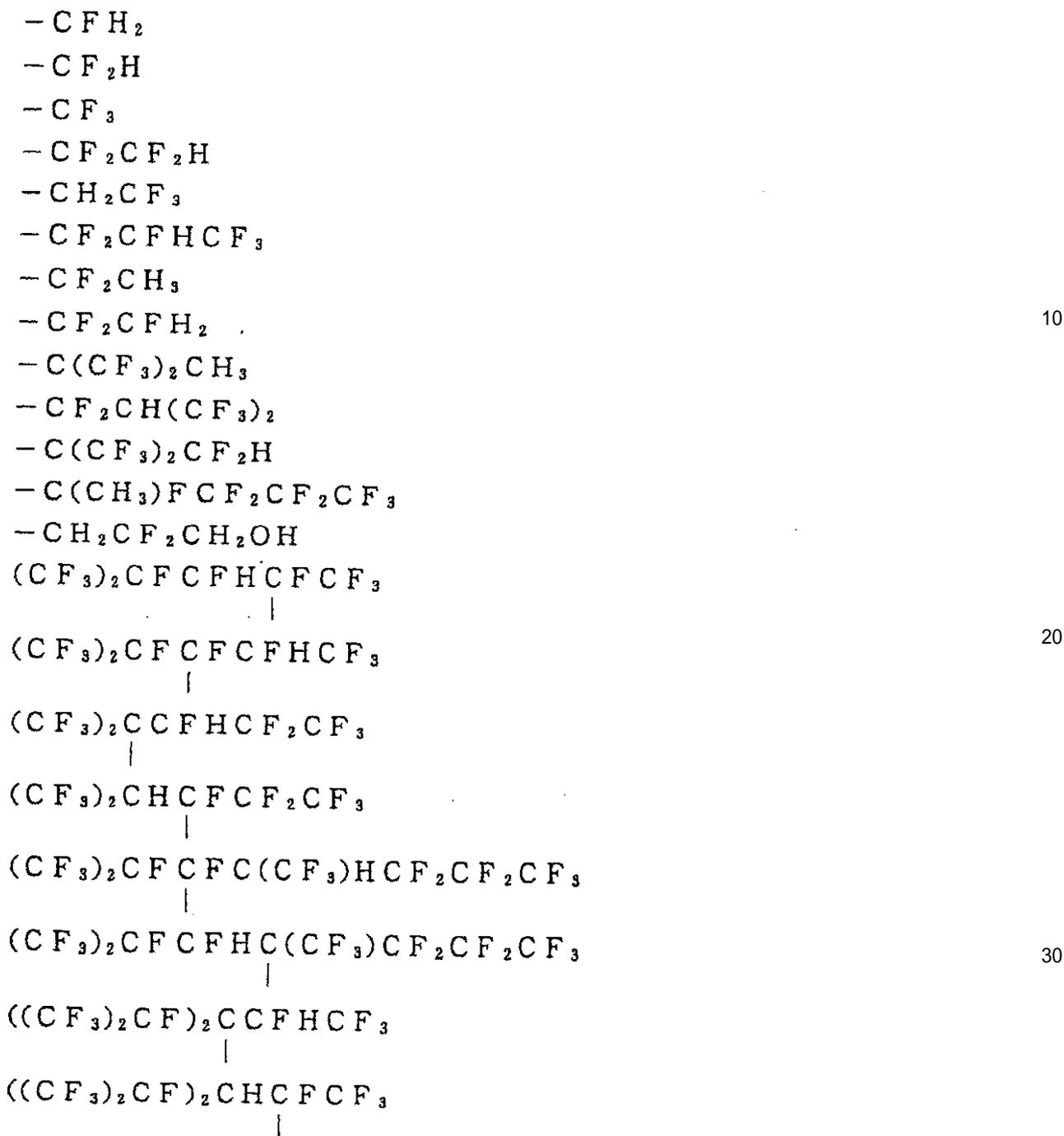
10

20

30

40

50



10

20

30

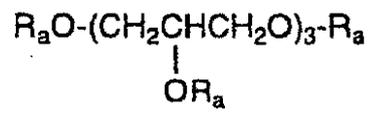
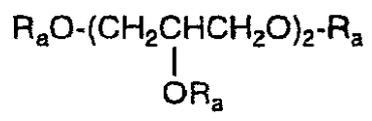
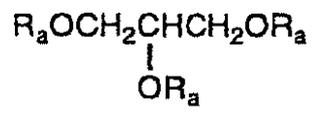
$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOR}^{11}$ (R^{11} は炭素数1~10の脂肪族基である。)

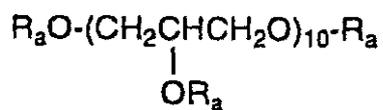
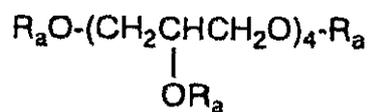
R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{2b} 、 R^{2c} および R^{2d} は、炭素数1~20の脂肪族基である場合に、酸素原子を有してよい。炭素数1~20の脂肪族基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチルなどのアルキル基、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)等のヒドロキシアルキル基が挙げられる。繰り返し単位における R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{2b} および R^{2c} は各々同一であっても異なってもよい。

40

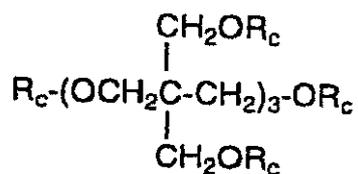
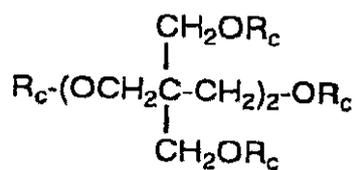
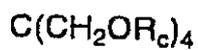
R^{1a} ~ R^{1d} 、 R^{2a} ~ R^{2d} 、 X および Y において、好ましい炭素数は、1~10、特に2~4である。

フッ素系オイル(I)は具体的には次のものが挙げられる。

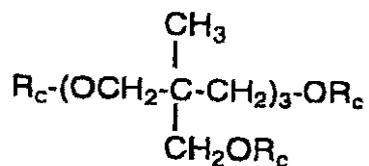
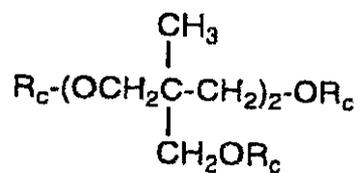




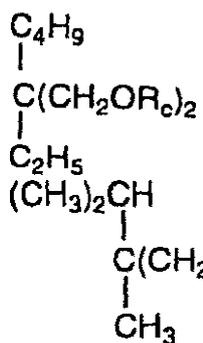
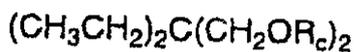
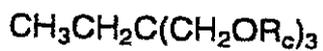
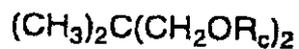
10



20



30



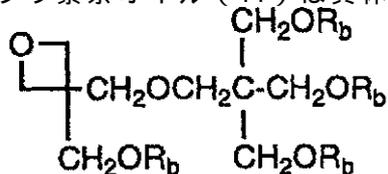
40

[式中、それぞれのRaおよびRcは、同一または異なって、
- CF₂CF₂H、

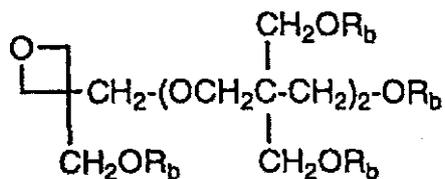
50

- $\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、
- CF_2CH_3 、
- CF_2CFH_2 、
- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$ 、
- $\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、
- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{H}$ 、
- $\text{C}(\text{CH}_3)\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である。]

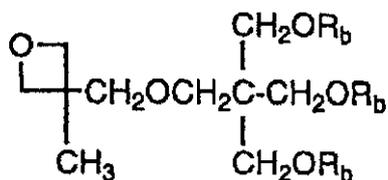
フッ素系オイル(II)は具体的には次のものが挙げられる。



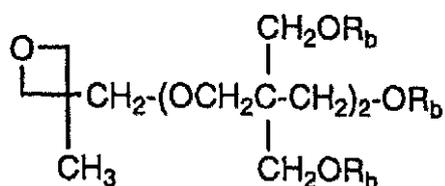
10



20



30



[式中、それぞれのR_bは

- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、
- $\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、
- CF_2CH_3 、
- CF_2CFH_2 、
- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$ 、
- $\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、
- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{H}$ 、
- $\text{C}(\text{CH}_3)\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ である。]

40

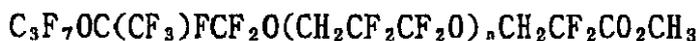
フッ素系オイル(III)は具体的には次のものが挙げられる。



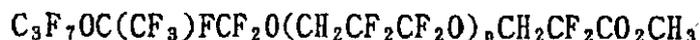
[nの平均値 = 10]



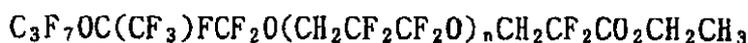
[nの平均値 = 20]



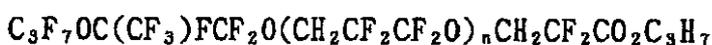
[nの平均値 = 30]



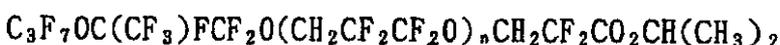
[nの平均値 = 50]



[nの平均値 = 10]



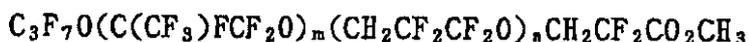
[nの平均値 = 10]



[nの平均値 = 10]



[nの平均値 = 10、mの平均値 = 2]



[nの平均値 = 10、mの平均値 = 3]

フッ素系オイル (I) は様々な方法で合成することができる。例えば原料となるアルコール化合物とフルオロオレフィンとを反応させることによって、フッ素系オイル (I) を合成することができる。原料となるアルコール化合物としては、種々挙げられるが、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、一般的にヒンダードアルコール、ヒンダードアルコールオリゴマーと呼ばれている化合物が挙げられるが本発明を限定するものではない。原料アルコールとフルオロオレフィンとの反応には溶媒を用いるのがよい。溶媒については、非プロトン性極性溶媒を用いることができ、溶媒の具体例としてはDMF (ジメチルホルムアミド)、DMSO (ジメチルスルホキシド)、NMP (N-メチルピロリドン)、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、アセトンなどがある。また反応溶液には水を加えてもよい。反応触媒、あるいはHFが副生する場合その捕捉剤として、塩基性触媒を用いてもよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、K₂CO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などがある。

反応温度は -10 ~ 200、好ましくは 0 ~ 150、特に好ましくは 10 ~ 120 がよく、反応圧力は特に限定されないが好ましくは 0 ~ 20kg/cm²G (ゲージ圧)、特に好ましくは 0 ~ 10kg/cm²Gで反応を行うことができる。反応時間は 0.5 ~ 100時間、好ましくは 2 ~ 50時間とするのがよい。

フッ素系オイル (II) は様々な方法で合成することができる。例えば原料となるアルコール化合物とフルオロオレフィンとを反応させることによってフッ素系オイル (II) を合成す

10

20

30

40

50

ることができる。原料となるアルコール化合物としては、種々挙げられるが、一般的にヒンダードアルコール、ヒンダードアルコールオリゴマーと呼ばれている化合物が挙げられるが、本発明を限定するものではない。原料アルコールとフルオロオレフィンとの反応には溶媒を用いるのがよい。溶媒については、非プロトン性極性溶媒を用いることができ、溶媒の具体例としてはDMF、DMSO、NMP、スルホラン、ジグライム、トリグライム、エーテル、THF、クロロホルム、ジクロロメタンなどがある。また反応溶液には水を加えてもよい。反応触媒、あるいはHFが副生する場合その捕捉剤として、塩基性触媒を用いてもよい。塩基性触媒の具体例としては、KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ などの無機塩基、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基などがある。

反応温度は - 10 ~ 200 、好ましくは 0 ~ 150 、特に好ましくは 10 ~ 120 がよく、反応圧力は特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 20kg/cm²G、特に好ましくは 0 ~ 10kg/cm²Gで反応を行うことができる。反応時間は0.5 ~ 100時間、好ましくは 2 ~ 50時間とするのがよい。

フッ素系オイル(III)は様々な方法で合成することができる。例えば触媒存在下、ペンタフルオロプロピオニルフルオリド、ヘキサフルオロプロピレンオキシドオリゴマー酸フルオリドとテトラフルオロオキセタンを反応させ、さらにアルコール化合物と反応、あるいは還元、あるいはフッ素化を行うことによって、フッ素系オイル(III)を合成することができる。また、反応に予めハロゲン化アルカリ金属開始剤もしくは、アルカリ金属フッ化物とアシルフルオリドの共存開始剤を用いてテトラフルオロオキセタンを開環重合せしめた系にヘキサフルオロプロピレンオキシドを仕込み、得られた化合物をアルコール化合物と反応、あるいは還元、あるいはフッ素化を行うことによって、フッ素系オイル(III)を合成することができる。溶媒については、非プロトン性極性溶媒を用いることができ、溶媒の具体例としてはDMF、DMSO、NMP、スルホラン、アセトニトリル、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、クラウンエーテルなどがある。反応触媒はKF、CsF、KI、KBr等が好ましい。使用するアルコール化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールが挙げられるが本発明を限定するものではない。

これらのフッ素系オイルは単独で化粧品に配合するだけでなく、2種類以上のものやパーフルオロポリエーテルと混合して用いてもよい。本発明のフッ素系オイルは、ファンデーション、おしろい、チークカラー、アイカラーなどの仕上化粧品、化粧水、乳液、クリームなどの基礎化粧品、リンス、トリートメントなどのヘアケア、口紅オーバーコート、UVケア化粧品などに、使用できる。化粧料において、フッ素系オイルは0.01 ~ 100重量%の配合量で使用できる。フッ素系オイルを使用した化粧品は通常の方法に従って製造される。

本発明の化粧料は、

(a) フッ素系オイル(I)、(II)および(III)からなる群から選択された少なくとも一種を 1 ~ 30重量%と

(b) フッ素化合物処理粉体を 5 ~ 95重量%

含有する場合に特に有効である。

化粧料の残部は、化粧料とするのに必要な他の成分である。化粧料は、他の成分として、例えば、非フッ素系オイル、フッ素化合物処理粉体以外の粉体、シリコーン、炭化水素系オイル、防腐剤または香料などを含有する。

フッ素系オイルの含有量は、2 ~ 20重量%、より好ましくは 5 ~ 15重量%であることが好ましい。

フッ素化合物処理粉体の含有量は、5 ~ 20重量%、または70 ~ 95重量%であることが好ましい。

本発明において使用するフッ素化合物処理粉体は、粉体を例えばポリフルオロアルキルリン酸(またはその塩)、フルオロアルキルジ(オキシエチル)アミンリン酸エステル、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基を有する重合体などのフッ素化合物で処理して得られる。

ポリフルオロアルキルリン酸(またはその塩)は、米国特許第3632744号に記載されてい

10

20

30

40

50

るものであってよく、例えば、式：



[式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム、mおよびnは1～20の整数、yの平均値は1.0～2.5である。]

で示される化合物であってよい。

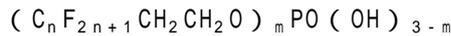
フルオロアルキルジ(オキシエチル)アミンリン酸エステルは、特開昭62-250074号公報に記載されているものであってよく、例えば、式：



[式中、nは1～20の整数、qは1または2である。]

で示される化合物であってよい。

フルオロアルキルリン酸エステルは、特開平5-124932号公報に記載されているものであってよく、例えば、式：



[式中、mは1～3の整数、nは4～20整数である。]

で示される化合物であってよい。

パーフルオロアルキル基を有する重合体は、特開昭55-167209号公報に記載されているものであってよく、パーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの単独重合体、またはパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートと二重結合を有する単量体(例えば、アクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトンなど)との共重合体であってよい。

被処理粉体としては、例えば、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末；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などが挙げられる。

下記の化粧品において、オイルは、フッ素系オイルのみからなってよく、あるいはフッ素系オイルと非フッ素系オイルとの混合物であってよい。

非フッ素系オイルの例は、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；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、シリコーン油等の流動油である。

化粧品がパウダーファンデーション、おしろい、チークカラーまたはアイカラーである場合に、パウダーファンデーション、おしろい、チークカラーおよびアイカラーは、

オイル 1～30重量%、

フッ素化合物処理粉体 5～95重量%、

シリコーン処理粉体および/または未処理粉体 5～95重量%、

防腐剤 1重量%以下、

香料 1重量%以下

からなってよい。

化粧品がリキッドファンデーションである場合に、リキッドファンデーションは、

オイル 1～10重量%、

フッ素化合物処理粉体 5～30重量%、

シリコーン処理粉体および/または未処理粉体 5～30重量%、

水溶性高分子 1重量%以下、

水80重量%以下、

防腐剤 1重量%以下、

香料 1重量%以下

からなってよい。

10

20

30

40

50

化粧料が、化粧水である場合に、化粧水は、
 オイル0.01～10重量%、
 有機溶媒（例えば、アルコール）10重量%以下、
 乳化剤5重量%以下、
 防腐剤1重量%以下、
 香料1重量%以下、
 水99重量%以下
 からなってよい。アルコールは、一価アルコール、二価アルコールおよび三価アルコール
 であってよい。

化粧料が乳液である場合に、乳液は、
 オイル0.01～20重量%、
 乳化剤5重量%以下、
 防腐剤1重量%以下、
 香料1重量%以下
 水95重量%以下
 からなってよい。

化粧料がクリームである場合に、クリームは、
 オイル0.01～95重量%、
 乳化剤10重量%以下、
 防腐剤1重量%以下、
 香料1重量%以下、
 水80重量%以下
 からなってよい。

化粧料がリンスである場合に、リンスは、
 オイル0.01～10重量%、
 カチオン性界面活性剤10重量%以下、
 乳化剤5重量%以下、
 防腐剤1重量%以下、
 香料1重量%以下、
 水95重量%以下
 からなってよい。

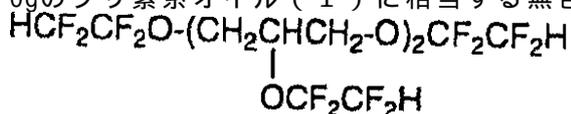
化粧料が口紅オーバーコートである場合に、
 オイル80～100重量%、
 シリカ粉末および/またはアルミナ粉末20重量%以下
 からなってよい。

発明の好ましい態様

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。

製造例1 [オイルa (フッ素系オイル(I)に相当)の製造]

500mlのSUS製オートクレーブにジグリセリン(55.4g)、ジメチルスルホキシド(300ml) およびKOH(10g)を仕込み、室温で攪拌しながら液相部にテトラフルオロエチレン(TFE)を圧力4kg/cm²・Gとなるように仕込んだ。10時間攪拌(反応温度80)の後、未反応のTFEをパージシクロロホルムを100ml加えた後、5% HCl水溶液および10% NaHCO₃水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して濾過し濾液中の溶媒を減圧下に留去して138.0gのフッ素系オイル(I)に相当する無色油状物a:



が得られた。

製造例2 [オイルb (フッ素系オイル(I)に相当)の製造]

10

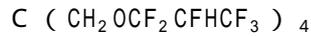
20

30

40

50

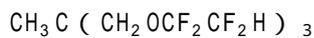
500mlのSUS製オートクレーブにペンタエリスリトール（30g）、NaOH（0.9g）およびジメチルスルホキシド（200ml）を入れ窒素置換を行い減圧にしたところへ、ヘキサフルオロプロパン（132g）を仕込んだ。ヘキサフルオロプロパンが消費される毎にさらに導入し反応温度が上昇するままに反応した（反応温度：80℃）。反応終了（反応時間：12時間）後、HCFC-141bにて抽出し、水、1N-HCl水溶液、および飽和食塩水にて洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥、濾過し、濾液中の溶媒を減圧下に留去して150gのフッ素系オイル（I）に相当する無色油状物b:



が得られた。

製造例3 [オイルc（フッ素系オイル（I）に相当）の製造]

500mlのSUS製オートクレーブにトリメチロールエタン（30g）、KOH（49.3g）およびジメチルスルホキシド（150ml）を入れ窒素置換を行い減圧にしたところへ、テトラフルオロエチレン（TFE）（75g）を仕込んだ。TFEが消費される毎にさらに導入し反応温度が上昇するままに反応した（反応温度：80℃）。反応終了（反応時間：8時間）後、HCFC-141bにて抽出し、水、1N-HCl水溶液、および飽和食塩水にて洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥、濾過し、濾液中の溶媒を減圧下に留去して100gのフッ素系オイル（I）に相当する無色油状物c:

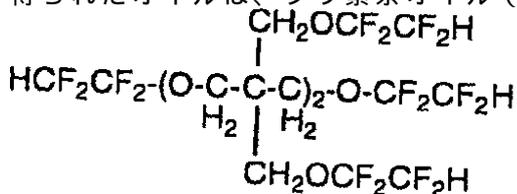


が得られた。

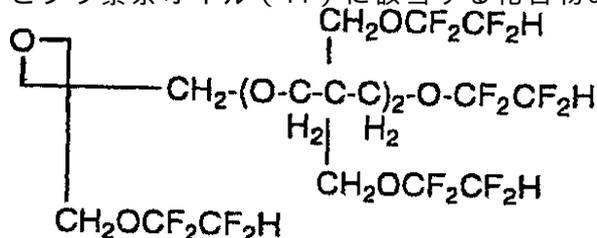
製造例4 [オイルd（フッ素系オイル（I）に相当）とオイルe（フッ素系オイル（II）に相当）の混合物の製造]

1Lオートクレーブにジペンタエリスリトール（150g）、KOH（39g）、ジメチルスルホキシド（450ml）を入れ窒素置換を行い減圧にしたところへ、テトラフルオロエチレン（TFE）（437g）を仕込んだ。TFEが消費される毎にさらに導入し80℃にて12時間反応した。反応終了後、HCFC-141bにて抽出し、水、1NHCl水溶液、飽和食塩水にて洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥、濾過した後50℃にて減圧濃縮し無色オイル状化合物（435g）を得た。

得られたオイルは、フッ素系オイル（I）に該当する化合物d:



とフッ素系オイル（II）に該当する化合物e:



を含有し化合物d/eの重量比は67/33であった。

製造例5 [オイルf（フッ素系オイル（III）に相当）の製造]

1Lのフラスコ中に、事前に脱水したジグリム（500ml）と、乾燥したCsF（15.2g）を入れて攪拌しておく。そこへ、 $C_3F_7OC(CF_3)FCOF$ （6FOダイマー）（33.2g）を加えて均一になるまで攪拌し、テトラフルオロオキセタン（130g）を少量ずつ滴下して反応させた。20時間にわたる滴下の終了後、2時間攪拌した（反応温度20℃）後、反応液をガスクロ分析したところ、テトラフルオロオキセタンのピークが消失した。得られた反応液にメタノール（50g）を加えたのち、減圧蒸留にてジグリムを除いたところ、フッ素系オイル（II）に該当する無色オイル状化合物f（151g）が得られた。

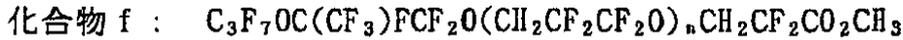
10

20

30

40

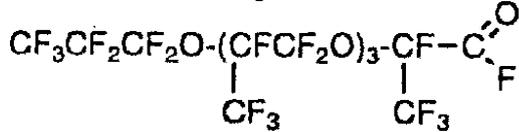
50



[nの平均値 = 10]

比較製造例 1 [疎油性のないフッ素系オイル (6FO) 3PPG]

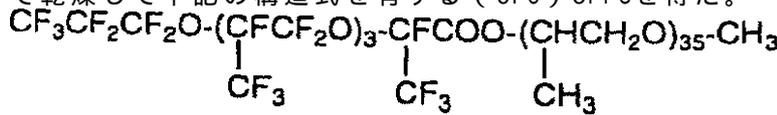
300mlナスフラスコにポリプロピレングリコール (分子量2,000) 67.8g、ピリジン4.7g、ジクロロメタン53gを仕込み、滴下ロートで



10

[以下、(6FO)3という]

を滴下した。室温で2時間攪拌後、0.1N塩酸水溶液と精製水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して下記の構造式を有する(6FO)3PPGを得た。



製造例 6 (フッ素化合物処理粉体の製造)

市販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 [商品名ユニダインTG-101 (固形分15%)、ダイキン工業製] 133.3gを水2000gで希釈した分散液と混合粉体 [酸化チタン、黄酸化鉄、ベンガラ、黒酸化鉄、タルク、セリサイトを15.3/3.3/1.0/1.0/38.0/41.6の重量比で混合したもの] 400gをジューサーミキサーで3分間混合した。希塩酸を添加して、pHを3以下に調製した後、吸引濾過した。60℃で24時間加熱乾燥し、スピードカッターで30秒間粉砕して、フッ素化合物処理粉体とした。

20

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 (疎油性の評価)

製造例 1 ~ 5 (実施例 1 ~ 5) と比較製造例 1 (比較例 1) のフッ素系オイルの疎油性を評価した。疎油性はフッ素系オイル50mgを流動パラフィン5g中に添加して振り混ぜて10分間放置し、フッ素系オイルの状態を観察することにより、フッ素系オイルの疎油性を評価した。

- : 疎油性あり (フッ素系オイルが完全に沈降する)
- : 疎油性少しあり (フッ素系オイルが分散する)
- × : 疎油性なし (フッ素系オイルが溶解する)

30

評価結果を表 1 に示す。

表 1. 疎油性

実施例	製造例	種類	疎油性
実施例 1	製造例 1	オイル a	○
実施例 2	製造例 2	オイル b	○
実施例 3	製造例 3	オイル c	○
実施例 4	製造例 4	オイル d + オイル e	○
実施例 5	製造例 5	オイル f	○
比較例 1	比較製造例 1	疎油性のないフッ素系オイル ((6FO)3PPG)	×

40

実施例 6 ~ 10 および比較例 2 (フッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害しない性質の評価)

製造例 1 - 5 (実施例 6 - 10) と比較製造例 1 (比較例 2) のフッ素系オイル100gと製造例 6 のフッ素化合物処理粉体900gをヘンシェルミキサーで混合したものについて撥油性試験を行った。

撥油性試験 : 濾紙の上に粉体を均一に塗布し、表 2 に示す表面張力の異なる 8 種類の油を滴下する。×にならない点数 (滴下後 1 分後に、完全にしみこまない油の点数) を撥油性

50

とする。

判定基準

：完全にはじく。

x：滴下後、1分後に完全にしみこむ。

表2. 撥油性試験で用いる油

点数	種類	γ (mN/m) (25℃)
1	流動パラフィン	31.2
2	HD/流動パラフィン	29.6
3	ヘキサデカン(HD)	27.3
4	テトラデカン	26.7
5	ドデカン	25.0
6	デカン	23.5
7	オクタン	21.8
8	ヘプタン	20.0

10

評価結果を表3に示す。

表3. フッ素化合物処理粉体の撥油性を阻害しない性質

実施例	製造例	名称	撥油性
実施例6	製造例1	オイルa	5
実施例7	製造例2	オイルb	5
実施例8	製造例3	オイルc	5
実施例9	製造例4	オイルd+オイルe	5
実施例10	製造例5	オイルf	5
比較例2	比較製造例1	疎油性のないフッ素系オイル ((6FO)3PPG)	1
		フッ素化合物処理粉体のみ	5

20

30

実施例11~15および比較例3~5 (皮膚への親和性の評価)

製造例1~5 (実施例11~15) と比較製造例1 (比較例3) のフッ素系オイル、および、市販のパーフルオロポリエーテルであるFomblin HC-04 (モンテフルオス社製) (比較例4)、デムナムS-20 (ダイキン工業株式会社製) (比較例5) の皮膚への親和性を評価した。フッ素系オイルを直接肌に塗布し、比較例4のパーフルオロポリエーテルと比較して、皮膚へのなじみを以下の基準で評価した。

皮膚が非常に良い場合：

良い場合：

同等：

やや劣る場合：x

非常に劣る場合：xx

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。評価結果を表4に示す。

40

表 4. 皮膚との親和性

実施例	製造例	名称	親和性
実施例 1 1	製造例 1	オイル a	○ ○
実施例 1 2	製造例 2	オイル b	○ ○
実施例 1 3	製造例 3	オイル c	○ ○
実施例 1 4	製造例 4	オイル d + オイル e	○ ○
実施例 1 5	製造例 5	オイル f	○ ○
比較例 3	比較製造例 1	疎油性のないフッ素系オイル ((6FO)3PPG)	○ ○
比較例 4		Fomblin HC-04	△
比較例 5		デムナム S - 2 0	△

10

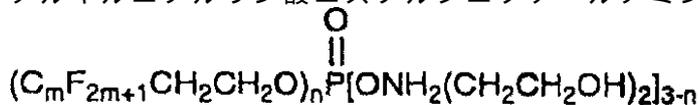
実施例 16 ~ 20 ならびに比較例 6 および 7 (パウダーファンデーション)
表 5. パウダーファンデーション

原料名	重量%
(1) フッ素化合物処理酸化チタン	1 0
(2) フッ素化合物処理黄酸化鉄	2. 3
(3) フッ素化合物処理ベンガラ	0. 6 5
(4) フッ素化合物処理黒酸化鉄	0. 3 5
(5) フッ素化合物処理セリサイト	2 0
(6) フッ素化合物処理タルク	5 6. 6
(7) 防腐剤	0. 1
(8) フッ素系オイル	1 0

20

表 5 において、成分 (1) ~ (6) のフッ素化合物処理粉体は、5 重量% 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：

30



(m の平均値 = 3.5、 n の平均値 = 1.7)

で処理されたものである。

成分 (1) ~ (7) をアトマイザーで混合粉碎し、これをヘンシェルミキサーに移して、成分 (8) 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、パウダーファンデーションとした。

表 5 に示す組成のパウダーファンデーションにて、成分 (8) がそれぞれ製造例 1 - 5 のフッ素系オイルのときを実施例 16 - 20 とし、成分 (8) をジメチルポリシロキサン (100s c) に置き換えたときを比較例 6、パーフルオロポリエーテル (デムナム S - 20) に置き換えたときを比較例 7 とする。実施例 16 - 20、比較例 7 (デムナム S - 20) はプレス成型可能であったが、比較例 6 [ジメチルポリシロキサン (100sc)] は成型できなかった。また、実施例 16 - 20 は比較例 7 (デムナム S - 20) よりもファンデーションの皮膚への密着性が良好であった。

40

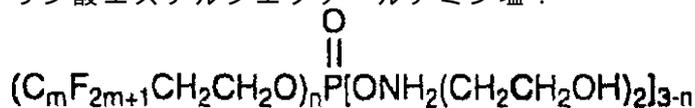
実施例 21 ~ 25 および比較例 8 (アイカラー)

表6. アイカラー

原料名	重量%
(1) フッ素化合物処理雲母チタン	5
(2) フッ素化合物処理セリサイト	29.8
(3) フッ素化合物処理マイカ	25
(4) フッ素化合物処理着色顔料	25
(5) フッ素系オイル	15
(6) 防腐剤	0.1
(7) 香料	0.1

10

成分(1)～(4)のフッ素化合物処理粉体は、5重量%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：



(mの平均値=3.5、nの平均値=1.7)

で処理されたものである。

成分(1)～(4)をアトマイザーで混合粉碎し、これをヘンシェルミキサーに移して、成分(5)～(7)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、パウダーファンデーションとした。

20

表6に示す組成のアイカラーにて、成分(5)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例21-25とし、成分(5)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20)に置き換えたときを比較例8とする。実施例21-25は比較例8よりもアイカラーの皮膚への密着性が良好であった。

実施例26～30および比較例9(リキッドファンデーション)

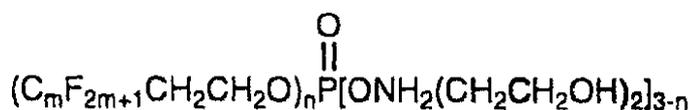
表7. リキッドファンデーション

原料名	重量%
(1) フッ素化合物処理酸化チタン	2.2
(2) フッ素化合物処理酸化鉄(赤、黒、黄)	0.7
(3) フッ素化合物処理セリサイト	5
(4) フッ素化合物処理タルク	12.1
(5) 防腐剤	0.1
(6) スクワラン	2
(7) フッ素系オイル	10
(8) ソルビタンモノオレート	1
(9) 蔗糖脂肪酸エステル(HLB16)	2
(10) カルボキシビニルポリマー(1%水溶液)	40
(11) グリセリン	7
(12) 香料	0.1
(13) 精製水	17.8

30

40

成分(1)～(4)のフッ素化合物処理粉体は、5重量%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：



(mの平均値 = 3.5、nの平均値 = 1.7)

で処理されたものである。

成分(1)～(4)を混合粉碎した。これに、成分(5)～(13)を均一混合したものを均一に乳化して、目的のリキッドファンデーションを得た。

表7に示す組成のリキッドファンデーションにて、成分(7)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例26-30とし、成分(7)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20)に置き換えたときを比較例9とする。実施例26-30は比較例9よりもファンデーションの皮膚への密着性が良好であった。

実施例31～35および比較例10(口紅オーバーコート)

表8. 口紅オーバーコート

原料名	重量%
(1) フッ素系オイル	98
(2) シリカ	2

成分(1)および(2)を均一に混合し、口紅オーバーコートを得た。

表8に示す組成の口紅オーバーコートにて、成分(1)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例31-35とし、成分(1)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20(ダイキン工業株式会社製))に置き換えたときを比較例10とする。実施例31-35は比較例10よりも口紅オーバーコートの皮膚への密着性が良好であった。

実施例36～40および比較例11(クリーム)

表9. クリーム

原料名	重量%
(1) N-ステアロイル-L-グルタミン酸ナトリウム	0.4
(2) セチルアルコール	3
(3) ワセリン	3
(4) ステアリン酸モノグリセライド	3
(5) ラノリン	3
(6) フッ素系オイル	10
(7) ソルビタンセスキオレート	0.5
(8) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー(ブルニックF-68)	3
(9) 香料	0.1
(10) 1,3-ブチレングリコール	8
(11) 防腐剤	0.1
(12) グリセリン	10
(13) 精製水	残部

成分(1)～(9)を加熱溶解したものに、加熱溶解した成分(10)～(13)を加え、均一に乳化し、冷却して目的のクリームを得た。

表9に示す組成のクリームにて、成分(6)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例36-40とし、成分(6)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20(ダイキン工業株式会社製))に置き換えたときを比較例11とする。実施例36-40は比較例11よりもクリームの皮膚への浸透性が良好であった。

実施例41～45および比較例12(化粧水)

10

20

30

40

50

表10. 化粧水

原料名	重量%	
(1) ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート	0.4	
(2) 香料	3	
(3) エタノール	3	
(4) 1,3-ブチレングリコール	3	
(5) グリセリン	3	
(6) 防腐剤	10	10
(7) フッ素系オイル	0.5	
(8) 精製水	残部	

成分(1)~(3)、(7)を混合溶解した。これを成分(4)、(5)、(6)および(8)を混合溶解したものに加え、均一に混合して目的の化粧水を得た。

表10の組成の化粧水にて、成分(7)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例41-45とし、成分(7)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20(ダイキン工業株式会社製))に置き換えたときを比較例12とする。実施例41-45は比較例11よりも化粧水の皮膚への浸透性が良好であった。

実施例46~50および比較例13(ヘアリンス) 20

表11. ヘアリンス

原料名	重量%	
(1) 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3	
(2) セチルアルコール	2	
(3) フッ素系オイル	2	
(4) 防腐剤	0.1	
(5) グリセリン	5	
(6) 香料	適量	30
(7) 色素	適量	
(8) ポリオキシエチレン(10)ソルビタンモノラウレート	2	
(9) 精製水	残部	

成分(1)~(9)を80にて混合溶解し、室温まで放冷してヘアリンスを得た。

上記のヘアリンスにて、成分(3)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例46-50とし、成分(3)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20)に置き換えたときを比較例13とする。実施例46-50は比較例13よりもヘアリンスの髪への浸透性が良好であった。

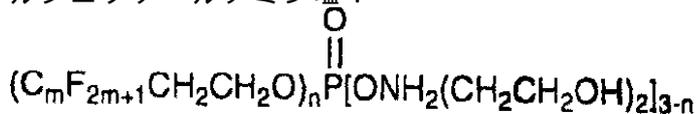
実施例51~55および比較例14(サンスクリーン乳液) 40

表 12. サンスクリーン乳液

原料名	重量%
(1) オクタメチルシクロテトラシロキサン	3.5
(2) フッ素系オイル	5
(3) ジメチルポリシロキサン-ポリメチルメタクリレート共重合体	3
(4) グリセリン	2
(5) エタノール	5
(6) フッ素化合物処理酸化亜鉛	5
(7) メトキシ桂皮酸オクチル	2
(8) 香料	微量
(9) 水	残部

10

成分(6)のフッ素化合物処理粉体は、7%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：



(mの平均値 = 3.5、nの平均値 = 1.7)

20

で処理されたものである。

成分(1)～(3)を室温にて混合溶解し、成分(6)を添加しディスパーで分散させる。水相を攪拌しながら添加して乳化し、目的のサンスクリーン乳液を得た。

上記のサンスクリーン乳液にて、成分(2)がそれぞれ製造例1-5のフッ素系オイルのときを実施例51-55とし、成分(2)をパーフルオロポリエーテル(デムナムS-20(ダイキン工業株式会社製))に置き換えたときを比較例14とする。実施例51-55は比較例14よりも、皮膚への密着性、耐水性が良好であった。

フロントページの続き

(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

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特開平04-210617(JP,A)
特開平06-192217(JP,A)
特開平01-180811(JP,A)
特開平01-180810(JP,A)
特開平08-299782(JP,A)
特開平05-331019(JP,A)
特開平08-151587(JP,A)
国際公開第95/034613(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A61K 7/00 - 7/50

CA(STN)

REGISTRY(STN)