

(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
2014年7月3日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104256 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/34 (2006.01) A61K 8/89 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/085005
- (22) 国際出願日: 2013年12月26日(26.12.2013)
- (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 2012-289017 2012年12月28日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 誠基(TAMURA Seiki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 澤山 さゆり(SAWAYAMA Sayuri); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 堀 誠司(HORI Seiji); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR HIGH-PURITY GLYCEROL DERIVATIVE-MODIFIED SILICONE

(54) 発明の名称: 高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a high-purity high-purity glycerol derivative-modified silicone in a liquid state, the method comprising: a step in which an organic wax is added to a mixture containing a glycerol derivative-modified silicone and impurities, said organic wax having an affinity to said impurities and a higher melting point than the glycerol derivative-modified silicone, and then mixed by heating and melting, after which the impurities are taken into the organic wax; a step in which the organic wax is cooled to obtain solidified organic wax; and a step in which the glycerol derivative-modified silicone and the solidified organic wax undergo solid-liquid separation. Thus, the present invention enables the provision of a method useful for stably manufacturing a high-purity glycerol derivative-modified silicone on a commercial scale.

(57) 要約: 本発明は、液状の高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法であって、グリセリン誘導体変性シリコーン及び不純物を含有する混合物に、該不純物と親和性を有し、且つ、前記グリセリン誘導体変性シリコーンよりも高融点である有機ワックスを添加し、加熱溶融混合して、溶融した該有機ワックス内に該不純物を取り込む工程、前記有機ワックスを冷却して有機ワックスの固化物を得る工程、前記グリセリン誘導体変性シリコーン及び前記有機ワックスの固化物を固液分離する工程を含む製造方法に関する。本発明により、高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンを安定的に商業的規模で製造するための有用な方法を提供することができる。



WO 2014/104256 A1

明 細 書

発明の名称：高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造法 技術分野

[0001] 本願は、2012年12月28日に日本国に出願された特願2012-289017に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

[0002] 本発明は、高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法に関する。更に、本発明は、前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの、外用剤、化粧料、各種工業用材料への使用に関する。

背景技術

[0003] グリセリン誘導体で変性されたシリコーンとしては、特許文献1～9に開示された化合物が知られており、これらの反応スキームについても公知である。一般的には、シリコーン骨格に対するグリセリン誘導体の導入反応が化学当量（モル当量）で進行するケースは殆ど無いため、通常はグリセリン誘導体を過剰に仕込むことにより導入反応を完結させる。したがって、反応系には生成物であるグリセリン誘導体変性シリコーン共重合体の他に、未反応の変性剤（グリセリン誘導体）が残存する。グリセリン誘導体は沸点が高い場合が多く、ポリグリセリンにいたっては高分子化合物でもあることから、ストリッピングによる精製は有効でない。このため、商業的な規模で高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンを得ることは困難であった。これは、過度に高温でのストリッピングは、生成物の変質、望まない副反応等をもたらすことに加え、高沸点の不純物を更に高温下でストリッピングする手法が、実際の製造工程において非効率的であることにも起因する。

[0004] 残余の有機変性剤を含有する有機変性シリコーンを高純度化するための別の手法としては、不純物と主成分の溶解性の差を利用した抽出（又は析出・再沈殿）分離法が挙げられる。例えば、有機変性剤が親水性の化合物である場合、抽出分離法では、まず親水性の溶媒で不純物の大部分を抽出除去する（或いは、逆に親油性の溶媒で主成分を抽出する）。しかし、通常は抽出工程で

の相分離に時間がかかるうえ、きれいな分離にはならない。これは廃棄物の増大と収率及び生産性の低下をもたらす。また、グリセリン誘導体変性シリコーンの場合、系全体が乳化状態となり分離が不可能といったケースも多く、汎用性に乏しい。

[0005] 一方、析出・再沈殿法は、残余の有機変性剤を含有する有機変性シリコーンを、不純物と主成分の双方に溶解性を備えた有機溶媒に溶解しておき、ここに例えば水を徐添して、主成分を析出分離させる手法である。特許文献10は、析出・再沈殿法により得られた高純度のポリプロピレングリコール変性オルガノシロキサン重合体を開示している。しかし、この方法は、再沈殿処理一回当たり、有機溶媒及び水を合計で有機変性シリコーンの10倍量も用いており、しかもこれを3回繰り返すことにより不純物の無い高純度の有機変性シリコーンを得るものである。したがって、反応回数当たりの生産性の低さ、多量の廃液処理の問題等を考慮すると、商業的規模での大量生産への適用は困難である。また、有機変性剤がポリエチレングリコール誘導体又はグリセリン誘導体の場合には、対応する有機変性シリコーンの親水性と界面活性が高まるため、この方法では分離精製が難しくなる場合が多い。

[0006] 特許文献11は、透析チューブによる膜分離法により得られた、未反応原料を含まない、糖残基を有するオルガノシロキサン誘導体を開示している。しかし、10gの高純度有機変性シリコーンを得るのに3日間もの透析時間を要しており、効率面からは商業的規模での大量生産に相応しいとは云えない。また、特許文献11では、当該オルガノポリシロキサン誘導体の精製がカラムクロマトグラフィーによっても可能であると述べられている。特許文献4は、シリカゲルカラムにより精製されたグリセリルエーテル変性シリコーンを開示している。しかし、カラムクロマトグラフィーは高純度の有機変性シリコーンを得るために大量の溶媒を流通させる必要があり、装置設計や廃溶媒の回収、分取した溶液からの溶媒除去や生産性の低さ等、商業的規模での生産には課題が多い。

[0007] グリセリン誘導体等の残余の有機変性剤を含有する有機変性シリコーンを高

純度化するための他の手法としては、精密ろ過や吸着剤処理を繰り返すことにより、濁りや相分離の原因でもある残存有機変性剤の量を低減させ、製品の透明性を改善しようとする試みが挙げられる。しかし、当該残存有機変性剤は、主成分である有機変性シリコンが液状を呈する温度領域で通常は液状であるため、濾過助剤やカートリッジフィルター等を利用した固液分離の手法が合理的でない上、実際にほとんど有効ではない。

[0008] 特許文献12は、ダイアフィルトレーション法を利用した限外濾過によるアルキルグリセリルポリシロキサン誘導体の精製方法を開示している。しかし、限外濾過は孔径が小さく短時間で膜が閉塞し易いため、有機変性剤を含有する有機変性シリコンをヘキサン等の揮発性溶媒で10倍等に希釈して実施する必要がある。したがって、濾液からの溶媒除去、低い生産性、作業者の安全性等に課題がある。

[0009] 特許文献7では、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基及びエポキシ基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有するシリコンに、酸性又は塩基性触媒の存在下、2,3-エポキシ-1-プロパノールを添加/グラフト重合させて得られる分岐ポリグリセロール変性シリコンの製法が提案されている。しかし、この方法ではグラフト重合中にシロキサン主鎖が切断されるうえ、共重合体として性質の異なる2種類以上の成分が生成しやすく、品質面、精製工程等の点でも課題が多く、商業的規模で安定して高純度のポリグリセリン変性シリコンを得るのは困難である。

[0010] この他、特許文献13は、親水性基からなる枝ポリマーを有する変性シリコン化合物の精製方法として、実施例5において、グリセリン変性ポリシロキサンの水素化処理及びそれに続く酸処理を開示している。しかし、この技術は、変性シリコン組成物の着臭原因である残存有機変性剤の不飽和基部分を、加水分解及び水素化処理によって安定化する無臭化の技術であって、高純度のグリセリン変性シリコンが得られる訳ではない。この技術では、余剰グリセリン誘導体は構造を変えて組成物中に残存し続けている。

[0011] 最近では、特許文献8において新規なオルガノポリシロキサン・グリセリン誘導体交互共重合体が提案されており、未反応原料による白濁等の問題がなく高分子量のポリグリセリン変性シリコンが得られるとされている。しかし、この化合物はその化学構造から分かるとおり親水基部分が主鎖に組み込まれている。このため、ポリエーテル変性シリコン等従来から汎用されている親水性シリコンとは性質が全く異なり、化粧品等繊細な処方に安定に配合するためには相当な技術が必要であり、利用分野が限られるといった問題がある。

[0012] 以上述べたとおり、これまで商業的規模で高純度のグリセリン誘導体変性シリコンを安定的に製造するための有用な方法は殆ど知られていなかった。更に、有機変性剤の種類によらず適用でき、商業的規模での生産にも無理なく対応可能である有機変性シリコン高純度化の手法も知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特公昭62-34039号公報
特許文献2：特開昭62-195389号公報（特許2583412号公報）
特許文献3：特公平06-089147号公報（特許1956013号公報）
特許文献4：特許2613124号公報（特開平4-188795号公報）
特許文献5：特許2844453号公報（特開平2-228958号公報）
特許文献6：特許3976226号公報（特開2002-179798号公報）
特許文献7：特許4485134号公報（特開2004-339244号公報）
特許文献8：特許5037782号公報（特開2005-042097号公報）
特許文献9：特許4357909号公報（特開2005-089494号公報）

特許文献10：特開昭63-202629号公報

特許文献11：特許第3172787号公報（特開平05-186596号公報）

特許文献12：特開平05-156019号公報

特許文献13：国際公開特許 WO2002/055588号公報

特許文献14：国際公開特許 WO2011/049248号公報

特許文献15：国際公開特許 WO2011/049247号公報

特許文献16：国際公開特許 WO2011/049246号公報

特許文献17：特開2012-046507号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、有機変性剤の種類によらず適用でき、商業的規模での生産にも無理なく対応可能である、グリセリン誘導体変性シリコンの高純度化の手法を提供することをその目的とする。

[0015] 特に、本発明は、有機変性剤であるグリセリン誘導体の沸点が高い場合又はグリセリン誘導体の分子量が大きい場合であっても、高純度の、グリセリン誘導体変性シリコンを、安定的に、商業的規模で製造するための方法を提供することを、その目的とする。

[0016] また、本発明は、そのような方法で製造された高純度グリセリン誘導体変性シリコンを、外用剤若しくは化粧品、又は、各種工業用材料に使用することをその目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の目的は、液状の高純度グリセリン誘導体変性シリコンの製造方法であって、

グリセリン誘導体変性シリコン及び不純物を含有する混合物に、該不純物と親和性を有し、且つ、前記グリセリン誘導体変性シリコンよりも高融点である有機ワックスを添加し、加熱溶融混合して、溶融した該有機ワックス

内に該不純物を取り込む工程、

前記有機ワックスを冷却して有機ワックスの固化物を得る工程

前記グリセリン誘導体変性シリコン及び前記有機ワックスの固化物を固液分離する工程

を含む製造方法によって達成される。

[0018] 前記不純物は前記グリセリン誘導体由来の不純物であるものであることが好ましい。

[0019] 前記グリセリン誘導体変性シリコンは少なくとも100℃で液体であることが好ましい。

[0020] 前記有機ワックスは45℃～150℃の融点を有することが好ましい。

[0021] 前記有機ワックスは900以上の平均分子量を有することが好ましい。

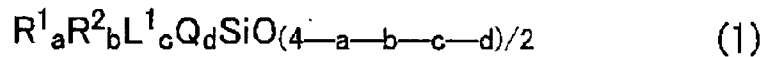
[0022] 前記有機ワックスは、(ポリ)オキシエチレン部位を有することが好ましい。

[0023] 前記有機ワックスは、(ポリ)オキシエチレン部位を含有するグリセリン誘導体であることが好ましい。

[0024] 前記グリセリン誘導体変性シリコンのケイ素原子は、Si-C結合又はSi-O-C結合を介してグリセリン誘導体基含有有機基と結合することができる。

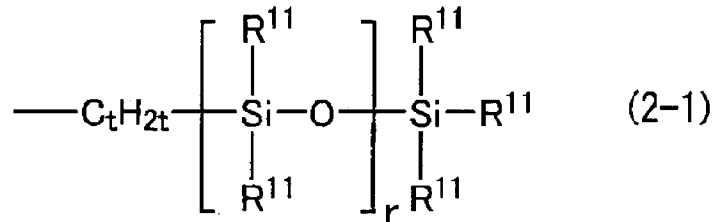
[0025] 前記グリセリン誘導体変性シリコンは、下記一般式(1)：

[化1]



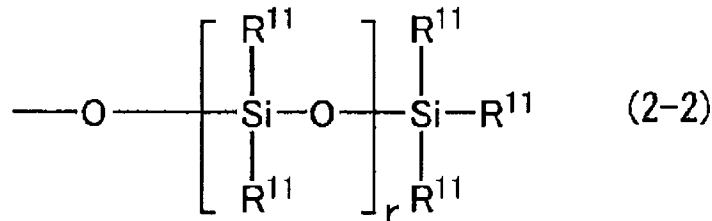
{式中、R¹は一価有機基(但し、R²、L及びQを除く)、水素原子又は水酸基を表し、R²は炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式(2-1)；

[化2]



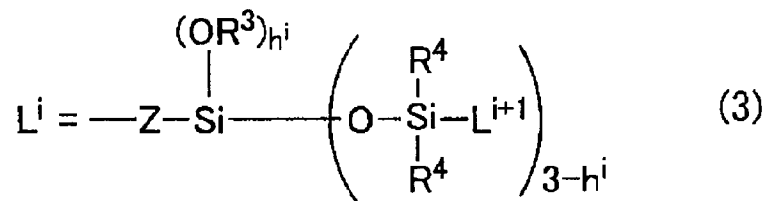
(式中、R¹¹はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、R¹¹のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。tは2～10の範囲の数であり、rは1～500の範囲の数である)若しくは下記一般式(2-2)；

[化3]



(式中、R¹¹及びrは上記のとおりである)で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、Lⁱはi=1のときの下記一般式(3)；

[化4]



(式中、R³はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、R⁴はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、Zは二価有機基を表し、iはLⁱで示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数がkのとき1～kの整数であり、階層数kは1～10の整数であり、Lⁱ⁺¹はiがk未満のときは該シリルアルキル基であり、i=kのときはR⁴であり、hⁱは0～3の範囲の数である)で表される、シ

ロキサシンドロン構造を有するシリルアルキル基を表し、Qはグリセリン誘導体基含有有機基を表し、

a、b、c及びdは、それぞれ、 1 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 5 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 5 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 5 、 $0.0001 \leq d \leq 1$ 、 5 の範囲にある数である}で表される、グリセリン誘導体変性シリコンであることができる。

[0026] 前記グリセリン誘導体変性シリコンは、

(A) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(B) 1分子中に1以上の反応性不飽和基を有するグリセリン誘導体基含有有機化合物、並びに

(C) (C1) 1分子中に平均で1より大きい数の反応性不飽和基を有する有機化合物、及び、(C2) 1分子中に1以上の反応性不飽和基及び1以上のエポキシ基を有する有機化合物からなる群から選択される1種類以上の有機化合物を反応させることにより得られる {但し、前記(C)成分がグリセリン誘導体基含有有機基を含有する場合には前記(B)成分の使用は任意である}、ケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部にSi-C結合を含む架橋構造を有する有機変性シリコンであることができる。

[0027] 前記グリセリン誘導体変性シリコンは、

(D) 分子鎖の両末端に反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン又はその誘導体、及び

(E) 分子中に前記(D)の分子鎖両末端に位置する反応性官能基と反応し得る2の反応性官能基を有する有機化合物を少なくとも反応させて得られる直鎖状のグリセリン誘導体基含有交互共重合体であることができる。

[0028] 本発明では、前記混合物が前記グリセリン誘導体変性シリコンの溶媒を更に含むことができる。

[0029] また、本発明では、前記グリセリン誘導体変性シリコン及び前記不純物を含有する混合物が、酸性水溶液によって処理されており、該酸性水溶液の処

理によって発生した臭気物質及び水が加熱又は減圧することにより取り除かれていることが好ましい。

[0030] そして、本発明の目的は、本発明の製造方法により得られた高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含む、外用剤若しくは化粧品、又は、工業用材料によっても達成される。

発明の効果

[0031] 本発明の高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法は、有機変性剤の種類によらず適用でき、商業的規模での生産にも無理なく対応可能である。

[0032] 特に、本発明は、蒸留による精製が困難な、有機変性剤（グリセリン誘導体）の沸点が高い場合又は有機変性剤（グリセリン誘導体）が高分子化合物である場合であっても、高純度の、グリセリン誘導体変性シリコーンを、安定的に、商業的規模で製造することができる。

[0033] また、前記混合物が前記グリセリン誘導体変性シリコーンの溶媒を含む場合には、高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの溶液を容易に製造することができ、当該溶液の製造は収率及び生産性に優れており、商業的規模の生産にも好適である。

[0034] 本発明の製造方法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、不純物、特に、有機変性剤に由来する不純物を取り除かれており、実質的に単一成分からなるため、製造後に相分離、未反応原料の沈降等が起こらない。したがって、化学的にも物理的にも安定である。

[0035] また、本発明により製造された高純度グリセリン誘導体変性シリコーン又はこれを含む溶液は、外用剤若しくは化粧品に好適に使用することができ、更に、各種工業用材料にも幅広く使用することができる。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明の第1の態様は、液状の高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法であって、

グリセリン誘導体変性シリコーン及び不純物を含有する混合物に、該不純物

と親和性を有し、且つ、前記グリセリン誘導体変性シリコーンよりも高融点である有機ワックスを添加し、加熱溶融混合して、溶融した該有機ワックス内に該不純物を取り込む工程、

前記有機ワックスを冷却して有機ワックスの固化物を得る工程

前記グリセリン誘導体変性シリコーン及び前記有機ワックスの固化物を固液分離する工程

を含む。

[0037] 本発明の製造方法は、加熱溶融した有機ワックス内に不純物、特に、有機変性剤（グリセリン誘導体）由来の不純物を溶解させ、その後冷却することで、当該不純物を有機ワックス内に取り込ませたまま有機ワックスを固化する一方で、グリセリン誘導体変性シリコーンは有機ワックスとは相溶せず融点も低いため流体のまま残存するという原理を利用して、グリセリン誘導体変性シリコーンを当該不純物から分離することを特徴とする。

[0038] 以下、本発明の第1の態様について詳細に説明する。

[0039] <高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法>

[0040] [有機ワックス]

本発明で使用される有機ワックスとしては、不純物、特に有機変性剤（グリセリン誘導体）由来の不純物と親和性であり、且つ、前記グリセリン誘導体変性シリコーンより高融点のものである任意の有機ワックスを使用することができる。なお、本発明にかかる有機ワックスはその分子構造中にケイ素原子を含有しない。室温下で濾過等の固液分離操作を行う場合、有機ワックスの融点は任意であるが、45℃以上であることが好ましい。具体的には、前記有機ワックスは、好ましくは45℃～150℃、より好ましくは50℃～120℃以下、更により好ましくは60℃～100℃の融点を有し、また、好ましくは900以上、より好ましくは2000以上、より好ましくは5,000以上、特に好ましくは6000～50,000の数平均分子量を有する。前記有機ワックスの融点が45℃よりも低い場合、特に、有機変性剤に由来する不純物を取り込んだ後冷却により生成する固体の融点は更に低くな

るため、主成分であるグリセリン誘導体変性シリコーンと当該固体とを固液分離するためには、例えば、40℃以下の温度で濾過を行う必要がある。このような低温での濾過は、前記グリセリン誘導体変性シリコーンが高粘度の有機変性シリコーンである場合には濾過時間の増大をもたらす傾向にあり、生産効率が低下するおそれがある。また、融点が45℃よりも低いワックスは一般的に不純物を取り込んで固化させる能力が低く、固液分離性も悪くなり易い。一般に、低温濾過では濾過速度が遅くなることがあるが、ヘキサン等の溶媒で希釈して低粘度化することによって、例えば0度付近やそれ以下の低温下で濾過を行うことも可能である。なお、所望の品質、不純物の種類等に応じて、低温下で濾過を行って、積極的に固体を析出させ不純物の除去効果を高めてもよい。一方、前記有機ワックスの融点が150℃よりも高い場合には、当該ワックスを融解させるためにより多くのエネルギーを必要とするため、環境上又は効率上好ましくない。また、150℃を超える温度では、一般的にグリセリン誘導体変性シリコーン自体も劣化し易くなるため、好ましくない。

[0041] また、前記有機ワックスの分子量が900に満たない場合、当該有機ワックスが例えば有機変性剤に由来する不純物だけでなく当該有機変性剤で変性された主成分のグリセリン誘導体変性シリコーンに対しても相溶化しやすくなる結果、添加した当該有機ワックスが主成分中に溶け込んでしまい、固液分離が困難となりうる。一方、前記有機ワックスの分子量上限は特に設けないが、通常は1,000万以下である。高分子量有機ワックスは製造のために特殊な触媒や装置等を必要とする場合があり供給性やコスト面で問題となる場合がある。そのため、入手し易い50,000以下の分子量のものをを用いるのが好適である。

[0042] 特に、前記グリセリン誘導体変性シリコーンが分子中に（ポリ）オキシエチレン部位を含有する場合、前記有機ワックスが（ポリ）オキシエチレン部位を有することが好ましい。また、前記グリセリン誘導体変性シリコーンが分子中に（ポリ）オキシエチレン部位を含有しない場合であっても、前記有機

ワックスは（ポリ）オキシエチレン部位を有することが好ましく、更にグリセリン誘導体部位をも有することが特に好ましい。このような場合に好適な有機ワックスは、例えば、前述の融点及び分子量に関する条件を満たすポリエチレングリコール（PEG）又はポリエチレンオキサイド（PEO）、或いはこれらの片方ないしは両方の末端水酸基を任意の封鎖剤で封鎖した形の構造を有する化合物等が挙げられる。末端封鎖基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基や更に長鎖のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリアル基；ベンジル基等のアラルキル基に代表される一価炭化水素基；アセチル基やベンゾイル基等のアシル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的ヘテロ原子を含む有機基で置換された基；トリメチルシリル基等が例示されるが、これらに限定されない。また、前記有機ワックスは、本発明の効果を損なわない範囲で、（ポリ）オキシエチレン鎖に加えて他の（ポリ）オキシアルキレン鎖や（ポリ）グリセリン鎖を含有していてもよい。更に、前記有機ワックスは、各種多価アルコールに多数のエチレンオキサイドが付加重合した形の化合物、ないしはこれをベースとした化合物であってもよい。すなわち、最も好適な種類の有機ワックスは、前述の融点及び分子量に関する条件を満たし、且つポリオキシエチレン鎖およびグリセリン単位を有するものである。例えば、グリセリンに対してエチレンオキサイドを多数付加重合させて得られる親水性ワックス、ジグリセリンに対してエチレンオキサイドを多数付加重合させて得られる親水性ワックス、トリグリセリンに対してエチレンオキサイドを多数付加重合させて得られる親水性ワックス等である。これらに次いで好適な種類の有機ワックスは、多数のエチレンオキサイドが単独重合した構造のポリエチレングリコール（PEG）やポリエチレンオキサイド（PEO）である。

[0043] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンが分子中に（ポリ）オキシエチレン部

位と（ポリ）オキシプロピレン部位の両方を含有する場合、或いは（ポリ）オキシプロピレン部位以外の（ポリ）オキシアルキレン部位を含有しない構造である場合には、前記有機ワックスは（ポリ）オキシエチレン部位と（ポリ）オキシプロピレン部位とがブロック的に連結した構造単位を有することが好ましい。これらのブロックは繰り返していてもよいし、繰り返しの無いA B型やA B A型のブロック共重合体であってもよい。このような場合に好適な有機ワックスとしては、例えば、前述の融点及び分子量に関する条件を満たすポリエチレングリコール（PEG）／ポリプロピレングリコール（PPG）共重合体やポリエチレンオキサイド（PEO）／ポリプロピレングリコール（PPG）共重合体、或いはこれらの片方ないしは両方の末端水酸基を任意の封鎖剤で封鎖した形の構造を有する化合物等が挙げられる。末端封鎖基としては前述したものが例示されるが、これらに限定されない。また、前記有機ワックスは、本発明の効果を損なわない範囲で、（ポリ）オキシエチレン部位及び（ポリ）オキシプロピレン部位に加えて他の（ポリ）オキシアルキレン部位や（ポリ）グリセリン部位を含有していてもよい。更に、前記有機ワックスは、各種多価アルコールにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドがブロック的に付加重合した形の化合物、ないしはこれをベースとした化合物であってもよい。

[0044] 前記有機ワックスの好適な使用量は、主成分であるグリセリン誘導体変性シリコーンに対して0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。0.5重量%未満では不純物を取り除く効果が不足する場合が多く、10重量%を超える使用量は経済的に不利である上、濾過性や収率が低下し、不純物除去効果の面でも無駄な場合が多い。

[0045] グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含有し、且つ、不純物、特に、当該グリセリン誘導体変性シリコーンの原料の1つであるグリセリン誘導体（有機変性剤）に由来する成分を不純物として含有する反応混合物は、当該不純物と親和性を有し、且つ、当該グリセリン誘導体変性シリコーンよりも高融点である前記有機ワックスを添加され、加熱熔融混合される。混合

は、機械力を用いた混合により行うことが好ましく、例えばパドルミキサーやプロペラ攪拌機、攪拌羽根を備えた反応器や容器内で行うことができ、必要に応じて乳化機や混練機等も利用できる。また、両者の混合は、使用する有機ワックスが溶融する温度以上の温度で行う必要があり、溶けたワックス内に前記不純物を溶解させて取り込む観点から、全体がよく混ざり触れあうよう充分に実施することが好ましい。このとき、グリセリン誘導体変性シリコーンの良溶媒でありかつ不純物の貧溶媒である溶媒を添加して処理を実施すると、系が低粘度化するため不純物と有機ワックス成分との接触が効率的に起こる結果、有機ワックスによる不純物の取り込み（すなわちグリセリン変性シリコーンの高純度化）を促進できる。通常は、45～150℃、好ましくは70～120℃の範囲で10分間～5時間、好ましくは30分間～2時間程度の混合攪拌を実施すればよい。混合攪拌機の能力は高いほうが短時間で処理を終えることができるが、消費電力等エネルギーコストとの兼ね合いで処理条件を決定することができる。その後は、混合物を放冷ないしは冷却することにより、不純物がワックス内に取り込まれたまま一体となり固化（好ましくは固形粒子化）される一方で、系中の主成分であるグリセリン誘導体変性シリコーンは当該有機ワックスとは相溶せず融点も低いため流体のまま残存する。この冷却過程においては、攪拌混合の操作は行っても行わなくてもよい。なお、混合操作等を人力や動物の力を用いて実施することも原理的には可能であるが、工業的規模での安定生産や効率という観点からは有利でない。

[0046] 前記の処理工程により得られたグリセリン誘導体変性シリコーン流体と固体粒子とから成る混合物は、例えば、珪藻土や活性炭等を濾過助剤として用いる濾紙による一般的な濾過操作により、固液分離することができる。これにより、高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンを容易に得ることができる。なお、前記の処理工程でグリセリン誘導体変性シリコーンの良溶媒でありかつ不純物の貧溶媒である溶媒を使用した場合には、グリセリン誘導体変性シリコーン流体と固体粒子と当該溶媒とから成る混合物を、例えば、珪藻土

や活性炭等を濾過助剤として用いる濾紙による一般的な濾過操作により固液分離する。溶媒が、例えば化粧品用油剤として使用可能なものである場合には、前記ろ液を高純度グリセリン誘導体変性シリコーンと油剤とを含有する化粧品原料としてそのまま製品化することもできる。一方、前記溶媒として揮発性のものを用いた場合には、固液分離後のろ液から加熱減圧操作等により当該揮発性溶媒を取り除くことによって、高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンを得ることもできる。一般的にグリセリン誘導体変性シリコーンは高粘度であるため、前記有機ワックスによる処理を前記溶媒の存在下で実施するほうが当該グリセリン誘導体変性シリコーンの高純度化や濁りの低減にとって有利である。

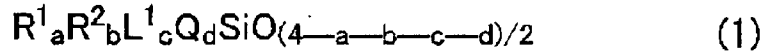
[0047] [グリセリン誘導体変性シリコーン]

本発明を適用できるグリセリン誘導体変性シリコーンは、グリセリン誘導体で変性されたシリコーン化合物であって、液状のものであり、好ましくは少なくとも100℃で液体である。そして、この条件を満たすものであればその化学構造等に制限は無い。

[0048] 本発明において「液状」又は「液体」であるとは、所定の容器内のオルガノポリシロキサンの液面を水平とした後、当該容器を傾斜させ、1時間後、好ましくは30分後、より好ましくは10分後に、当該液面が再度水平となりうることを意味する。ここで、「水平」とは、重力の作用方向に対して直角に交差する平面を形成することを意味する。前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、少なくとも100℃において液体であることが好ましいが、100℃以下～室温の範囲でも液状を呈することがより好ましい。具体的には、好ましくは80℃においても液体であり、より好ましくは40℃においても液体であり、更により好ましくは室温（25℃）においても液体である。なお、100℃以上で液状であるものは当然であるが、室温（25℃）以下の温度において流動性を呈さない半ゲル状或いは軟質固形状であっても、例えば、100℃に加温すれば液状を呈する有機ケイ素化合物は、液状の有機ケイ素化合物の範囲内に包含される。

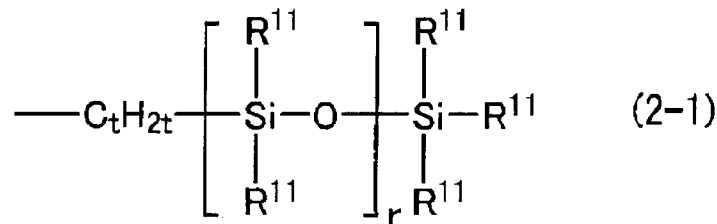
[0049] グリセリン誘導体変性シリコーンは、下記一般式（１）：

[化5]



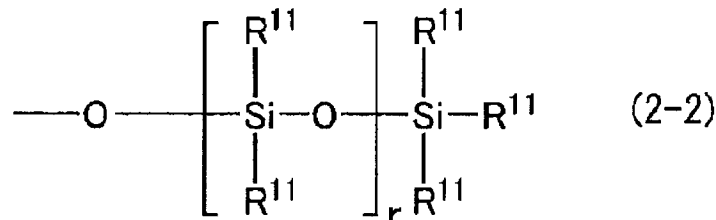
{式中、 R^1 は一価有機基（但し、 R^2 、 L 及び Q を除く）、水素原子又は水酸基を表し、 R^2 は炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式（2-1）；

[化6]



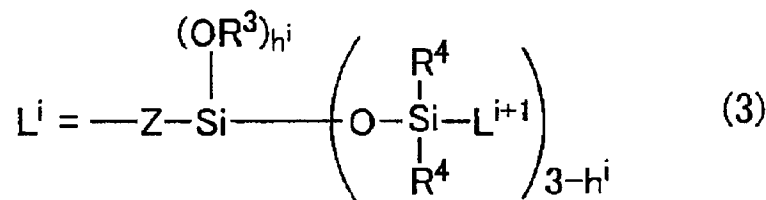
（式中、 R^{11} はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、 R^{11} のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 t は2～10の範囲の数であり、 r は1～500の範囲の数である）若しくは下記一般式（2-2）；

[化7]



（式中、 R^{11} 及び r は上記のとおりである）で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、 L^1 は $i=1$ のときの下記一般式（3）；

[化8]



(式中、 R^3 はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、 R^4 はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、 Z は二価有機基を表し、 i は L^i で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が k のとき1～ k の整数であり、階層数 k は1～10の整数であり、 L^{i+1} は i が k 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i=k$ のときは R^4 であり、 h^i は0～3の範囲の数である)で表される、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を表し、 Q はグリセリン誘導体基含有有機基を表し、

a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0 \leq b \leq 1.5$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$ 、 $0.0001 \leq d \leq 1.5$ の範囲にある数である}で表される、グリセリン誘導体変性シリコーンであることができる。

[0050] ここで、一般式(1)で表わされるグリセリン誘導体変性シリコーンが、上記の R^2 で表わされる長鎖型の有機基又は鎖状のオルガノシロキサン基を有する場合、 b は0より大きい数であり、 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ であることが好ましく、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ であることがより好ましい。同様に、一般式(1)で表わされるグリセリン誘導体変性シリコーンが上記の L^1 で表わされるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を有する場合、 c は0より大きい数であり、 $0.0001 \leq c \leq 1.5$ であることが好ましく、 $0.001 \leq c \leq 1.5$ であることがより好ましい。

[0051] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンとしては、 Q であるグリセリン誘導体基含有有機基と共に、 R^2 で表わされる長鎖型有機基若しくは鎖状のオルガノシロキサン基又は L^1 で表わされるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を有することが好ましい。

このとき、好適な b 及び c の値は、必須とする官能基により以下のように表わされる。

(1) R^2 で表わされる基を有する場合： $0.001 \leq b \leq 1.5$ であり、かつ $0 \leq c \leq 1.5$

(2) L^1 で表わされる基を有する場合： $0 \leq b \leq 1.5$ であり、かつ $0.001 \leq c \leq 1.5$

(3) R^2 で表わされる基と L^1 で表わされる基を両方有する場合： $0.001 \leq b \leq 1.5$ であり、かつ $0.001 \leq c \leq 1.5$

[0052] 一般式(1)の R^1 である一価有機基は互いに同一でも異なっていてもよく、 R^2 、 L^1 及び Q に該当する官能基でない限り、特に限定されるものではないが、炭素原子数1~8の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、 $-R^5O(AO)_nR^6$ (式中、 AO は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基を表し、 R^5 は炭素原子数3~5の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^6 は水素原子、炭素原子数1~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、炭素原子数2~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状のアシル基を表し、 $n=1\sim100$ である)で表される(ポリ)オキシアルキレン基、アルコキシ基、水酸基、水素原子であることが好ましい。但し、 R^1 が全て水酸基、水素原子、前記アルコキシ基又は前記(ポリ)オキシアルキレン基になることはない。

[0053] 炭素原子数1~8の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基(但し、総炭素原子数は1~8)が挙げられる。一価炭化水素基は、アルケニル基以外の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、又は、フェニル基が特に好ましい。また、アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等低級アルコキシ基や、ラウリルアルコキシ基、ミリスチル

アルコキシ基、パルミチルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリンアルコキシ基、ベヘニルアルコキシ基等高級アルコキシ基等が例示される。

[0054] 特に、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1～8の一価炭化水素基又は一価フッ化炭化水素基であることが好ましい。 R^1 に属する脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基のようなアラルキル基が例示され、一価フッ化炭化水素基は、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基等のパーフルオロアルキル基が例示される。工業的には、 R^1 がメチル基、エチル基、又は、フェニル基であることが好ましく、特に、全ての R^1 の90モル%～100モル%が、メチル基、エチル基、又は、フェニル基から選択される基であることが好ましい。

[0055] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、更なる機能性の付与を目的として、親水性基（-Q）以外の変性基、特に短鎖又は中鎖炭化水素ベースの基、を R^1 として導入し、或いは設計することが可能である。すなわち、 R^1 が置換の一価炭化水素基である場合、置換基を、付与したい特性及び用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、化粧品や繊維処理剤原料として使用する場合に、使用感、感触や持続性の向上等を目的として、アミノ基、アミド基、アミノエチルアミノプロピル基、カルボキシル基等を一価炭化水素基の置換基として導入することができる。

[0056] 一般式（1）の R^2 の、炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基は長鎖炭化水素基又は上記一般式（2-1）若しくは（2-2）で表される鎖状のオルガノシロキサン基であり、ポリシロキサンの主鎖及び／又は側鎖に導入されることにより、外用剤又は化粧品中に配合される油剤、粉体等の各種成分に対する親和性、乳化性及び分散性、更に、使用感をより改善することができる。更に、前記一価長鎖炭化水素基又は鎖状のオルガノポリシロキサン基は疎水性官能基であるために、

アルキル基の含有量の多い有機油に対する相溶性・配合安定性がより改善される。R²は、全部が前記一価長鎖炭化水素基又は鎖状のオルガノポリシロキサン基であってもよく、これら両方の官能基であってよい。前記グリセリン誘導体変性シリコーンにおいては、特に、R²の一部又は全部が、一価長鎖炭化水素基であることが好ましく、かかる一価長鎖炭化水素基を分子中に有することにより、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、シリコーン油だけでなく、アルキル基含有量の多い非シリコーン油に対してもより優れた相溶性を示し、例えば、非シリコーン油からなる熱安定性、経時安定性に優れた乳化物、分散物を得ることができる。

[0057] 一般式(1)のR²で表される、ケイ素原子に結合した、炭素原子数9~60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基は、互いに同一でも異なってもよく、更に、その構造は、直鎖状、分岐状、部分分岐状の中から選択される。本発明においては、特に、非置換且つ直鎖状の一価炭化水素基が好適に用いられる。非置換一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数9~60、好ましくは炭素原子数9~30、より好ましくは炭素原子数10~25のアルキル基、アリアル基又はアラルキル基が挙げられる。一方、置換一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数9~30、好ましくは炭素原子数9~30、より好ましくは炭素原子数10~24のパーフルオロアルキル基、アミノアルキル基、アミドアルキル基、エステル基が挙げられる。また、前記一価炭化水素基の炭素原子の一部がアルコキシ基で置換されていてもよく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。このような一価炭化水素基は、特に、炭素原子数9~30のアルキル基であることが好ましく、一般式： $-(CH_2)_v-CH_3$ (vは8~29の範囲の数)で表される基が例示される。炭素原子数10~24のアルキル基が特に好ましい。

[0058] 一般式(2-1)又は(2-2)で示される鎖状のオルガノシロキサン基は、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基とは異なり、直鎖状のポリシロキサン鎖構造を有する。一般式(2-1)又は(2-2)におい

て、 R^{11} は各々独立に、置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子である。置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基は、好ましくは、炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数6～30のアリール基、炭素原子数6～30のアラルキル基、炭素原子数6～30のシクロアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基が例示され、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、アシル基、カルボキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換されていてもよい。 R^{11} として特に好適には、メチル基、フェニル基又は水酸基が上げられ、 R^{11} の一部がメチル基であり、一部が炭素原子数8～30の長鎖アルキル基であるような形態も好適である。

[0059] 一般式(2-1)又は(2-2)において、 t は2～10の範囲の数であり、 r は1～500の範囲の数であり、 r が2～500の範囲の数であることが好ましい。かかる直鎖状のオルガノシロキサン基は疎水性であり、各種油剤との相溶性の観点から、 r は1～100の範囲の数であることが好ましく、2～30の範囲の数であることが特に好ましい。

[0060] 一般式(3)で示される、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基は、カルボシロキサン単位がデンドリマー状に広がった構造を包含し、高撥水性を呈する官能基であり、親水性基との組み合わせのバランスに優れ、前記グリセリン誘導体変性シリコーンを配合した外用剤又は化粧料の使用時に、不快なベトツキ感を抑え、さっぱりした、自然な感触を与えることができる。更に、前記シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基は、化学的に安定であるために幅広い成分と組み合わせ使用することができるという有利な特性を付与する官能基である。

[0061] 一般式(3)の R^3 で表される、炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換

の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基（但し、総炭素原子数は1～30）が挙げられる。

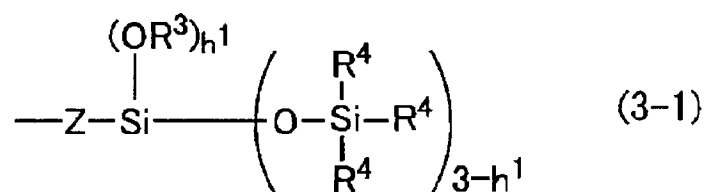
[0062] 一般式（3）のR⁴で表される、炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基のうち、炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状或いは環状のアルキル基が挙げられる。

[0063] 一般式（3）において、i = k のとき、R⁴はメチル基又はフェニル基であることが好ましい。特に、i = k のときはメチル基であることが好ましい。

[0064] 階層数kは、工業的には1～3の整数であることが好適であり、より好適には、1又は2である。各階層数において、L¹で示される基は以下のように表される。式中、R³、R⁴及びZは前記と同様の基である。

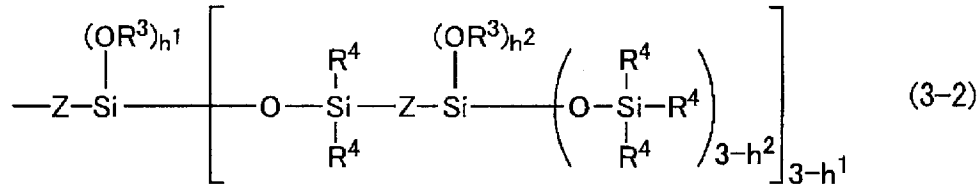
[0065] 階層数k = 1である場合、L¹は下記一般式（3-1）で表される。

[化9]

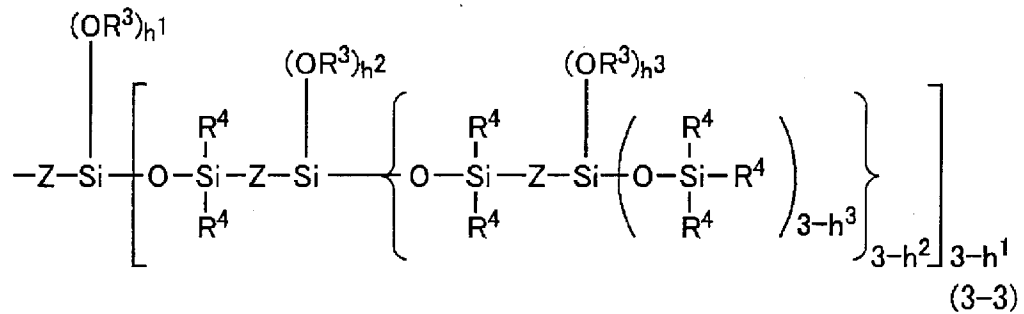


[0066] 階層数k = 2である場合、L¹は下記一般式（3-2）で表される。

[化10]

[0067] 階層数 $k = 3$ である場合、 L^1 は下記一般式 (3-3) で表される。

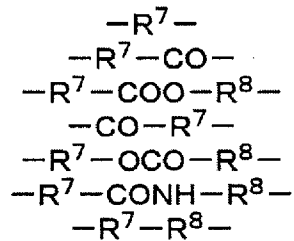
[化11]



[0068] 階層数が 1～3 の場合における一般式 (3-1)～(3-3) で示される構造において、 h^1 、 h^2 及び h^3 は各々独立に 0～3 の範囲の数である。これらの h^i は特に 0～1 の範囲の数であることが好ましく、 h^i が 0 であることが特に好ましい。

[0069] 一般式 (3) 及び (3-1)～(3-3) において、Z は、各々独立に、二価有機基であり、具体的には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基等の不飽和炭化水素基を末端に有する官能基を付加反応させることにより形成される二価の有機基が挙げられるが、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基の導入法に応じて、これらの官能基に限らず、適宜選択することができる。好ましくは、Z は、各々独立に、下記一般式：

[化12]



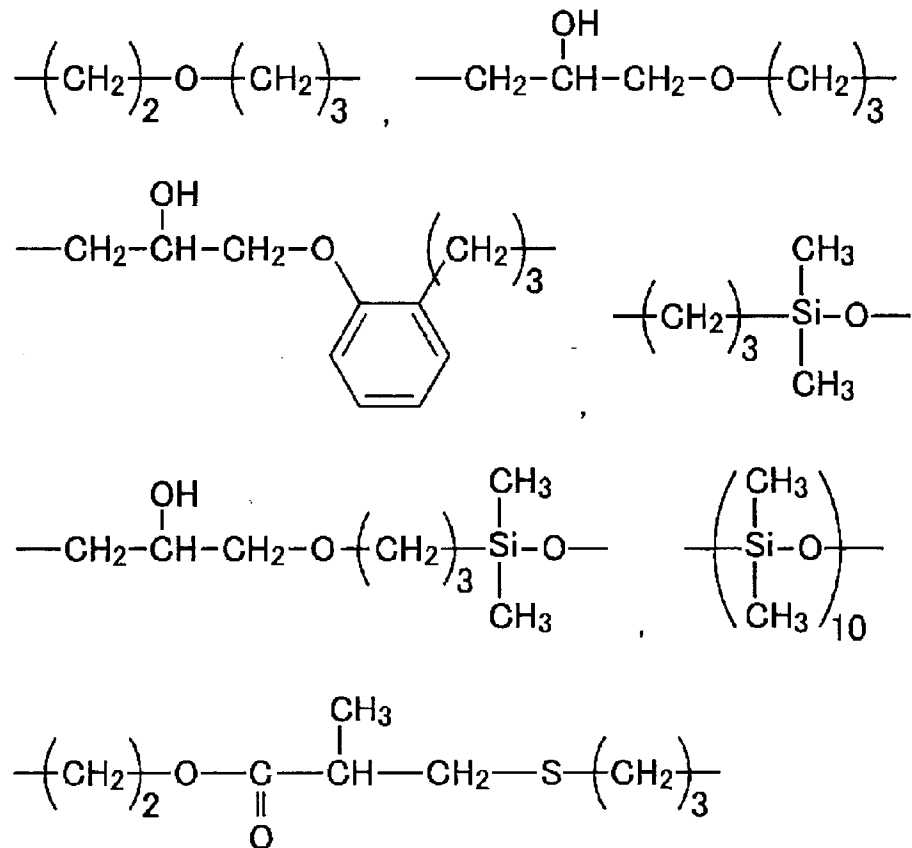
で示される二価の有機基から選ばれる基である。特に、 L^1 におけるZは、好適には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基の反応により導入される一般式 $-R^7-$ で示される2価の有機基である。同様に、Zはケイ素結合水素原子と、不飽和カルボン酸エステル基との反応により導入される $-R^7-COO-R^8-$ で示される2価の有機基が好適である。

[0070] 一方、階層数kが2以上であり、 $L^2 \sim L^k$ である L^i で示されるシリルアルキル基において、Zは炭素原子数2~10のアルキレン基または $-R^7-COO-R^8-$ で示される2価の有機基であることが好ましく、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基、 $-CH_2C(CH_3)COO-C_3H_6-$ から選択される基であることが特に好ましい。

[0071] 上記一般式中、 R^7 は、各々独立に、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐鎖状の、炭素原子数2~22のアルキレン基若しくはアルケニレン基、又は、炭素原子数6~22のアリーレン基を表す。より具体的には、 R^7 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示され、 R^8 は、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から選択される基であることが好ましい。

[0072] 上記一般式中、 R^8 は、下記式で示される二価の有機基から選択される基である。

[化13]



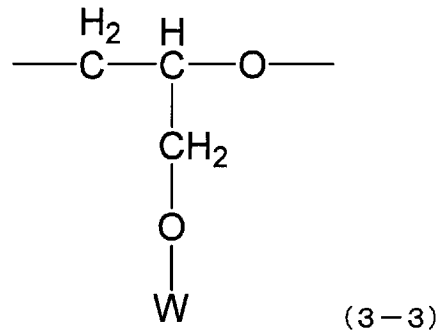
[0073] 一般式(1)において、Qはグリセリン誘導体基含有有機基であり、前記グリセリン誘導体変性シリコーンの親水性部位を構成する。Qはグリセリン誘導体部位を有する限りその構造は限定されるものではないが、二価有機基を介してグリセリン誘導体残基がケイ素原子に結合することが好ましい。

[0074] ここで、グリセリン誘導体残基は、(ポリ)グリセリン構造を有する親水基であり、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン及び5量体以上のポリグリセリン構造を有する親水基である。また、その末端水酸基の一部がアルキル基により封鎖されていても良い。更に、(ポリ)グリセリン構造は、直鎖状でも分岐状でもよく、樹状に分岐した構造であってもよい。

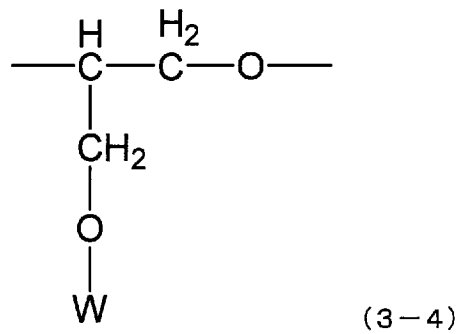
[0075] このようなグリセリン誘導体基含有有機基(Q)は、二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ下記構造式(3-3)~(3-6)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位を含有してな

るグリセリン誘導体基含有有機基であることが好ましい。ただし、Qを構成する親水性単位が下記構造式（3-6）のみからなることは無い。

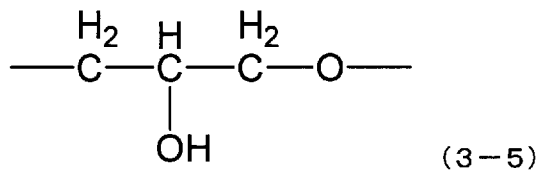
[化14]



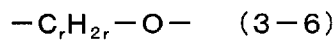
[化15]



[化16]



[化17]



（rは1～6の範囲の数）

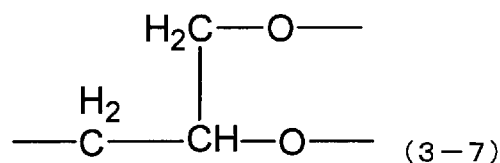
[0076] 式（3-3）～（3-5）中、Wは水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基であり、水素原子であることが好ましい。特に、Wが水素原子である場合、空気下で酸化され難く、保存中にホルムアルデヒド等のアルデヒド類、ギ酸エステル類等のアレルギー抗原性化合物を経時的に生成し難いので環境適合性が高いという利点がある。

[0077] 上記構造式（3-3）～（3-5）で示される親水性単位は、主としてグリセリンを含む多価アルコール類、ポリグリセリン類（ポリグリセロール類ともいう）、ポリグリシジルエーテル類又はこれらの末端水酸基を部分的に炭化水素基により封鎖した化合物から選択される親水性化合物から誘導される親水性基に含まれる親水性単位である。なお、本発明に係るグリセリン誘導体基含有有機基（Q）は、更に、上記構造式（3-6）で示されるオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン単位やオキシプロピレン単位）からなる親水性構造（ポリエーテル構造）を任意で含む親水基であっても良い。

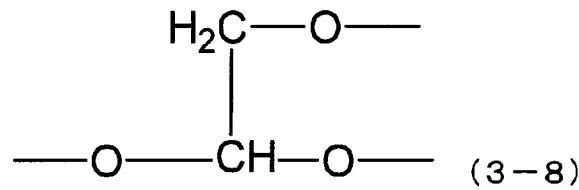
[0078] 一般式（1）において、Qは、例えばモノグリセリン変性基やジグリセリン変性基のような分岐構造を有しない親水性基であってもよいが、ポリグリセロール基又はポリグリシジルエーテル基のように、当該官能基中の一部に分岐構造を有する親水性基であってもよい。

[0079] より詳細には、Qは、二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、上記構造式（3-3）～（3-6）で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位が直鎖状に結合してなるグリセリン誘導体基含有有機基 {ただし、Qを構成する親水性単位が前記構造式（3-6）のみからなることは無い} であってもよい。同様に、Qは二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ上記構造式（3-3）～（3-6）で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位を2以上含有してなり、かつ下記構造式（3-7）～（3-9）で表される基から選択される分岐単位を有するグリセリン誘導体基含有有機基でもよい。

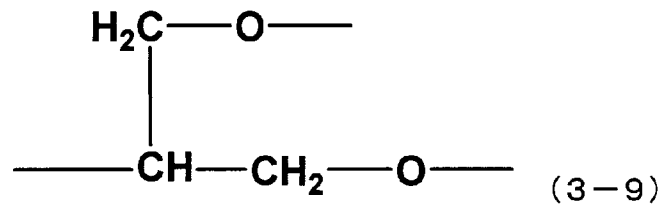
[0080] [化18]



[化19]



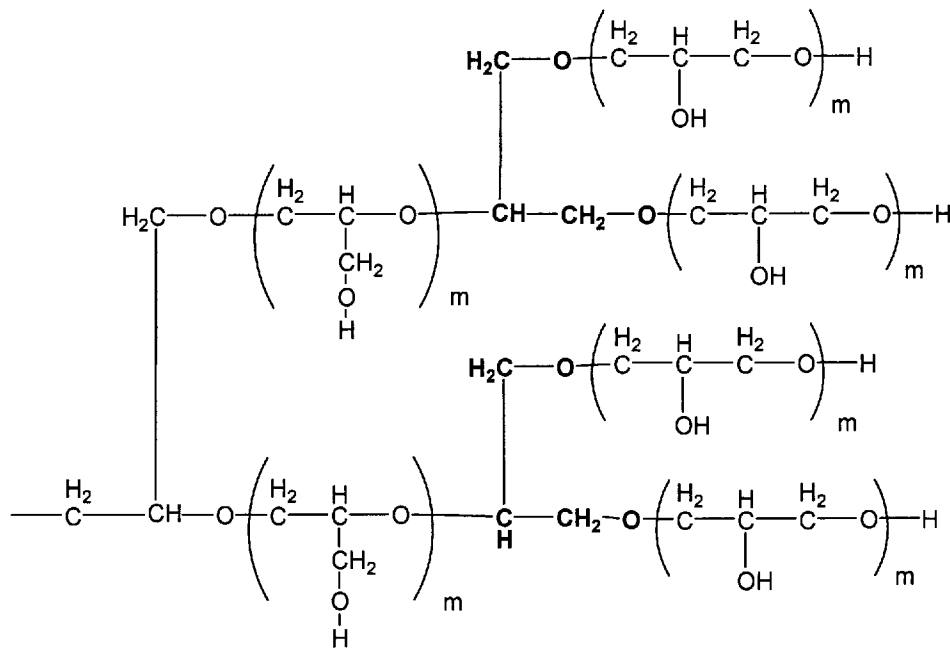
[化20]



[0081] 上記構造式 (3-7) ~ (3-9) の2つの酸素原子には、各々独立に、上記一般式 (3-3) ~ (3-6) で表される親水性単位から選択される、少なくとも1種以上の親水性単位が結合する。当該親水性単位は、更に、構造式 (3-7) ~ (3-9) で表される基から選択される分岐単位に結合してもよく、親水性単位が多階層に分岐してなる樹状のポリエーテル構造、ポリグリセロール構造又はポリグリシジルエーテル構造を形成していても良い。一例として、構造式 (3-7) で示される一つに分岐単位及び構造式 (3-9) で示される二つに分岐単位を有し、樹状に分岐してなる親水基Qの構造を以下に示すが、樹状のポリグリセロール構造がこれに限定されるものではないことは言うまでもない。

[0082]

[化21]

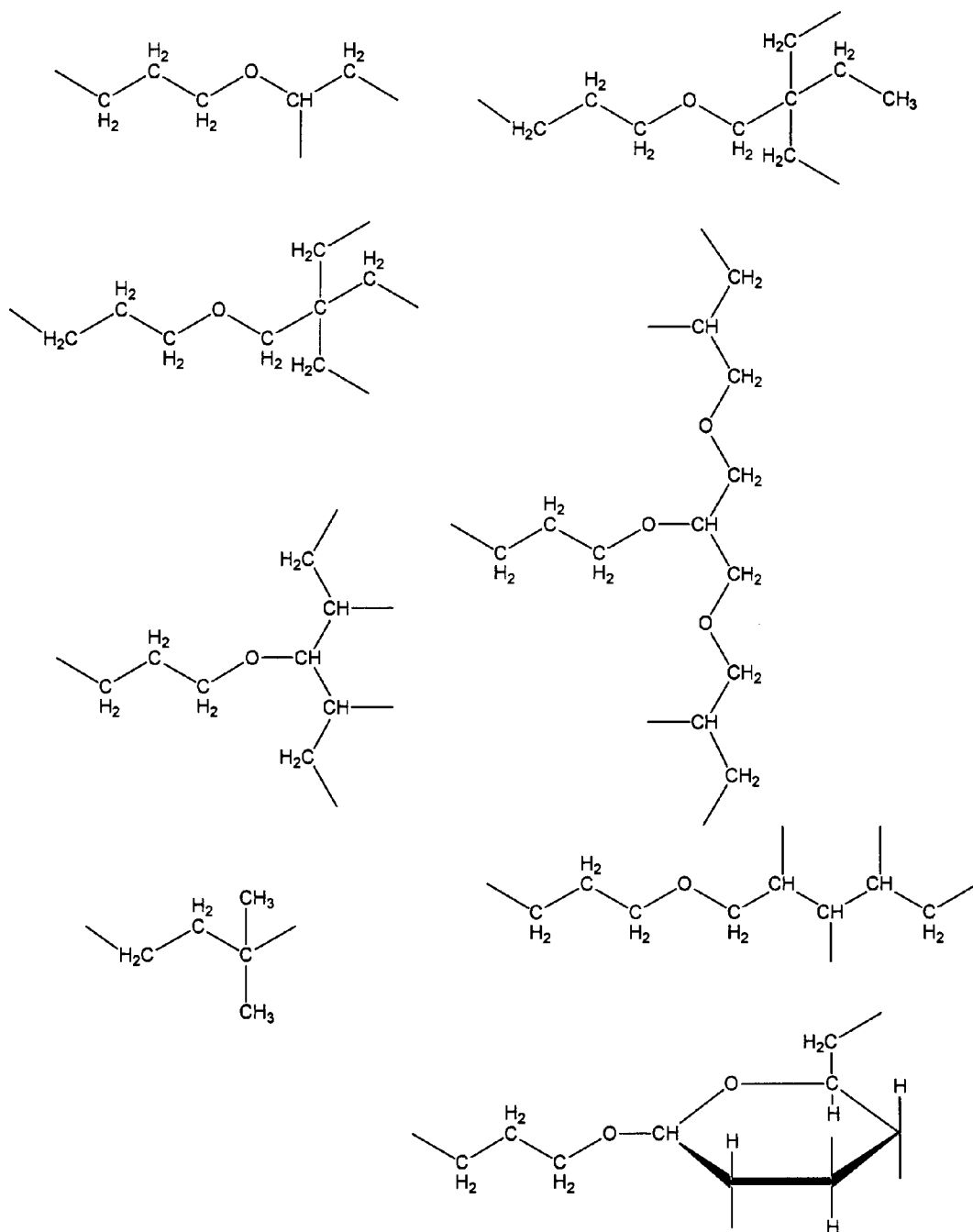


(式中、mは0～50の範囲の数であるが、全てのmが0となることはない。)

[0083] 二価以上の連結基は、Qである親水性基に含まれる、ケイ素原子への結合部位であって、その構造は特に限定されるものではないが、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等のアルキレン基；エチレンフェニレン基、プロピレンフェニレン基等のアルキレンフェニレン基、エチレンベンジレン基等のアルキレンアラルキレン基；エチレノキシフェニレン基、プロピレノキシフェニレン基等のアルキレノキシフェニレン基；メチレノキシベンジレン基、エチレノキシベンジレン基、プロピレノキシベンジレン基等のアルキレノキシベンジレン基、更には以下に示される基が例示される。なお、二価以上の連結基中のエーテル結合は、0～3個までが好ましく、0又は1個がより好ましい。

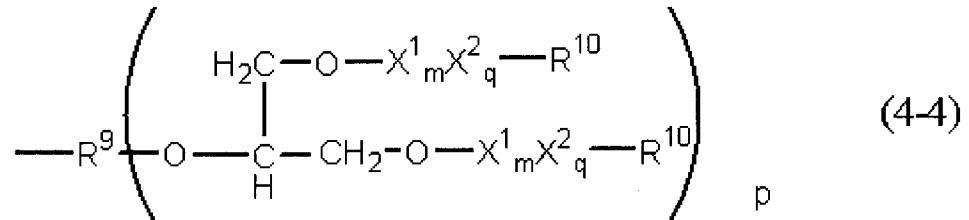
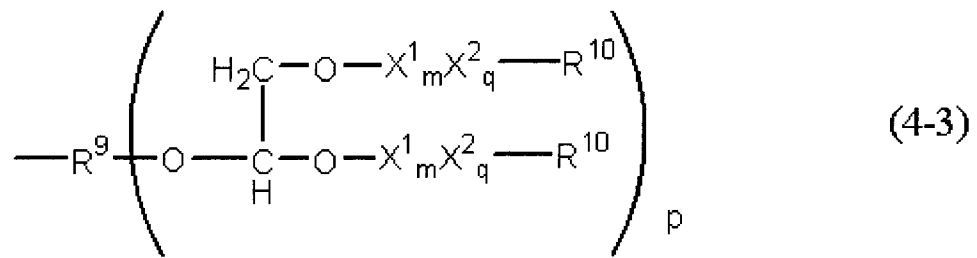
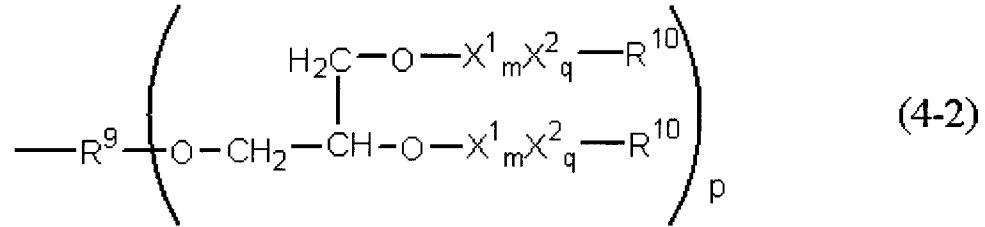
[0084]

[化22]



[0085] Qは、より好適には、下記構造式(4-1)~(4-4)で示される親水性基であり、これらは一般に、ポリグリセリン系の化合物から誘導されてなる親水性基である。

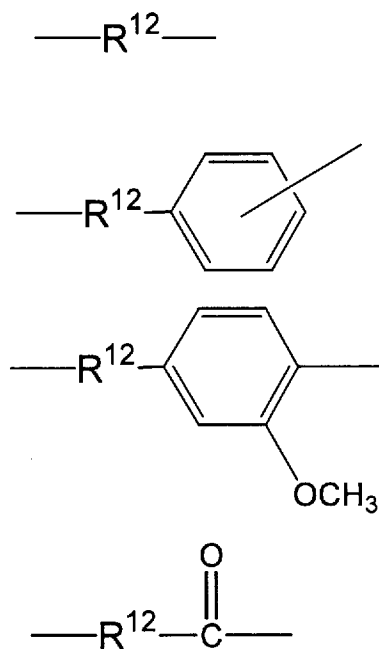
[化23]



[0086] 式(4-1)～(4-4)において、 R^9 は $(p+1)$ 価の有機基であり、 p は1以上3以下の数である。かかる R^9 として、前記の二価以上の連結基と同一の基を例示することができる。

[0087] 特に好適には、 p は1であり、好適な R^9 として下記一般式で示される2価の有機基から選択される基が例示できる。

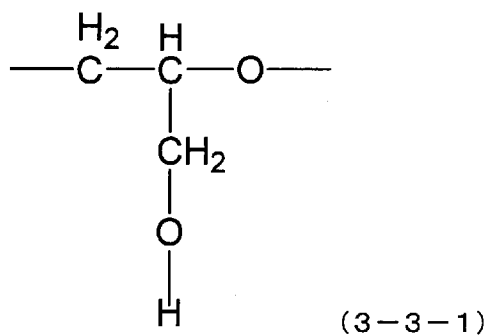
[化24]



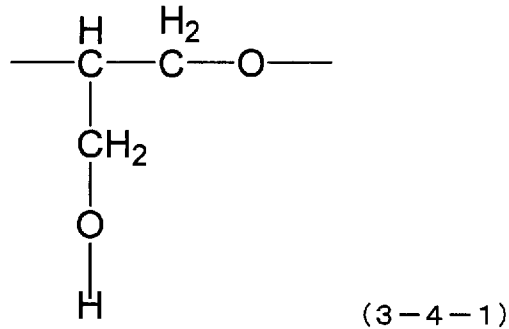
(式中、 R^{12} は、各々独立に、置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又は炭素数6～22のアリーレン基である。)

[0088] X^1 は各々独立に、下記一般式(3-3-1)～(3-5-1)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位であり、 m は1～5の範囲の数であり、特に好適には1～4である。

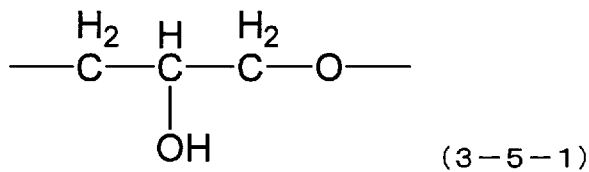
[化25]



[化26]



[化27]



[0089] X²は、Qが含有しても良い任意の（ポリ）オキシエチレン単位でありqは0～100の範囲の数である。qは0～50の範囲の数であることが好ましく、0～30であることが好ましい。なお、X²が（ポリ）オキシエチレン単位と共に（ポリ）オキシプロピレン単位及び／又は（ポリ）オキシブチレン単位を含むこともできる。この場合、X²は式： $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{t_1}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{t_2}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{t_3}-$ で示される単位（式中、t₁、t₂及びt₃は、 $0 \leq t_1 \leq 100$ 、 $0 \leq t_2 \leq 100$ 、及び、 $0 \leq t_3 \leq 50$ の数であり、好ましくは $0 \leq t_1 \leq 50$ 、 $0 \leq t_2 \leq 50$ 、及び、 $0 \leq t_3 \leq 30$ の数であり、より好ましくは $0 \leq t_1 \leq 30$ 、 $0 \leq t_2 \leq 30$ 、及び、 $0 \leq t_3 \leq 10$ の数である）で示される（ポリ）オキシアルキレン単位としてQに含まれることもできる。

[0090] ここで、X¹及びX²の結合の形式は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。すなわち、Qである親水基は、上記一般式（3-3-1）～（3-5-1）で表される親水性単位がブロック状に結合してなる親水性セグメントと、ポリオキシアルキレン単位からなる親水性セグメントが結合してなる親水性基であってもよく、これらを構成する単位がランダムに結合してなる親水性基であってもよい。例えば、 $-(\text{X}^2)_{m_1}-\text{X}^1-(\text{X}^2)_{m_2}-\text{X}^1-$ のような結合形式が例示できる。

[0091] R¹⁰は水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、アシル基及びグリシジル基からなる群から選択される基である。

[0092] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの油剤成分に対する増粘効果・ゲル化能の点、及び乳化・分散安定性等の界面活性能の点から、好適な親水性基Qは、下記構造式(4-1-1)で表される(ポリ)グリセリンから誘導されてなる親水性基である。

[化28]



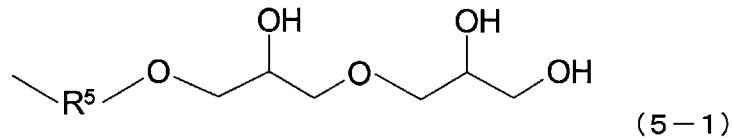
[0093] 式中、R^{9'}は2価の有機基であり、前記同様の基が例示できる。X¹、及びR¹⁰は前記同様の基であり、mは1～5の範囲の数である。

[0094] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、油剤成分に対する増粘効果及びゲル化能、界面活性剤(乳化剤)、保湿剤、各種処理剤(粉体分散剤又は表面処理剤)としての使用、特に粉体処理剤としての使用及び化粧品原料としての使用の観点から、親水性基Qは、(ポリ)グリセリン系化合物から誘導されてなる親水性基であり、(ポリ)グリセリンから誘導されてなる親水性基であることが最も好ましい。具体的には、(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル、(ポリ)グリセリルオイゲノールであって、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン又はテトラグリセリン構造を有する(ポリ)グリセリン系化合物から誘導されてなる親水性基が好適である。

[0095] 特に好適な親水性基Qは、前記構造式(4-1-1)におけるグリセリン単位の繰り返し数mが平均して1.5～2.4の範囲の数であるジグリセリン誘導体基含有有機基である。このとき、式中、R^{9'}は2価の有機基であり、前記同様の基が例示できる。X¹、及びR¹⁰も前記同様の基である。

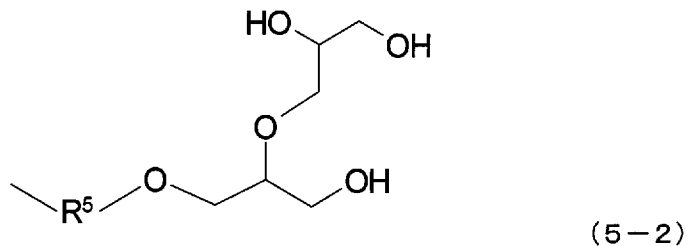
[0096] 最も好適には、ジグリセリン誘導体基含有有機基は、下記一般式(5-1)

[化29]



(式中、 R^5 はオキシアルキレン単位の繰り返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有しない二価有機基を表す)、又は、下記一般式(5-2)

[化30]



(式中、 R^5 は上記のとおりである)で表わされるジグリセリン誘導体基含有有機基である。

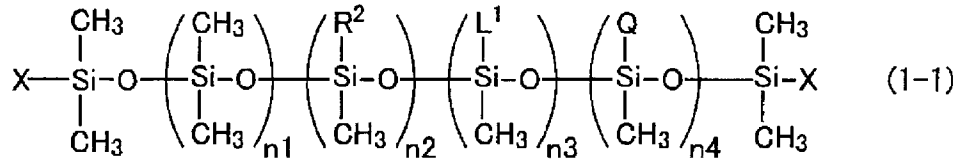
[0097] 前記グリセリン誘導体基含有有機基(-Q)の結合位置は、主鎖であるポリシロキサンの側鎖又は末端のいずれであってもよく、グリセリン誘導体変性シリコーン1分子中に2以上のグリセリン誘導体基含有有機基を有する構造であってもよい。更に、これらの2以上のグリセリン誘導体基含有有機基は、同一又は異種のグリセリン誘導体基含有有機基であってもよい。これらの2以上のグリセリン誘導体基含有有機基は、主鎖であるポリシロキサンの側鎖のみ、末端のみ又は側鎖及び末端に結合する構造であってもよい。

[0098] 一般式(1)で表される、グリセリン誘導体基含有有機基(-Q)を有するグリセリン誘導体変性シリコーンは、少なくとも100℃において液体であるものが好ましい。また、そのポリシロキサン主鎖は、直鎖状、分岐鎖状、網状(微架橋及びエラストマー状を含む)のいずれであってもよい。本発明の製造方法により、低粘度のグリセリン誘導体変性シリコーンだけでなく、高粘度～室温では固体状(可塑性を有し、流動性に乏しいガム状を含む)の

グリセリン誘導体変性シリコンであっても、その不透明な外観を簡便に改善し、半透明～透明均一液状に安定化することが可能である。

[0099] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコンは、特に、下記構造式（1-1）：

[化31]



式中、

R^2 、 L^1 及び Q は、各々独立に、上記のとおりであり、

X はメチル基、 R^2 、 L^1 及び Q からなる群から選択される基であり、

n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立して、0～2, 000の範囲の数であり、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ は0～2, 000の範囲の数である。但し、 $n_4 = 0$ のとき、 X の少なくとも一方は Q である)で表される直鎖状のポリシロキサン構造を有するグリセリン誘導体変性シリコンであることが好ましい。

[0100] 式（1-1）中、 $(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)$ は10～2, 000の範囲の数であることが好ましく、25～1500の範囲がより好ましく、50～1000の範囲の数であることが特に好ましい。 n_1 は10～2, 000の範囲の数であることが好ましく、25～1500の範囲がより好ましく、50～1000の範囲であることが更により好ましい。 n_2 は、0～250の範囲の数であることが好ましく、0～150の範囲の数であることがより好ましい。

[0101] R^2 が前記の長鎖アルキル基である場合、界面活性及びシリコン以外の油剤との相溶性の点から、特に $n_2 > 1$ であることが好ましい。 n_3 は0～250の範囲の数であることが好ましく、特に $n_3 > 1$ であって側鎖部分に、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基（ $-\text{L}^1$ ）を1以上有す

ることが特に好ましい。n4は0~100の範囲の数であり、0~50の範囲の数であることが好ましい。但し、n4=0のとき、Xの少なくとも一方はQであることが必要である。

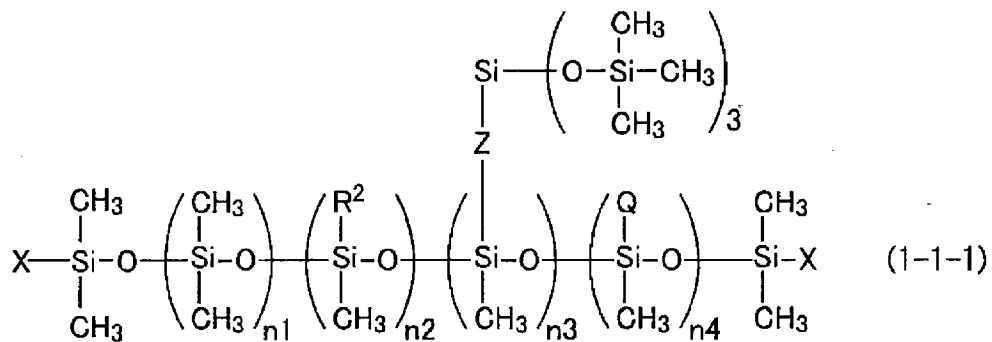
[0102] 上記構造式(1-1)において、Qは各々独立に上記一般式(4-1)~一般式(4-4)のいずれかにより表されるグリセリン誘導体基含有有機基であることが好ましく、前記グリセリン誘導体変性シリコーンにおいては、Qが全て一般式(4-1)~一般式(4-4)のいずれかにより表される1種類のグリセリン誘導体基含有有機基であってもよく、一分子中のQの一部が上記一般式(4-1)~一般式(4-4)のいずれかにより表されるグリセリン誘導体基含有有機基であり、残りのQが、その他のグリセリン誘導体基含有有機基であってもよい。

[0103] 更に、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、上記一般式(1)で示される1種類又は2種類以上のグリセリン誘導体変性シリコーンの混合物であってもよい。より具体的には、シロキサン主鎖の重合度や変性率、変性基の種類の異なる2種類以上のグリセリン誘導体変性シリコーンの混合物であってもよい。

[0104] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンとしては、下記構造式(1-1-1)

:

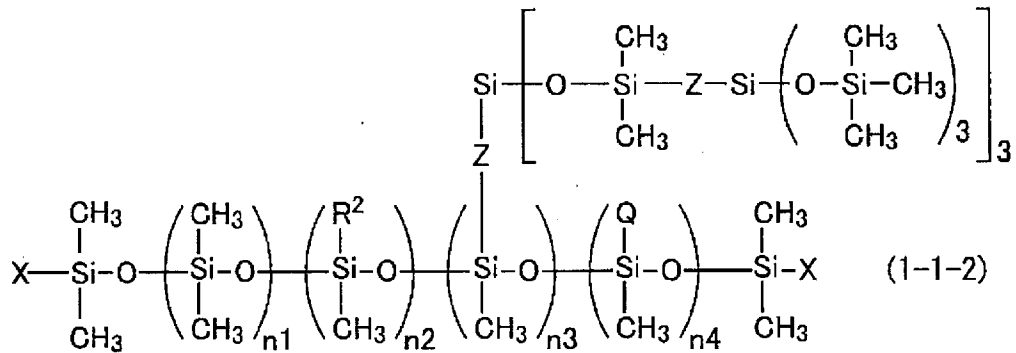
[化32]



(式中、

R²、Q、X、Z、n1、n2、n3及びn4は上記のとおりである)、又は、下記構造式(1-1-2) :

[化33]



(式中、

R²、Q、X、Z、n₁、n₂、n₃及びn₄は上記のとおりである)で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンがより好ましい。

[0105] グリセリン誘導体基含有有機基によるオルガノポリシロキサンの変性率は、主鎖であるポリシロキサンに結合した全ての官能基のうち0.001~50モル%の範囲であることが好ましく、0.01~30モル%の範囲であることがより好ましく、0.1~10モル%の範囲であることが更により好ましい。なお、構造式(1-1)で示されるグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、グリセリン誘導体基含有有機基による変性率(モル%)は下式：

$$\text{変性率(モル\%)} = \left(\text{1分子あたりの珪素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基の数} \right) / \left\{ 6 + 2 \times (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \right\} \times 100$$

で示される。例えば、10個のグリセリン誘導体基含有有機基(GLY基)を有するドデシルシロキサンからなるグリセリン誘導体変性シリコーン{M D^{GLY}₁₀Mの構造式で表される}の場合には、26個の珪素原子結合官能基のうち、10個がグリセリン誘導体基含有有機基により変性されているから、グリセリン誘導体基含有有機基による変性率は、38.5モル%である。

[0106] (グリセリン誘導体変性シリコーン及びそれを主成分として含む混合物の製造)

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、例えば、ヒドロシリル化反応触媒

の存在下において、(a 1) 反応性不飽和基を 1 分子中に 1 つ有するグリセリン誘導体、(b 1) ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、及び、(c 1) 反応性不飽和基を 1 分子中に 1 つ有する有機化合物、更に必要に応じて (d 1) 反応性不飽和基を 1 分子中に 1 つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は (e 1) 反応性不飽和基を 1 分子中に 1 つ有する長鎖炭化水素化合物又は鎖状オルガノポリシロキサン化合物、を反応させることにより、得ることができる。上記の反応性不飽和基は、好適には、炭素-炭素二重結合を有する不飽和性の官能基である、アルケニル基又は不飽和脂肪酸エステル基が例示できる。成分 (c 1) により上記の -R¹ が導入され、成分 (d 1) により上記の -L¹ が導入され、成分 (e 1) により上記の -R² が導入される。

[0107] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、例えば、更に具体的には、以下のように得ることができる。

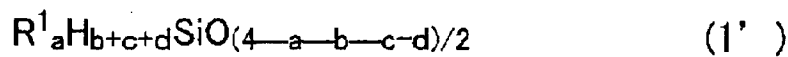
[0108] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、ケイ素-水素結合を有するオルガノポリシロキサンに対して、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和有機化合物、及び、分子中に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体の不飽和エーテル化合物を付加反応させることにより得ることができる。なお、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和長鎖炭化水素化合物又は分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する鎖状オルガノポリシロキサンを更に付加反応させてもよい。

[0109] 上記の場合、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、前記不飽和有機化合物、及び、前記グリセリン誘導体の不飽和エーテル化合物、並びに、任意に、前記シロキサンデンドロン化合物、及び/又は、不飽和長鎖炭化水素化合物又は分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する鎖状オルガノポリシロキサンと Si-H 基含有シロキサンとのヒドロシリル化反応生成物として得ることができる。これにより、有機基及びグリセリン誘導体基含有有機基、並びに、任意に、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基、及び

／又は、長鎖炭化水素基又は鎖状オルガノポリシロキサン基、を前記グリセリン誘導体変性シリコーンのポリシロキサン鎖に導入することができる。この反応は、一括で行うこともできるし、逐次反応の形式をとることもできるが、逐次反応の方が安全面や品質管理の側面から好ましい。

[0110] 例えば、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、ヒドロシリル化反応触媒の存在下において、下記一般式（1'）：

[化34]



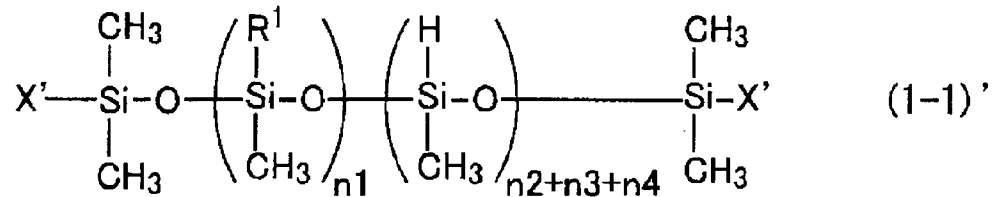
（式中、

R^1 、 a 、 b 、 c 及び d は上記のとおりである）で表される（ b 2）オルガノハイドロジェンシロキサンと、（ a 2）反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体を少なくとも反応させて得ることができる。（ d ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び／又は、（ e ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンを更に反応させることが好ましい。

[0111] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、（ a 2）反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体、及び、任意に、（ d ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び／又は、（ e ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンが共存する状態として、前記（ a 2）成分、前記（ d ）成分及び／又は前記（ e ）成分、並びに、（ b 2）上記一般式（1'）で表されるオルガノハイドロジェンシロキサンと一緒に反応させるか、或いは、前記（ b 2）オルガノハイドロジェンシロキサンと任意に前記（ d ）成分、及び／又は、前記（ e ）成分とを逐次付加反応させた後、前記（ a 2）成分を更に付加反応させること等により、好適に製造することができる。

[0112] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(b2) オルガノハイドロジェンシロキサンとしては、例えば、下記構造式(1-1)' :

[化35]



(式中、

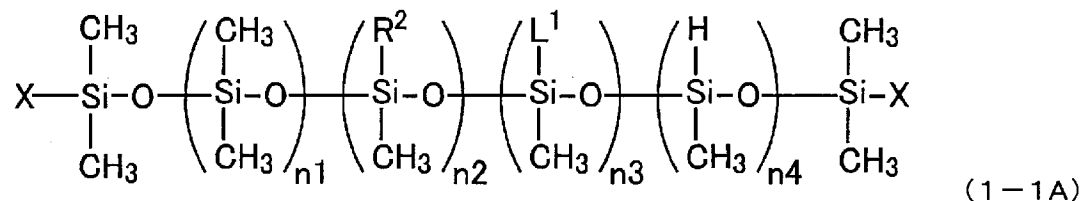
R¹は、各々独立に、上記のとおりであり、

X' はR¹又は水素原子から選択される基であり、

n₁、n₂、n₃及びn₄は上記のとおりである。但し、n₂+n₃+n₄=0のとき、X'の少なくとも一方は水素原子である)で表されるオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。

[0113] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、好適には、(a) 分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、(b) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとをヒドロシリル化反応させることにより合成されるものであり、この際、成分(b)であるオルガノハイドロジェンシロキサンは、逐次付加反応により、前記(d1)成分、及び/又は、前記(e1)成分と反応させて得たオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。この際、成分(a)と反応させる直前(その他の成分との逐次反応後)のオルガノハイドロジェンシロキサンは、好適には、下記構造式(1-1A)で示される。

[化36]



(式中、

R^2 及び L^1 は、各々独立に、上記のとおりであり、

Xはメチル基、 R^2 、 L^1 及び水素原子(H)からなる群から選択される基であり、

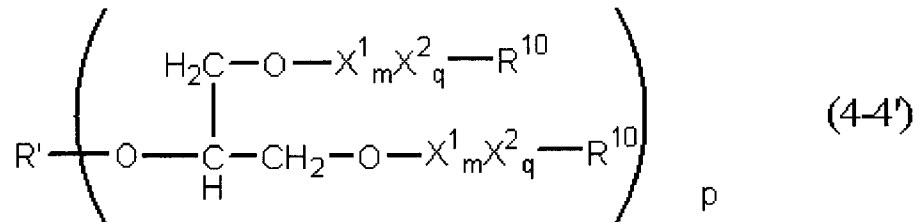
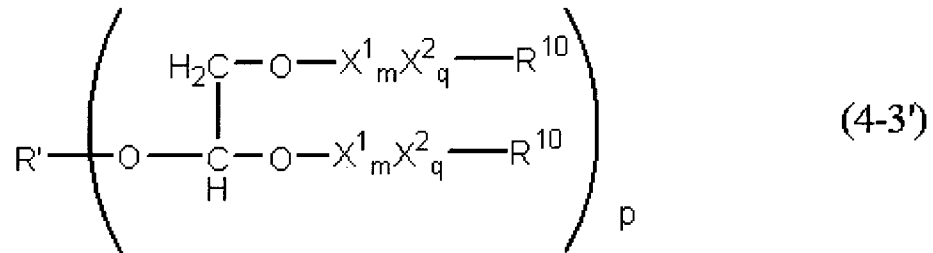
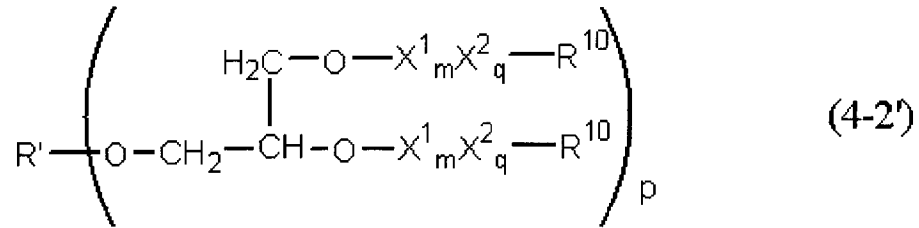
n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立して、0~2, 000の範囲の数であり、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ は0~2, 000の範囲の数である。但し、 $n_4 = 0$ のとき、Xの少なくとも一方は水素原子である。)

[0114] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体は、好適には、(a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体である。これらは、アリル(ポリ)グリセロール、アリルポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル等の分子鎖末端にアルケニル基等の反応性官能基を有する(ポリ)グリセリン誘導体であり、公知の方法により合成することができる。

[0115] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、油剤成分に対する増粘効果及びゲル化能、界面活性剤(乳化剤)、各種処理剤(粉体分散剤又は表面処理剤)としての使用、及び化粧品原料としての使用の観点から、成分(a)は、具体的には、(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル、(ポリ)グリセリルオイゲノールであって、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン又はテトラグリセリン構造を有する(ポリ)グリセリン系化合物である。

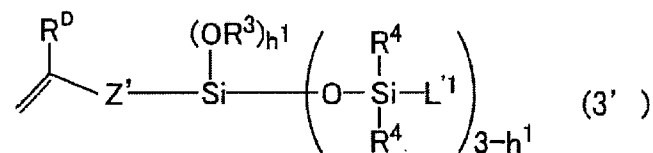
[0116] かかる成分(a)として、下記構造式(4-1')~(4-4')で示される分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体が例示できる。式中の X^1 、 X^2 、 R^{10} は前記同様の基であり、m、qは前記同様の数である。 R^1 は末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和有機基であり、炭素原子数3~5の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の不飽和炭化水素基が好ましい。炭素原子数3~5の不飽和炭化水素基としては、アリル基、ブテニル基、メタリル基等のアルケニル基を挙げることができる。好適には、アリル基である。

[化37]



[0117] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(d) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物としては、下記一般式(3'):

[化38]



{式中、

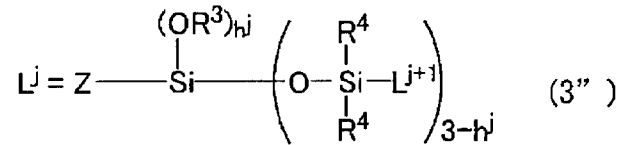
R³及びR⁴は上記のとおりであり、R^Dは水素原子又はメチル基であり、

Z'は二価有機基を表し、

h¹は0~3の範囲の数であり、

L^{j-1} は、 R^4 、又は、 $j = 1$ のときの下記一般式 (3'')) :

[化39]



(式中、 R^3 及び R^4 は上記のとおりであり、

Z は二価有機基を表し、

j は L^j で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰返し数である階層数が k' のとき $1 \sim k'$ の整数であり、階層数 k' は $1 \sim 9$ の整数であり、 L^{j+1} は j が k' 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $j = k'$ のときは R^4 である。

h は $0 \sim 3$ の範囲の数である) で表されるシリルアルキル基を表す} で表される分子鎖末端に1個の炭素-炭素二重結合を有するシロキサンデンドロン構造を有する化合物が好ましい。

[0118] 本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(e) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式：(2')

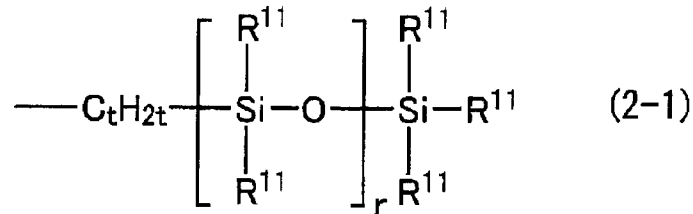
[化40]



(式中、 R' は上記のとおりであり、

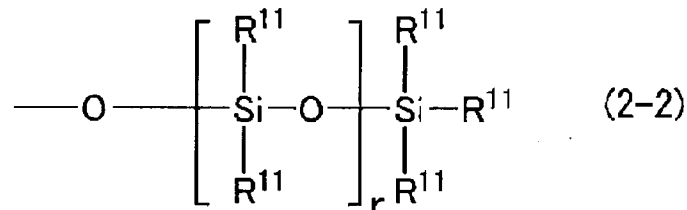
$R^{2'}$ は炭素原子数 $7 \sim 58$ の、置換若しくは非置換の、直鎖状又は分岐状の一価炭化水素基を表す)、又は下記一般式(2-1) ;

[化41]



(式中、R¹¹、t 及び r は上記のとおりである) 若しくは下記一般式 (2-2) ;

[化42]



(式中、R¹¹ 及び r は上記のとおりである) で表されるモノ不飽和有機化合物が好ましい。

[0119] (e) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物としては、炭素原子数9~30のモノ不飽和炭化水素が好ましく、1-アルケンがより好ましい。1-アルケンとしては、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等が例示される。反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンとしては、片末端ビニル基封鎖ジメチルポリシロキサン、片末端ビニル基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が例示される。

[0120] グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含む組成物を合成するためのヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下又は不存在下、公知の方法にしたがって行うことができる。ここに、反応溶媒としては、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ジオキサン、THF等のエーテル系溶剤；n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；四塩化炭素等の塩素化炭化水素系の有機溶剤を挙げることが

できる。

[0121] ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に行うことにより低温かつ短時間で反応が進行するので好ましい。かかる触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物を挙げることができ、その触媒活性が高いことから白金化合物が特に有効である。白金化合物の例としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に金属白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコール触媒等の白金錯体を挙げることができる。触媒の使用量は、白金触媒を使用する場合、金属白金として0.0001~0.1質量%程度であり、0.0005~0.05質量%の範囲が好適であるが、これに限定されない。

[0122] ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常30~120℃であり、反応時間は、通常10分間~24時間、好ましくは1~10時間である。

[0123] 上記のヒドロシリル化反応を行う際に、[グリセリン誘導体基含有化合物中の炭素-炭素二重結合の物質質量/オルガノヒドロジェンポリシロキサン中の、前記グリセリン誘導体基含有化合物の炭素-炭素二重結合に付加させたい珪素結合水素原子の物質質量]の比は0.8~1.5となる範囲が好ましく、1.0~1.3となる範囲がより好ましい。すなわち、本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーン又はグリセリン誘導体変性シリコーン含有組成物を合成する場合には、グリセリン誘導体基含有化合物を若干過剰に使用することがより好ましい。上記の比が1.5を超える仕込みも可能であるが、残存原料の割合が増えるために非経済的である。なお、ヒドロシリル化反応中にグリセリン誘導体基含有化合物中の末端炭素-炭素二重結合が内部転移して不活性化する副反応が同時に起こるため、上記の比が0.8~1.0の場合にはヒドロシリル化反応によって消費される珪素結合水素原子は理論値である0.8~1.0の範囲よりも若干少ない範囲内に落ち着き、従って0~0.2よりも若干多い比率で珪素結合水素原子が残存する。しかし、反応条件

により、グリセリン誘導体基中に含まれる水酸基や反応溶媒のアルコール性水酸基等との脱水素反応を生じさせ、当該残存珪素結合水素原子を消費することも可能である。

[0124] 一方、上記の比が0.8未満では、未反応のオルガノヒドロジェンポリシロキサンが残存するおそれがある。このようなグリセリン誘導体変性シリコーン又はグリセリン誘導体変性シリコーン含有組成物を外用剤又は化粧品原料として用いた場合には、残存するオルガノヒドロジェンポリシロキサンが他の原料と反応し、水素ガスが発生する原因となり、配合先の外用剤又は化粧料の変質、火災の原因、容器の膨張等の好ましくない影響をもたらす。また、上記の比が0.8未満の状況下で、脱水素反応により残存した珪素結合水素原子を消費しようとした場合、Si-O-C架橋結合の割合が増えるため製造中にゲル化する危険が高まる。したがって、安全にオルガノヒドロジェンポリシロキサンを完全消費できるように、上記の比が0.8を超える、すなわち、グリセリン誘導体基含有化合物を0.8当量より多い条件で反応させることが好ましい。

[0125] (架橋部にSi-C結合を有するグリセリン誘導体変性シリコーン)

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、ケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する液状の有機変性シリコーンであってもよい。

[0126] 前記有機変性シリコーンは、

(A) オルガノヒドロジェンポリシロキサン、

(B) 1分子中に1以上の反応性不飽和基を有するグリセリン誘導体基含有有機化合物、並びに

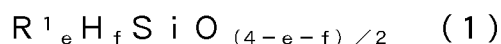
(C) (C1) 1分子中に平均で1より大きい数の反応性不飽和基を有する有機化合物、及び、(C2) 1分子中に1以上の反応性不飽和基及び1以上のエポキシ基を有する有機化合物からなる群から選択される1種類以上の有機化合物 {但し、前記(C)成分がグリセリン誘導体基含有有機基を含有する場合は前記(B)成分の使用は任意である}

を反応させることにより得ることができる。

[0127] (A) オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子水素原子を有する限り、特に限定されるものではないが、1分子中に平均で1個より多くの、好ましくは1.01~100、より好ましくは1.1~50、更により好ましくは1.2~25の、特に好ましくは1.3~10のケイ素原子結合水素原子を有するものが好ましく、直鎖状、分岐状又は網状のオルガノポリシロキサンを使用することができる。オルガノハイドロジェンポリシロキサン上のケイ素原子結合水素原子の位置についても制限はなく、主鎖上、又は、末端のいずれに位置してもかまわない。(A)成分としては1種類のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用してもよく、2種類以上のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用してもよい。

[0128] (A)成分としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 単位とからなる共重合体が例示される。

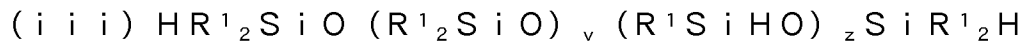
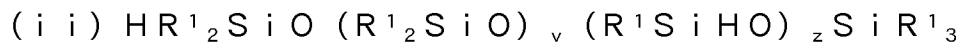
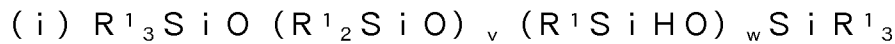
[0129] 前記(A)成分は、平均組成式(1)：



(式中、 R^1 は、互いに独立して、一価有機基を表し、 $1, 0 \leq e \leq 3, 0$ 、及び、 $0, 001 \leq f \leq 1, 5$ である)で表されるものが好ましい。

[0130] (A) オルガノハイドロジェンポリシロキサンは限定されず、直鎖状、一部分岐状を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは直鎖状である。またその分子量は特に限定されず、低分子量体から高分子量体まで使用できる。具体的には、数平均分子量が100~100万の範囲であることが好ましく、300~50万の範囲がより好ましい。

[0131] このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記構造式



(式中、 R^1 は上記のとおりであり、 v は0又は正の整数であり、 w は正の整数であり、 z は0又は正の整数である)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(i) 側鎖のみ、(ii) 側鎖又は分子鎖の片末端、(iii) 側鎖又は分子鎖の両末端にケイ素原子結合水素原子を有する直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

[0132] 一価有機基は、特に限定されるものではないが、以下の(D1)~(D10)

(D1) 炭素原子数1~60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、

(D2) $-R^8O(AO)_zR^9$ (式中、 AO は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基を表し、 R^8 は炭素原子数3~5の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^9 は水素原子、炭素原子数1~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、炭素原子数2~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状のアシル基を表し、 $z=1\sim100$ である)で表されるポリオキシアルキレン基、

(D3) 炭素原子数 1～30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、

(D4) 水酸基、

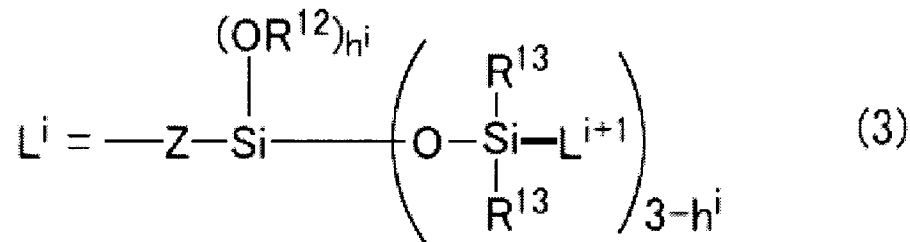
(D5) $-R^{10}-COOR^{11}$ (式中、 R^{10} は炭素原子数 2～20 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^{11} は炭素原子数 1～30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表す) で表されるエステル基、

(D6) $-R^{17}-OCOR^{18}$ (式中、 R^{17} は炭素原子数 2～20 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^{18} は炭素原子数 1～30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表す) で表されるエステル基

(D7) L^i

ここで、 L^i は $i = 1$ のときの下記一般式 (3) ;

[化43]



(式中、

R^{12} は、炭素原子数 1～30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、

R^{13} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基を表し、

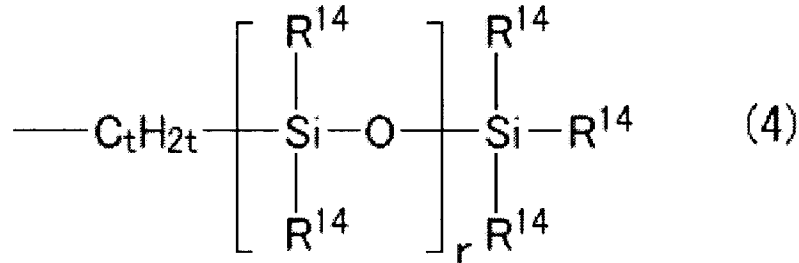
Zは二価有機基を表し、

i は L^i で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が k のとき $1 \sim k$ の整数であり、階層数 k は $1 \sim 10$ の整数であり、 L^{i+1} は i が k 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i =$

k のときは R^{13} であり、 h_i は 0～3 の範囲の数である) で表される、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基、

(D 8) 下記一般式 (4)

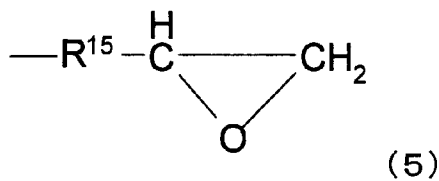
[化44]



(式中、 R^{14} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数 1～30 の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、 R^{14} のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 t は 2～10 の範囲の数であり、 r は 1～100 の範囲の数である) で表される、鎖状ポリシロキサン構造で置換されたアルキル基、

(D 9) 下記一般式 (5)

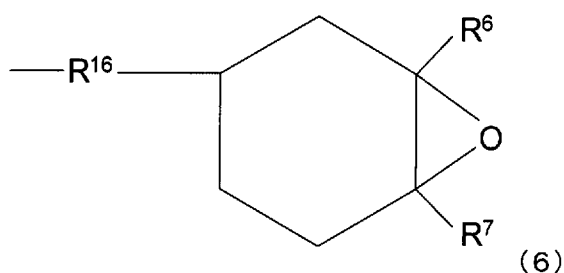
[化45]



(式中、 R^{15} は、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数 2～20 の二価炭化水素基を表す) で表される、エポキシ基、

(D 10) 下記一般式 (6)

[化46]



(式中、 R^{16} は、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数2～20の二価炭化水素基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基を表す)で表される、脂環式エポキシ基から選ばれることが好ましい。

[0133] (D1)、(D2)、(D5)～(D8)及び(D10)における、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基が挙げられる。一価炭化水素基は、アルケニル基以外の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、又は、フェニル基が特に好ましい。

[0134] (D2)、(D5)、(D6)、(D9)及び(D10)における、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基としては、以下のものが挙げられる。炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基としては、例えば、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等の炭素原子数1～30の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基；ビニレン基、アリレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基等の炭素原子数2～30のアルケニレン基；フェニレン基、ジフェニレン基等の炭素原子数6～30のアリーレン基；ジメチレンフェニレン基等の炭素原子数7～30のアルキレンアリーレン基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、カルビノール基、エポキシ基、グリシ

ジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基、アミド基、オキシアルキレン基等を含む有機基で置換された基が挙げられる。二価炭化水素基は、炭素原子数 1～30 のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数 1～6 のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数 3～5 のアルキレン基がより好ましい。

[0135] (D3) における、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等低級アルコキシ基や、ラウリルアルコキシ基、ミリスチルアルコキシ基、パルミチルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、ベヘニルアルコキシ基等高級アルコキシ基等が例示される。

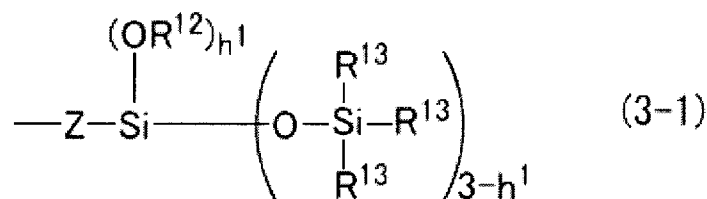
[0136] (D7) における炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基のうち、炭素原子数 1～6 のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状或いは環状のアルキル基が挙げられる。

[0137] 一般式 (3) において、 $i = k$ のとき、 R^4 はメチル基又はフェニル基であることが好ましい。特に、 $i = k$ のときはメチル基であることが好ましい。

[0138] 階層数 k は、工業的には 1～3 の整数であることが好適であり、より好適には、1 又は 2 である。各階層数において、 L^1 で示される基は以下のように表される。式中、 R^{12} 、 R^{13} 及び Z は前記と同様の基である。

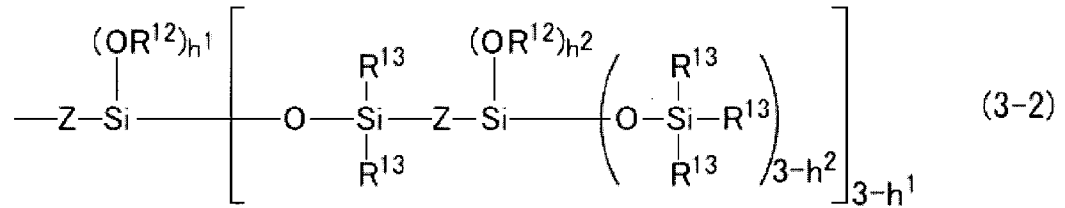
[0139] 階層数 $k = 1$ である場合、 L^1 は下記一般式 (3-1) で表される。

[化47]



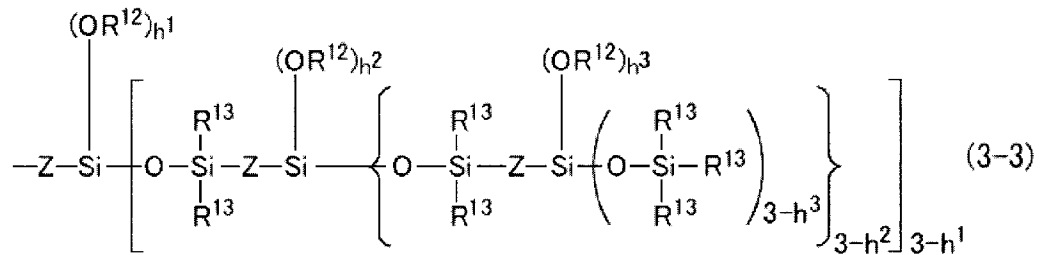
[0140] 階層数 $k = 2$ である場合、 L^1 は下記一般式 (3-2) で表される。

[化48]



[0141] 階層数 $k = 3$ である場合、 L^1 は下記一般式 (3-3) で表される。

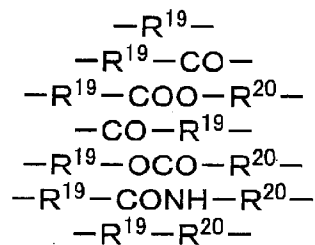
[化49]



[0142] 階層数が 1～3 の場合における一般式 (3-1) ～ (3-3) で示される構造において、 h^1 、 h^2 及び h^3 は各々独立に 0～3 の範囲の数である。これらの h^i は特に 0～1 の範囲の数であることが好ましく、 h^i が 0 であることが特に好ましい。

[0143] 一般式 (3) 及び (3-1) ～ (3-3) において、Z は、各々独立に、二価有機基であり、具体的には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基等の不飽和炭化水素基を末端に有する官能基を付加反応させることにより形成される二価の有機基が挙げられるが、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基の導入法に応じて、これらの官能基に限らず、適宜選択することができる。好ましくは、Z は、各々独立に、下記一般式：

[化50]

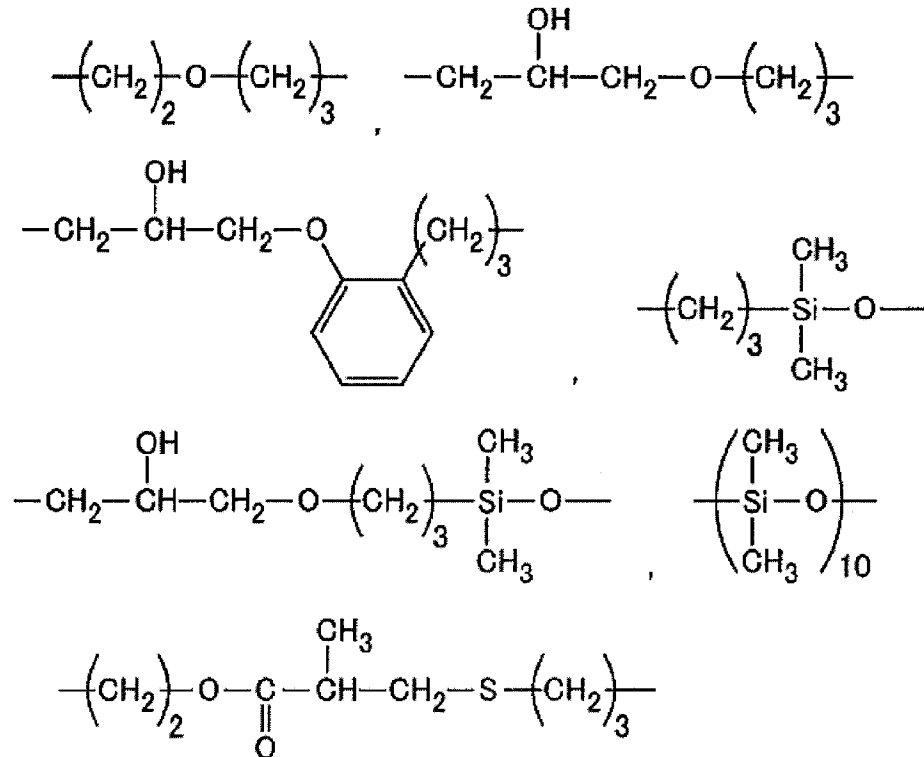


で示される二価の有機基から選ばれる基である。特に、 L^1 におけるZは、好適には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基の反応により導入される一般式 $-R^{19}-$ で示される二価の有機基である。同様に、Zはケイ素結合水素原子と、不飽和カルボン酸エステル基との反応により導入される $-R^{19}-COO-R^{20}-$ で示される二価の有機基が好適である。一方、階層数kが2以上であり、 $L^2 \sim L^k$ である L^i で示されるシリルアルキル基において、Zは炭素原子数2~10のアルキレン基または $-R^{19}-COO-R^{20}-$ で示される二価の有機基であることが好ましく、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基、 $-CH_2C(CH_3)COO-C_3H_6-$ から選択される基であることが特に好ましい。

[0144] 上記一般式中、 R^{19} は、各々独立に、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐鎖状の、炭素原子数2~22のアルキレン基若しくはアルケニレン基、又は、炭素原子数6~22のアリーレン基を表す。より具体的には、 R^{19} はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示され、 R^{20} は、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から選択される基であることが好ましい。

[0145] 上記一般式中、 R^{20} は、下記式で示される二価の有機基から選択される基である。

[化51]



[0146] (B) 反応性不飽和基を有するグリセリン誘導体基含有有機化合物は、反応性不飽和基及びグリセリン誘導体基含有有機基をそれぞれ1分子中に1以上有する限り、特に限定されるものではないが、好適には、分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体、より好ましくはモノー又はジ-又はトリ-又はテトラ-グリセリン誘導体である。これらは、例えば、ア릴モノグリセロール（モノグリセリンモノア릴エーテル）、ア릴ジグリセロール（ジグリセリンモノア릴エーテル）、トリグリセリンモノア릴エーテル、トリグリセリンジア릴エーテル、テトラグリセリンモノア릴エーテル等の分子鎖末端にアルケニル基等の反応性官能基を有するグリセリン誘導体であり、公知の方法により合成することができる。

[0147] (C) 成分としての(C1)1分子中に平均で1より大きい数の反応性不飽和基を有する有機化合物としては、1分子中に平均で1個より多くの、好ましくは1.01~10、より好ましくは1.2~8、更により好ましくは1.5~6の、特に好ましくは2.0~4.5の反応性不飽和基、好ましくは

炭素-炭素二重結合、を有する限り構造上の制限はなく、直鎖状、分岐状又は網状の、有機化合物を使用することができる。有機化合物としては、オルガノポリシロキサン又は不飽和脂肪族炭化水素又は不飽和ポリエーテル化合物が好ましい。有機化合物、好ましくはオルガノポリシロキサン又は不飽和脂肪族炭化水素又は不飽和ポリエーテル化合物、上の反応性不飽和基の位置についても制限はなく、主鎖上、又は、末端のいずれに位置してもかまわない。但し、架橋密度コントロールの容易さの点からは、一分子中に2つの不飽和基を有し、たとえばそれらが両末端に位置する高純度の化合物を用いることが好ましい。

[0148] 反応性不飽和基は不飽和脂肪族炭化水素基中に存在することが好ましい。不飽和脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数2~30のものが好ましく、2~20のものがより好ましい。炭素原子数2~30の一価の不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、2-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の直鎖又は分岐状のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；シクロペンテニルエチル基、シクロヘキセニルエチル基、シクロヘキセニルプロピル基等のシクロアルケニルアルキル基；及び、エチニル基、プロパルギル基等のアルキニル基が挙げられる。アルケニル基が好ましく、ビニル基及びヘキセニル基が特に好ましい。

[0149] (C1) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、反応性不飽和基を含む不飽和脂肪族炭化水素基はケイ素原子に結合することが好ましい。また、(C1) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、不飽和脂肪族炭化水素以外のケイ素原子に結合する基は、置換若しくは非置換の一価炭化水素基、又は、反応性官能基を有する一価有機基とすることができる。

[0150] 置換若しくは非置換の一価炭化水素基は、典型的には、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数1~30、好ましくは炭素原子数1~10、より好ましくは炭素原子数1~4の一価の飽和炭化水素基、炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~12の一価の芳香族炭化水

素基である。なお、(C1)成分は、一価有機基として水酸基やメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1~12のアルコキシ基を有していてもよい。

[0151] 炭素原子数1~30の一価の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖又は分岐状のアルキル基、並びに、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

[0152] 炭素原子数6~30の一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等のアリール基が挙げられる。フェニル基が好ましい。なお、本明細書において芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素のみからなる基以外に、芳香族炭化水素と脂肪族飽和炭化水素が複合した基をも含む。芳香族炭化水素と飽和炭化水素が複合した基の例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が挙げられる。

[0153] 上記の一価炭化水素基上の水素原子は、1以上の置換基によって置換されていてもよく、当該置換基は、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子）、水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、及び、イソシアネート基からなる群から選択される。上記置換基を少なくとも1つ有する一価飽和若しくは芳香族炭化水素基が好ましい。具体的には、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-カルボキシプロピル基、10-カルボキシデシル基、3-イソシアネートプロピル基等を挙げることができる。

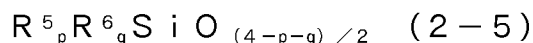
[0154] 反応性官能基を有する一価有機基としては、例えば、水酸基、メルカプト基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、及び、イソシアネート基からなる群から選択される反応性官能基を有する一価飽和若しくは芳香族炭化水素基が挙げられる。一価有機基に存在する反応性官能

基は1つであっても、複数であってもよい。好ましいR¹は、上記の反応性官能性基を少なくとも1つ有する一価飽和若しくは芳香族炭化水素基である。反応性官能基としては、具体的には、3-ヒドロキシプロピル基、3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-メルカプトプロピル基、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、アミノプロピル基、N-メチルアミノプロピル基、N-ブチルアミノプロピル基、N,N-ジブチルアミノプロピル基、3-(2-アミノエトキシ)プロピル基、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル基、3-カルボキシプロピル基、10-カルボキシデシル基、3-イソシアネートプロピル基等を挙げることができる。

[0155] (C1)成分としては、直鎖状若しくは分岐状のポリシロキサンが好ましい。直鎖状の(C1)成分としては、ジオルガノシロキサン単位及びトリオルガノシロキシ単位を含む重合体であることが好ましく、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、これらの重合体のメチル基の一部がエチル基、プロピル基等のメチル基以外のアルキル基や3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基で置換された重合体、及び、これらの重合体の2種以上の混合物が例示され、特に、分子鎖両末端のみに不飽和脂肪族炭化水素基、特にアルケニル基を有する直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0156] 分枝鎖状の(C1)成分としては、特に、ジオルガノシロキサン単位、オルガノシルセスキオキサン単位、及びトリオルガノシロキシ単位を含む重合体であることが好ましい。これらの単位中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリアル基；3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の一価炭化水素基が好ましく、極少量の水酸基、更にはメトキシ基等のアルコキシ基を有していてもよいが、この重合体中の少なくとも2個のケイ素原子結合有機基は不飽和脂肪族炭化水素基、特にアルケニル基であることが必要である。また、これらの単位の比率は限定されないが、この重合体において、ジオルガノシロキサン単位が80.00~99.65モル%の範囲内の量であり、オルガノシルセスキオキサン単位が0.10~10.00モル%の範囲内の量であり、及び残りのモル%がトリオルガノシロキシ単位であることが好ましい。

[0157] (C1)成分としては、例えば、平均組成式(2-5)：



(式中、 R^5 は、互いに独立してもよいが R^6 とは異なる一価有機基を表し、 R^6 は、互いに独立して、炭素原子数2~30の一価の不飽和脂肪族炭化水素基を表し、 $1.0 \leq p \leq 2.5$ 、及び、 $0.001 \leq q \leq 1.5$ である)で表される不飽和基含有シリコン化合物が挙げられる。炭素原子数2~30の一価の不飽和脂肪族炭化水素基は既述のとおりである。

[0158] 平均組成式(2-5)において、 R^5 である一価有機基は特に限定されるものではないが、以下の(E1)~(E6)：

(E1) 炭素原子数1~60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基(但し、脂肪族不飽和基を有する炭素原子数2~20の一価炭化水素基を除く)

(E 2) 水酸基

(E 3) $-R^{10}-COOR^{11}$ (式中、 R^{10} 及び R^{11} は上記の通りである) で表されるエステル基

(E 4) $-R^{17}-OCOR^{18}$ (式中、 R^{17} 及び R^{18} は上記の通りである) で表されるエステル基

(E 5) $-R^{21}-NR^{22}COR^{23}$ (式中、 R^{21} は炭素原子数2~20の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^{22} は水素原子又は炭素原子数1~20の置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、 R^{23} は炭素原子数1~30の置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表す) で表されるアミド基

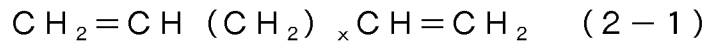
(E 6) $-R^{24}-CONR^{25}R^{26}$ (式中、 R^{24} は炭素原子数2~20の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^{25} 及び R^{26} は、各々独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表す) で表されるアミド基

から選ばれるものが好ましい。置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基又は二価炭化水素基の定義、種類等は既述のとおりである。

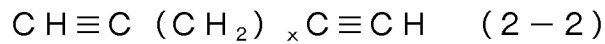
[0159] 一方、(C 1) 成分は、不飽和脂肪族炭化水素であってもよい。不飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、各種の、ジエン、ジイン、エンイン等の2以上の反応性不飽和基を有するものが挙げられる。架橋の点ではジエン、ジイン、及びエンインが好ましい。ジエン、ジイン、及び、エンインは、少なくとも2つの反応性不飽和基が分子内で1以上、好ましくは2以上、の単結合によって隔てられた構造を有する化合物群である。これらの不飽和脂肪族炭化水素基は分子鎖末端に存在してもよく、分子鎖途中にペンダント基として存在してもよい。

[0160] (C 1) 成分としての不飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、炭素原子数

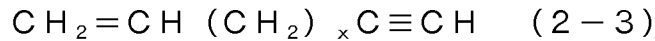
2～30の α , ω -不飽和アルケン及びアルキンが挙げられる。(C1)成分としては、例えば、一般式(2-1)：



(式中、 $1 \leq x \leq 20$ である)で表される α , ω -ジエン、一般式(2-2)：

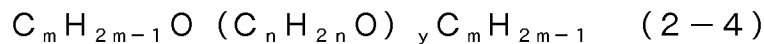


(式中、 $1 \leq x \leq 20$ である)で表される α , ω -ジイン、一般式(2-3)：



(式中、 $1 \leq x \leq 20$ である)で表される α , ω -エン-インが挙げられる。

[0161] (C1)成分としての不飽和ポリエーテル化合物としては、例えば、 α , ω -不飽和ポリエーテルが挙げられる。(C1)成分としては、例えば、一般式(2-4)：



(式中、 $2 \leq m \leq 20$ 、 $2 \leq n \leq 4$ 、 y はオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位の繰返し数の合計値であり、 $1 \leq y \leq 180$ である)で表されるビスアルケニルポリエーテル化合物が挙げられる。

[0162] (C1)成分としての不飽和脂肪族炭化水素としては、具体的には、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-

オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 13-テトラデカジエン、1, 19-エイコサジエン、1, 3-ブタジエン、1, 5-ヘキサジイン、1-ヘキセン-5-イン等が挙げられる。

[0163] (C1) 成分は単独で使用することもできるし、構造の異なる2種以上の成分を併用することも可能である。すなわち、(C1) 成分は、1種類以上のオルガノポリシロキサン及び1種類以上の不飽和脂肪族炭化水素の混合物であってもよい。したがって、ここでの「平均で1より大きい数の反応性不飽和基を有する」とは、2種以上のオルガノポリシロキサン及び／又は不飽和脂肪族炭化水素を使用した場合には、平均して、1分子当たり1個より多くの反応性不飽和基を有するという意味である。

[0164] (C) 成分としての(C2) 1分子中に1以上の反応性不飽和基及び1以上のエポキシ基を有する有機化合物としては、1分子中に合計で2以上の、好ましくは2~10、より好ましくは2~7、更により好ましくは2~5の、特に好ましくは2~4の反応性不飽和基及びエポキシ基を有する限り構造上の制限はなく、直鎖状、分岐状又は網状の、有機化合物を使用することができる。有機化合物としては、オルガノポリシロキサン又は不飽和脂肪族炭化水素が好ましい。有機化合物、好ましくはオルガノポリシロキサン又は不飽和脂肪族炭化水素、上の反応性不飽和基の位置についても制限はなく、主鎖上、又は、末端のいずれに位置してもかまわない。但し、架橋密度コントロールの容易さの点からは、一分子中の不飽和基とエポキシ基の合計が2である、高純度の化合物を用いることが好ましい。

[0165] 反応性不飽和基は不飽和脂肪族炭化水素基中に存在することが好ましい。不飽和脂肪族炭化水素基としては既述したものを挙げるができる。

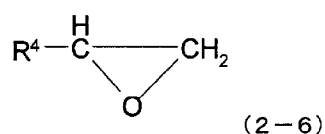
[0166] (C2) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、反応性不飽和基を含む不飽和脂肪族炭化水素基及び／又はエポキシ基含有有機基はケイ素原子に結合することが好ましい。また、(C2) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、不飽和脂肪族炭化水素又はエポキシ基含有有機基以外のケイ素

原子に結合する基は、既述の、置換若しくは非置換の一価炭化水素基、又は、反応性官能基を有する一価有機基とすることができる。

[0167] (C2) 成分としては、少なくとも1つのエポキシ基を有するエポキシ基含有不飽和脂肪族炭化水素が好ましい。不飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、既述した、不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物が挙げられる。一価不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物が好ましい。

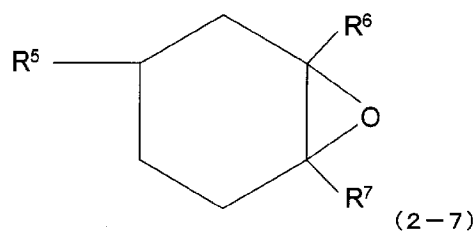
[0168] (C2) 成分としては、例えば、一般式 (2-6) :

[化52]



(式中、 R^4 は、1つの反応性不飽和基を有しており、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数2~20の一価炭化水素基を表す) で表される不飽和エポキシ化合物、一般式 (2-7) :

[化53]



(式中、 R^5 は、1つの反応性不飽和基を有しており、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の、炭素原子数2~20の一価炭化水素基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素原子数1~30の一価炭化水素基を表す) で表される、不飽和基含有脂環式エポキシ化合物が挙げられる。上記一般式における反応性不飽和基、及び、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基の定義、種類等は既述のとおりである。

[0169] (C2) 成分としてのエポキシ基含有不飽和脂肪族炭化水素としては、具体的には、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、1-メ

チル-4-イソプロペニルシクロヘキセンオキシド、1,4-ジメチルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、ジシクロペンタジエンモノオキシド、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセン、2,6-ジメチル-2,3-エポキシ-7-オクテンが例示される。これらの中でも、4-ビニルシクロヘキセンオキシドが好ましい。

[0170] (C2) 成分は単独で使用することもできるし、構造の異なる2種以上の成分を併用することも可能である。

[0171] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンを製造するための反応は、反応溶媒の存在下又は不存在下、公知の方法に従って行うことができる。本発明における不飽和基とSi-H基との反応はヒドロシリル化反応である。また、(C2) 1分子中に1以上の反応性不飽和基及び1以上のエポキシ基を有する有機化合物エポキシドを利用して架橋を行う場合には、不飽和基とSi-H基との反応による結合と、エポキシ基同士の自己開環重合(Si-H基と白金触媒の存在下で生じるカチオン性の重合反応)によるエーテル結合生成の両方が起こり、架橋が形成される。この反応を促進するため、紫外線等高エネルギー線の照射や一般的なカチオン重合用触媒を更に追加することもできる。

[0172] 反応溶媒としては、非反応性であれば特に限定されるものではないが、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ジオキサン、THF等のエーテル系溶剤；n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；四塩化炭素等の塩素化炭化水素系の有機溶剤を挙げることができる。後述する油剤を反応溶媒として使用してもよい。反応溶媒として油剤を用いた場合、ケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する液状の有機変性シリコーン及び油剤からなる組成物を直接得ることができる。

[0173] ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に

行うことにより低温で、短時間に反応が進行するので好ましい。ヒドロシリル化反応触媒としては、例えば、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物を挙げることができ、その触媒活性が高いことから白金化合物が特に有効である。白金化合物の例としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に金属白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコール触媒等の白金錯体を挙げることができる。触媒の使用量は、白金触媒を使用する場合、金属白金として0.5～1000ppm程度である。

[0174] ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常30～150℃であり、反応時間は、通常10分間～24時間、好ましくは1～10時間である。

[0175] ヒドロシリル化反応又はエポキシ基のカチオン性重合反応により、(A)成分は(C)成分によって架橋され、(A)成分由来のポリシロキサン鎖が(C)成分由来の炭素-ケイ素結合を含む架橋部によって連結される。また、(A)成分は(B)成分由来のグリセリン誘導体基含有有機基を備える。このようにして、本発明に係るケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する液状のグリセリン誘導体変性シリコーンを得ることができる。

[0176] なお、本発明に係るケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する液状のグリセリン誘導体変性シリコーンは、本質的に、(C)成分由来の炭素-ケイ素結合を含む架橋部により連結されてなる構造を有するものであるが、一部にSi-O-C結合による架橋部を有していてもよい。当該構造は、(A)～(C)成分にシラノール基、アルコキシ基等の縮合反応可能な官能基を有する場合に、ポリシロキサン鎖間に形成されうる他、架橋条件がシビアである場合に、(B)成分由来のグリセリン誘導体基含有有機基中の水酸基が(A)のSi-H基と一部反応して、副次的に形成されうるためである。

[0177] 本発明に係るケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、

且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する液状のグリセリン誘導体変性シリコンの製造にあたっては、(A)成分と(B)成分の反応後に、(C)成分を(A)成分と更に反応させてもよいし、(A)成分と(C)成分の反応後に(B)成分を(A)成分と更に反応させてもよい。

[0178] (A)成分と(B)成分の反応後に、(C)成分を(A)成分と更に反応させる場合、(C)成分の反応性不飽和基と反応する(A)成分の1分子当たりのケイ素原子結合水素原子数の平均値は1.0以上が好ましい。すなわち、架橋部を構成し、(C)成分中の反応性不飽和基と反応する、(A)成分中の1分子あたりのケイ素原子結合水素原子の数は、平均して、1.0以上であり、0.2~1.5の範囲であることが好ましく、0.6~1.3の範囲が特に好ましい。

[0179] (グリセリン誘導体基含有交互共重合体)

前記グリセリン誘導体変性シリコンは、少なくとも、

(D)分子鎖の両末端に反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン、及び

(E)分子中に前記(D)オルガノポリシロキサンの分子鎖両末端に位置する反応性官能基と反応し得る2つの反応性官能基を有する有機化合物を反応させて得られる直鎖状のグリセリン誘導体基含有交互共重合体の形式のグリセリン誘導体変性シリコンであってもよい。反応性官能基の組み合わせは、特には限定されるものではないが、例えば、Si-H基とC=C基との組み合わせが挙げられる。この場合、グリセリン誘導体部分は前記(E)の分子中に含まれることが好適である。そのようなグリセリン誘導体基含有交互共重合体としては、例えば、特開2005-42097号公報に記載されるものが挙げられ、当該公報の記載は参照としてここに組み込まれる。

[0180] 本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコンには、酸化劣化を防止するため、フェノール類、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、芳香族アミン類、又はビタミン類等の酸化防止剤を配合して、酸化安定性を増加させることができる。化粧品、外用剤等の用途の場合、例えば、BH

T (2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)、ビタミンE等を添加すると更に安定性が向上する。このとき、使用する酸化防止剤の添加量は、その重量(質量)において、前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンに対し10~1000ppm、好ましくは50~500ppmとなる範囲である。

[0181] (高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する溶液の製造方法)

本発明の製造方法において、前記グリセリン誘導体変性シリコーン及び不純物、特に前記有機変性剤由来の不純物、を含有する混合物が、前記グリセリン誘導体変性シリコーンの溶媒を含む場合には、高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する溶液を製造することができる。

[0182] 前記溶媒は、前記グリセリン誘導体変性シリコーンの良溶媒である流体という条件を満たせば、任意のものを利用することが可能であるが、更に、前記グリセリン誘導体変性シリコーンの良溶媒であり、且つ、前記不純物の貧溶媒である流体という条件を満たすことが望ましい。例えば、前記溶媒は、常温~100℃で液状である各種のシリコーンオイル及び有機変性シリコーン、シランカップリング剤等の有機変性シラン化合物、非極性有機化合物又は低極性~高極性有機化合物から選択される1以上の油剤等であり、揮発性であっても不揮発性であってもよい。前記溶媒としては、シリコーン系油剤又はシランカップリング剤が最適であるが、非極性有機化合物及び低極性~高極性有機化合物の中では、炭化水素油、脂肪酸エステル油、液状脂肪酸トリグリセライドが好ましい。また、シリコーン系油剤と有機化合物との混合流体であってもよい。

[0183] 前記グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含有し、且つ、不純物、特に当該グリセリン誘導体変性シリコーンの原料である有機変性剤に由来する不純物を含有する混合物に、前記溶媒を添加するタイミングは、前記有機ワックスによる処理の前、後、処理中のどこであってもよい。更には、前記混合物が、後述する酸性水溶液の処理を受ける段階(前、後、処理中を含む)で、当該溶媒を既に含有していてもよい。これ以外の点に関しては、本発明に係る高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する溶液は、前記

本発明に係る高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法と同様に製造することができる。

[0184] 本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの溶液には酸化劣化を防止するため、既述の酸化防止剤を配合することができる。酸化防止剤の配合量についても既述のとおりである。

[0185] (グリセリン誘導体変性シリコーン及び不純物を含む混合物の酸処理及び臭気低減)

本発明の製造方法において、前記グリセリン誘導体変性シリコーン及び不純物、特に前記有機変性剤由来の不純物、を含有する混合物が、酸性水溶液によって処理されており、当該酸性水溶液の処理によって発生した臭気物質及び水が、加熱又は減圧により取り除かれている場合は、より高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンを得ることができる。

[0186] 前記酸性水溶液に含まれる酸性物質については任意に選択可能であるが、25℃で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25℃におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩を用いるのが最適である。また、当該酸性水溶液による処理を行う場合には、前記有機ワックスによる高純度化処理の前に実施することが好ましいが、前記有機ワックスによる高純度化処理の後または同時に実施することも可能である。

[0187] また、前記酸性水溶液による処理は、前記グリセリン誘導体変性シリコーンがヒドロシリル化反応により合成された場合に最も好適に実施することができる。したがって、ここでは、グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含有する混合物の酸処理及び臭気低減方法として、ヒドロシリル化反応により合成されたグリセリン誘導体変性シリコーンの場合を例として説明する。

[0188] 好適には、酸処理は、

(a x) 分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体、及び

(b x) オルガノヒドロジェンポリシロキサン

をヒドロシリル化反応させることにより、グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを主成分として含む反応混合物を合成する工程〔V〕；及び上記合成工程〔V〕と共に、又は、上記合成工程〔V〕の後に、グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを主成分として含む反応混合物を、

（c x）25℃で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25℃におけるpHが4以下である、1種類以上の酸性無機塩の存在下で処理する工程〔W〕

を含む。また、前記酸性無機塩を用いた処理工程は臭気原因物質の発生を伴うため、工程〔W〕の後に、加熱又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含むことが、臭気低減の実効の観点からより好ましい。

[0189] 一例として、工程〔V〕において、（a x）（ポリ）グリセリンモノアリルエーテル等のグリセリン誘導体、（b x）前記構造式（1-1A）で示される直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用し、成分（b x）中の珪素結合水素原子に対して、成分（a x）の物質量が過剰となる量で上記のヒドロシリル化反応を行った場合、構造式（1-1）で示されるグリセリン誘導体変性シリコーンが合成され、該グリセリン誘導体変性シリコーン及び未反応の成分（a x）を含有する、前記グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の粗製品が得られる。

[0190] 工程（W）は、特定の酸性無機塩を用いて該粗製品の加水分解処理を行うことにより、ポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合や側鎖部分の炭素-酸素結合の切断がほとんど起こらず、該組成物を高いレベルで低臭化し、経時における臭気の発生を有効に抑制するための工程である。

[0191] 前記工程（W）は、具体的には、加水分解により、グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の粗製品から、臭気原因物質を除去する工程であり、（c x）25℃で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25℃におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩の存在下で処理を行う

ことを特徴とする。なお、本発明におけるpHの値は、室温（25℃）下、試料水溶液をガラス電極を用いたpH計を用いて測定したpH値であり、本願におけるpH測定には、具体的には、東亜電波工業株式会社製「HM-10P」を用いた。

[0192] 成分（c x）である酸性無機塩としては、25℃で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHが4以下であることが必要であり、より好適にはpHが3.5以下であることが好ましく、2.0以下であることが特に好ましい。かかる水溶性の酸性無機塩を用いて該組成物の加水分解処理を行うことにより、C-O結合やSi-O結合の切断をほとんど生じることなく、該組成物を高いレベルで低臭化し、経時での着臭を有効に抑制することができる。

[0193] 酸性無機塩は例えば、二価以上の無機酸の少なくとも一価の水素原子が塩基により中和された酸性無機塩を用いることができる。二価以上の無機酸としては例えば、硫酸、亜硫酸等が挙げられる。塩基としては、アルカリ金属、アンモニア等が挙げられる。

[0194] 成分（c x）はより具体的には、硫酸水素イオン（ HSO_4^- ）又は亜硫酸水素イオン（ HSO_3^- ）及び1価の陽イオン（ M^+ ）からなる1種以上の酸性無機塩であることが好適であり、1価の陽イオン（ M^+ ）として、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンが例示される。特に好適には、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオンからなる群から選択される1種類以上の1価の陽イオンが好ましい。また、これらの酸性無機塩は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組合せて使用してもよい。更に、これらの酸性無機塩は室温（25℃）で固体であるため、処理後にろ過により容易に除去することができる。また水溶性であるため、製造後の洗浄工程においても水で容易に洗い流すことができる。

[0195] 一方、上記の（c x）成分の条件を満たさない酢酸塩やリン酸塩等による加水分解処理では、加水分解後の該組成物を十分に低臭化することができない。一方、塩酸等の強酸による加水分解処理や硫酸ジルコニア等の公知の固体

酸による加水分解処理では、一定の低臭化は実現できるが、加水分解時に該組成物のC-O結合やSi-O結合の切断が生じやすい。

[0196] 成分(c x)である酸性無機塩としては、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素ルビジウム、硫酸水素セシウム、硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム又は、これらの水和物が具体的に例示される。かかる酸性無機塩50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHは下表に示す通りである。低臭化という技術的効果から、pHが2.0以下の水溶性の酸性無機塩として、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム及び硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される1種以上の酸性無機塩の使用がもっとも好適である。

[表1]

酸性無機塩	pH (50g/L)
硫酸水素ナトリウム	1.5 以下
硫酸水素カリウム	2.0 以下
硫酸水素アンモニウム	1.5 以下
亜硫酸水素ナトリウム	3.5

[0197] 前記の酸性無機塩存在下の処理は、例えば、(1)ヒドロシリル化反応により合成されたグリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の反応系(例えば、フラスコ等の反応容器)中に、上記の酸性無機塩を添加して、攪拌する分解処理、(2)酸性無機塩と水若しくは酸性無機塩と水と親水性溶媒を添加して、攪拌する加水分解処理等を意味する。酸性無機塩を用いた処理工程は、水及び/又は親水性媒体の存在下に行うことが好ましい。

[0198] 特に、前記工程[V]の後、グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の粗製品を含む反応系中に、少なくとも酸性無機塩と水とを添加して、場合により相溶性を改善し処理効率を高める目的で更に他の親水性溶媒を追加して、更に機械力を用いて攪拌する加水分解処理が好ましい。加水分解処理は任意の温度、処理時間を選択して行うことができ、0~200℃、より好ましくは50~100℃の温度条件で、0.1~24時間、

より好ましくは0.5～10時間程度の反応時間で行うことが好ましい。酸性無機塩の使用量は処理装置及び処理時間に依りて適宜選択することができるが、グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物に対して50～10,000ppmの範囲が好ましく、100～5,000ppmの範囲がより好ましい。

[0199] 前記酸処理後に、臭気の原因物質である低沸分（プロピオンアルデヒド等）を除去するストリッピング工程を含むことが好ましい。また、ストリッピング後に、再び酸性無機塩存在下の処理を行うことでより多くのプロペニルエーテル基含有グリセリン誘導体等を加水分解することができ、臭気原因物質であるプロピオンアルデヒド等を除去することができる。このとき、酸性無機塩が残存しているため、新たに酸性無機塩を追加する必要はなく、水に代表される親水性溶媒のみを添加すればよいという利点がある。すなわち、上記の工程〔W〕及びストリッピング工程は、低臭化の程度を高める目的等で2回以上繰り返し行うことができる。

[0200] なお、ストリッピング工程によって留去される「低沸物」には、臭気の原因物質であるプロピオンアルデヒドのほか、ヒドロシリル化反応（工程〔V〕）に使用した反応溶媒、低臭化処理工程で使用した水、その他の親水性溶媒等が含まれる。

[0201] ストリッピング工程（低沸物の留去）は、工程〔W〕の前工程として、グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の粗製品に対して実施してもよいし、工程〔W〕の後工程として、グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物に対して実施してもよい。また、工程〔W〕の前工程及び後工程としてそれぞれ実施することもできる。好適には、上記の工程〔W〕に次いで、加水分解反応により生成した臭気原因物質であるプロピオンアルデヒドを除去する目的で行うことが好ましい。

[0202] 除去方法としては、常圧下或いは減圧下でのストリッピングが好ましく、120℃以下で行うことが好ましい。効率よくストリッピングするためには、減圧下で行うか、例えば窒素ガスのような不活性ガス注入下で行うことが好

ましい。低沸物の留去操作の一例を具体的に示せば、低沸物が含まれているグリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物の粗製品を、還流冷却管、窒素挿入口等を備えたフラスコに仕込み、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して昇温し、圧力と温度を一定に保持することにより軽質物を留去させる。ここに減圧条件としては、0.1~10.0 kPaとされ、加熱温度としては40~120℃とされ、処理時間としては10分間~24時間とすることが一般的である。

[0203] 更に、前記酸処理工程後に、塩基性物質によってグリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物を中和処理してもよい。塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア水、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基、各種アミン類、塩基性アミノ酸等の有機塩基等を挙げることができる。塩基性物質の量はグリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物を含む反応系を中和する量が好ましいが、必要に応じて、弱酸性又は弱アルカリ性となるよう添加量を加減することもできる。

[0204] なお、前記酸処理工程後に得られたグリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物に対して、更に、100ppm~50000ppmに相当する量のアルカリ性緩衝剤を添加してもよい。前記グリセリン誘導体変性シリコーンを主成分として含む反応混合物は、中和や濾過工程を経ても微量の酸が局所的に溶存している場合がある。アルカリ性緩衝剤を添加しておくことにより、当該グリセリン誘導体変性シリコーンを配合した化粧料等の液性がアルカリ側に保たれるため、グリセリン誘導体変性シリコーンの不純物に由来する着臭発生リスクを減らすことができる。有用なアルカリ性緩衝剤は、強塩基と弱酸の組み合わせからなるアルカリ性緩衝剤であれば特に制限されるものではないが、リン酸3ナトリウム、リン酸3カリウム、クエン酸3ナトリウム、酢酸ナトリウム等のアルカリ性緩衝剤が例示される。なお、これらのアルカリ性緩衝剤は、グリセリン誘導体変性シリコーン、ないしはそれを主成分として含む混合物からなる化粧料原料等に添加しても良く、その他の化

粧料原料や水を含むグリセリン誘導体変性シリコーン組成物や化粧料の調製段階や配合後の組成物に添加しても良い。但し、本発明においては、本発明の特長である有機ワックスを用いる高純度化処理を、前記グリセリン誘導体変性シリコーンないしはそれを主成分として含む混合物に対し、必要に応じて水を含む酸性溶液存在下の処理を行った後に実施するため、高純度化と併せて十分な無臭化が達成される。したがって、本発明の製造方法を利用する限り、経時着臭を抑制する目的で更にアルカリ性緩衝剤を添加する必要性は低い。

[0205] 前記グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを主成分として含む混合物に対して、工程〔W〕にかかる酸性無機塩存在下の処理の前工程又は後工程として、水素添加処理を行うこともできる。水素添加反応による無臭化処理は、上記の工程〔W〕にかかる酸性無機塩存在下の処理後に、水素添加反応による処理を行ってもよいし、一方、水素添加反応による処理を行った後に、上記の工程〔W〕にかかる酸性無機塩存在下に処理してもよい。ただし、水素添加処理は、一般的には製品製造時のコスト増につながる。本発明においては、本発明の特長である有機ワックスを用いる高純度化処理を、前記グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを主成分として含む混合物に対し、必要に応じて水を含む酸性溶液存在下の処理を行った後に実施するため、高純度化と併せて水素化処理を上回る無臭化が達成される。したがって、本発明の製造方法を利用する限り、無臭化目的で更に水素添加処理を行う意味はない。

[0206] 本発明の第2の態様は、本発明の製造方法により得られた高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含む外用剤若しくは化粧料又は工業用材料である。

[0207] <外用剤・化粧料>

[0208] 本発明の製造方法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、外用剤又は化粧料に好適に配合することができ、本発明の外用剤又は化粧料を構成することができる。また、本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含む外用剤及び化粧料用の原料を製造し、外

用剤又は化粧品に配合することもできる。

[0209] 特に、本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、特異臭がなく、処方中や経時による着臭もほとんどない。しかも、グリセリン誘導体変性シリコーンの主鎖を構成し得るケイ素-酸素結合及び側鎖を構成し得る炭素-酸素結合がほとんど切断されないという利点がある。したがって、本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは人体に使用される外用剤及び化粧品の原料として好適に利用することができる。

[0210] 前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンをシリコーン油、有機油、アルコール類等の適当な媒体で希釈して外用剤又は化粧品用の原料することができる。外用剤又は化粧品用の原料中に占める、前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの割合は、原料の全重量（質量）を基準にして、10～100重量（質量）%が好ましく、20～100重量（質量）%がより好ましく、30～100重量（質量）%が更により好ましい。外用剤又は化粧品に配合される原料の割合は特に限定されるものではないが、例えば、外用剤又は化粧品の全重量（質量）を基準にして、0.1～40重量（質量）%、好ましくは1～30重量（質量）%、より好ましくは2～20重量（質量）%、更により好ましくは3～10重量（質量）%の範囲とすることができる。

[0211] 本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、その構造及び所有する官能基の種類に応じて、特許文献14（国際公開特許 WO 2011/049248号公報）、特許文献15（国際公開特許 WO 2011/049247号公報）及び特許文献17（特開2012-046507号公報）に記載された共変性オルガノポリシロキサン、又は、特許文献16（国際公開特許 WO 2011/049246号公報）に記載された新規オルガノポリシロキサン共重合体と共通の用途に適用することが可能である。また、本発明の製造方法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、任意の化粧品原料成分との組み合わせ、外用剤、特に化粧品の剤形、種類及び処方例においても、特許文献14、特許文献15及び特許

文献 17 に記載された共変性オルガノポリシロキサン、又は、特許文献 16 に記載された新規オルガノポリシロキサン共重合体と同様に使用でき、各種化粧料等に配合することができる。

[0212] 本発明に係る外用剤は、化粧料又は医薬として人体に適用される組成物であれば、特にその制限はない。本発明の化粧料は、具体的な製品としては、皮膚洗浄剤製品、スキンケア製品、メイクアップ製品、制汗剤製品、紫外線防御製品等の皮膚用化粧品；毛髪用洗浄剤製品、整髪料製品、毛髪用着色料製品、養毛料製品、ヘアリンス製品、ヘアコンディショナー製品、ヘアトリートメント製品等の頭髪用化粧品；浴用化粧品が例示される。本発明の医薬は、発毛剤、育毛剤、鎮痛剤、殺菌剤、抗炎症剤、清涼剤、皮膚老化防止剤が例示されるが、これらに限定されない。

[0213] 外用剤は人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであり、例えば、医薬有効成分を配合して各種疾患の治療に使用することができる。化粧料も人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであるが、美容目的で使用されるものである。外用剤又は化粧料としては、制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤若しくは皮膚化粧料、又は、毛髪洗浄剤、毛髪外用剤又は毛髪化粧料が好ましい。

[0214] 本発明に係る制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤又は皮膚化粧料は、本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有しており、その形態は特に限定されないが、溶液状、乳液状、クリーム状、固形状、半固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、油中水型或いは水中油型の乳化組成物（エマルジョン組成物）のいずれであってもよい。具体的には、本発明に係る皮膚外用剤又は皮膚化粧料等として、化粧水、乳液、クリーム、日焼け止め乳液、日焼け止めクリーム、ハンドクリーム、クレンジング、マッサージ料、洗浄剤、制汗剤、脱臭剤等の基礎化粧品；ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、口紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、ネイルエナメル等のメーキャップ化粧品等が例示される。

[0215] 同様に、本発明に係る毛髪洗浄剤、毛髪外用剤又は毛髪化粧料は、本発明の製造方法で得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有しており

、様々な形態で使用できる。例えば、それらをアルコール類、炭化水素類、揮発性環状シリコン類等に溶解又は分散させて用いてもよいし、更には乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンの形態で用いることもできる。また、プロパン、ブタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン、ジクロルテトラフルオロエタン、炭酸ガス、窒素ガス等の噴射剤を併用してスプレーとして用いることもできる。この他の形態としては、乳液状、クリーム状、固形状、半固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状等が例示される。これらの様々な形態でシャンプー剤、リンス剤、コンディショニング剤、セットローション剤、ヘアスプレー剤、パーマメントウエーブ剤、ムース剤、染毛剤等として使用できる。

[0216] その他の本発明に係る化粧品又は外用剤組成物の種類、形態及び容器は、特許文献14の段落0230～0233等を開示されたものと共通である。

[0217] 本発明の外用剤又は化粧品は、本発明の効果を妨げない範囲で通常の外用剤又は化粧品に使用される成分、水、粉体又は着色剤、アルコール類、水溶性高分子、皮膜形成剤、油剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、界面活性剤、樹脂、紫外線吸収剤、塩類、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等、生理活性物質、医薬有効成分、香料を添加することができ、これらは特に限定されるものではない。

[0218] 本発明に係る化粧品又は外用剤に用いることのできる水は、人体に有害な成分を含有せず、清浄であればよく、水道水、精製水、ミネラルウォーター、海洋深層水等が例示される。

[0219] （油剤）

本発明に係る化粧品又は外用剤に用いることのできる油剤は、好適には、5～100℃で液状であるシリコンオイル、非極性有機化合物又は低極性～高極性有機化合物から選択される1以上の油剤であり、非極性有機化合物及

び低極性～高極性有機化合物としては、炭化水素油及び脂肪酸エステル油及び液状脂肪酸トリグリセライドが好ましい。これらは、特に化粧料の基材として広く用いられている成分であるが、これらの油剤には、公知の植物性油脂類、動物性油脂類、高級アルコール類、脂肪酸トリグリセライド、人工皮脂、フッ素系油から選択される1種類又は2種類以上を併用しても良い。

[0220] また、炭化水素油及び／又は脂肪酸エステル油をシリコンオイルと併用することにより、シリコンオイル特有のさっぱりとした感触に加えて、肌上の水分を保持し、化粧料に肌や毛髪が潤うような保湿感（「しっとりした感触」ともいう）や滑らかな感触を付与することができ、しかも、化粧料の経時安定性を損なわないという利点がある。更に、炭化水素油及び／又は脂肪酸エステル油とシリコンオイルを含有する化粧料は、これらの保湿成分（炭化水素油及び／又は脂肪酸エステル油）を肌上又は毛髪上により安定かつ均一な状態で塗布することができるので、保湿成分の肌上の保湿効果が向上する。したがって、非シリコン系油剤（炭化水素油、脂肪酸エステル油等）のみを含む化粧料に比して、非シリコン系油剤と共にシリコンオイルを含む化粧料は、より滑らかでしっとりした感触を付与することができるという利点がある。

[0221] これらの油剤は、特許文献14の段落0130～0135、段落0206等
に開示されたものと共通である。なお、フッ素系油としては、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ン等が挙げられ
る。

[0222] （粉体又は着色剤）

本発明に係る化粧料又は外用剤に用いることのできる粉体又は着色剤は、化粧料の成分として一般に使用されるものであり、白色及び着色顔料、並びに、体質顔料を含む。白色及び着色顔料は化粧料の着色等に使用され、一方、体質顔料は、化粧料の感触改良等に使用される。本発明における「粉体」としては、化粧料に通常使用される白色及び着色顔料、並びに、体質顔料を特に制限なく使用することができる。本発明において、1種類又は2種類以上

の粉体を配合することが好ましい。粉体の形状（球状、棒状、針状、板状、不定形状、紡錘状、繭状等）、粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、及び、粒子構造（多孔質、無孔質等）は何ら限定されるものではないが、平均一次粒子径が1 nm～100 μmの範囲にあることが好ましい。特に、これらの粉体又は着色剤を顔料として配合する場合、平均粒子径が1 nm～20 μmの範囲にある無機顔料粉体、有機顔料粉体、樹脂粉体から選択される1種類又は2種類以上を配合することが好ましい。

[0223] 粉体としては、例えば、無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体（金属石鹼）、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料等が挙げられ、これらを複合化したものを使用することができる。更に、これらの表面に撥水化処理を行ったものを挙げるができる。

[0224] これらの具体例は、特許文献14の段落0150～0152等の開示された粉体又は着色剤と共通である。

[0225] 例示された粉体のうち、シリコーンエラストマー粉体について特に説明する。シリコーンエラストマー粉体は、主としてジオルガノシロキシ単位（D単位）からなる直鎖状ジオルガノポリシロキサンの架橋物であり、側鎖若しくは末端に珪素結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと側鎖若しくは末端にアルケニル基等の不飽和炭化水素基を有するジオルガノポリシロキサンを、ヒドロシル化反応触媒下で架橋反応させることによって好適に得ることができる。シリコーンエラストマー粉体は、T単位及びQ単位からなるシリコーン樹脂粉体に比して、柔らかく、弾力があり、また、吸油性に優れるため、肌上の油脂を吸収し、化粧崩れを防ぐことができる。そして、前記本発明の製法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンにより表面処理を行うと、処理効率がよく均質な処理が可能であるため、シリコーンエラストマー粉体のスエード調の感触を減じることなく、当該高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの種類に応じた特有の効果や感触を付与することができる。更に、シリコーンエラストマー粉体と共に前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを化粧品に配合する場合は、化粧品

全体における当該粉体の分散安定性が改善され、経時的に安定な化粧料を得ることができる。

[0226] シリコーンエラストマー粉体は、球状、扁平状、不定形状等種々の形状を取りうる。シリコーンエラストマー粉体は油分散体の形態であってもよい。本発明の化粧料には、粒子形状を有するシリコーンエラストマー粉体であり、電子顕微鏡を用いた観察による一次粒子径及び／又はレーザー回析／散乱法で測定された平均一次粒子径が0.1～50 μ mの範囲に入り、且つ、一次粒子の形状が球状のシリコーンエラストマー粉体を好適に配合することができる。シリコーンエラストマー粉体を構成するシリコーンエラストマーは、JIS K 6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」のタイプAデュロメータによる硬さが80以下のものが好ましく、65以下のものがより好ましい。

[0227] かかるシリコーンエラストマー粉体のうち、特にシリコーンエラストマー球状粉体の具体例は、特許文献14の段落0168に開示されたものと共通であり、同段落0150～0152にも例示される通り、撥水化等各種表面処理を行ったシリコーンエラストマー粉体でもよい。

[0228] 本発明の化粧料又は外用剤には、更に、その他の界面活性剤を配合することができる。これらの界面活性剤は、皮膚や髪洗净成分或いは油剤の乳化剤として機能する成分であり、化粧料の種類及び機能に応じて所望のものを選択しうる。より具体的には、他の界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び、半極性界面活性剤からなる群より選択することができるが、特に、シリコーン系のノニオン性界面活性剤を併用することが好ましい。

[0229] これらの界面活性剤は、特許文献14の段落0162, 0163, 0195～0201等を開示されたものと共通である。本発明の製法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、分子内に極性基と非極性基とを有するので、分散剤としての機能を有する。このため、ノニオン性界面活性剤と併用した場合に、ノニオン性界面活性剤の性能を向上させる助剤として

機能して、製剤全体としての安定性を改善できる場合がある。特に、本発明の製法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンないしは高純度グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する溶液は、各種変性シリコーンとの相溶性・親和性が改善されているため、ポリオキシアルキレン変性シリコーン、ポリグリセリル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、糖変性シリコーン、糖アルコール変性シリコーンと併用することが可能であり、これらのシリコーン系のノニオン性界面活性剤は、アルキル分岐、直鎖シリコーン分岐、シロキサンデンドリマー分岐等が親水基と同時に必要に応じ施されているものも好適に用いることができる。

[0230] 本発明の化粧料又は外用剤には、その目的に応じて、1種又は2種以上の多価アルコール及び／又は低級一価アルコールを用いることができる。これらのアルコール類は、特許文献14の段落0159、0160等を開示されたものと共通である。

[0231] 本発明の化粧料又は外用剤には、その目的に応じて、1種又は2種以上の無機塩類及び／又は有機酸塩を用いることができる。これらの塩類は、出願人らが特許文献14の段落0161等を開示されたものと共通である。

[0232] 本発明の化粧料又は外用剤には、その目的に応じて、架橋性オルガノポリシロキサン、オルガノポリシロキサンエラストマー球状粉体、シリコーン樹脂、アクリルシリコーンデンドリマーコポリマー、シリコーン生ゴム、ポリアミド変性シリコーン、アルキル変性シリコーンワックス、アルキル変性シリコーンレジンワックスからなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。これらのシリコーン系成分は、特許文献14の段落0162～0194等を開示されたものと共通である。

[0233] 本発明の化粧料又は外用剤には、その目的に応じて、1種又は2種以上の水溶性高分子を用いることができる。これらの水溶性高分子は、特許文献14の段落0201等を開示されたものと共通である。

[0234] 本発明の化粧料又は外用剤には、その目的に応じて、1種又は2種以上の紫外線防御成分を用いることができる。これらの紫外線防御成分は、特許文献

14の段落0202～0204等が開示された有機系及び無機系の紫外線防御成分と共通であるが、特に、好適に使用できる紫外線防御成分は、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]1,3,5-トリアジン} {INCI:オクチルトリアゾン}、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン} {INCI:ビス-エチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、商品名:登録商標チノソルブS}等のトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの紫外線防御成分は、汎用されており、入手が容易で、かつ紫外線防御効果が高いため好適に使用することができる。特に、無機系と有機系の紫外線防御成分を併用することが好ましく、UV-Aに対応した紫外線防御成分とUV-Bに対応した紫外線防御成分を併用することが更に好ましい。

[0235] 本発明の化粧品又は外用剤において、前記高純度グリセリン誘導体変性シリコーンと紫外線防御成分を併用することにより、化粧品全体の感触及び保存安定性を改善しつつ、紫外線防御成分を化粧品中に安定に微分散させることができるので、化粧品に優れた紫外線防御機能を付与することができる。

[0236] 本発明の化粧品又は外用剤には、上記の各成分の他に、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、防菌防腐剤、生理活性成分、美肌用成分、pH調整剤、酸化防止剤、溶媒、キレート剤、保湿成分、香料等の各種成分を、本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。これらの化粧品用任意成分は、特許文献14の段落0207, 0208, 0220～0228等が開示されたものと共通である。

[0237] また、本発明に係る化粧品又は外用剤が制汗剤である場合、或いは、その目的に応じて、制汗活性成分、デオドラント剤を配合することができる。これ

らの制汗成分、デオドラント成分は、特許文献14の段落0209～0219等を開示されたものと共通である。同様に、本発明に係る化粧料又は外用剤が制汗剤組成物である場合、各種制汗剤組成物の調製、用法等については、特許文献14の段落0234～0275等を開示されたものと共通である。

産業上の利用可能性

[0238] 本発明の高純度グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法は、有機変性剤の種類によらず適用でき、安価かつ簡便であり、収率又は生産性にも優れ、商業的規模での生産にも無理なく対応可能である。また、本発明の製造方法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、有機変性剤に由来する不純物を取り除かれており、実質的に単一成分からなるため、製造後の相分離や未反応原料の沈降等が起こらない。特に、本発明の製造方法により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、使用する温度環境によらず透明性の高い外観が維持されるため、寒冷地において当該化合物を使用したり当該化合物を配合した油剤等の各種工業用材料を使用する場合であっても、主成分と不純物の相溶性不良による性能低下や品質変動等の不都合が起こらず、生産工程を安定化することが可能となる。また逆に、暑い季節や地域で当該化合物を使用したり当該化合物を配合した油剤等の各種工業用材料を使用する場合においても、主成分と不純物の相溶性不良による性能低下や品質変動等の不都合が起こらず、更に酸化等による劣化の影響も受けにくいいため、生産工程を安定化できるのみならず最終品の品質水準を向上させることが可能となる。したがって、本発明は、従来法では高純度化の困難な有機変性シリコーン及び有機変性シランが有してきた根本的問題を解決したものである。

[0239] 具体的には、本発明により得られる高純度グリセリン誘導体変性シリコーンは、外用剤、医薬品又は化粧料用の原料として好適に使用できるほか、例えば、繊維処理剤、耐熱／耐候／電気特性に優れたワニスや塗料添加剤、コーティング剤、プライマー、粘着剤、各種のウレタンや発泡材用のポリオール

主剤や整泡剤や改質剤、離型剤や剥離剤、消泡剤、グリースやオイルコンパウンド、絶縁／艶出し／撥水／熱媒・冷媒／潤滑用等のオイル、ゴムや樹脂用の改質剤や添加剤や表面処理剤、シリコーン変性有機樹脂用原料、シランカップリング剤用の配合物や改質剤や前駆体、建築／ライニング用のコーティング材やシーリング材、光ファイバー／電線用の保護剤や潤滑剤やバッファ剤、電子・電気用部品等の一般工業用材料の原料としても好適に使用できる。

実施例

[0240] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、得られた各試料の光透過率は以下に述べる方法で、室温（25℃）において測定した。

[光透過率]

光透過率計 [島津製作所製, UV-265FW] を用いて、波長750nm、セル厚10mmにおける光透過率 (%) を測定した。なお、対照としては精製水を使用した。

[0241] なお、以下の製造例、比較例においては、「グリセリン誘導体変性シリコーンNo. Xの製造」等と便宜的に記述しているが、得られた生成物は、主成分の他に少量の未反応原料等をも含有する混合物の形態となっている。

[0242] 下記組成式において、Meはメチル ($-CH_3$) 基を表し、 Me_3SiO 基 (又は、 Me_3Si 基) を「M」、 Me_2SiO 基を「D」、 $MeHSiO$ 基を「D^H」と表記し、M及びD中のメチル基をいずれかの置換基によって変性した単位を「M^R」及び「D^R」と表記する。また、製造例中、IPAはイソプロピルアルコールを示す。

[0243] [製造例1]

<グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 1の製造>

ステップ1：反応器に平均組成式 $MD_{47.5}D^H_{10.5}M$ で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを215.0g、平均組成式 $CH_2=CH-Si(O-SiMe_3)_3$ で表されるビニルトリストリメチルシロキシシランを16

． 9 g、白金－1， 3－ジビニル－1， 1， 3， 3－テトラメチルジシロキサン錯体のIPA溶液（Pt濃度0.45重量%）を0.39 g仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温を開始した。30～50℃で2時間反応を行った後、反応液を採取し、アルカリ分解ガス発生法（残存したSi－H基をKOHのエタノール／水溶液によって分解し、発生した水素ガスの体積から反応率を計算する）により確認したところ、反応率は予定通りであった。

[0244] ステップ2：反応液を39℃として、ヘキサデセン（ α オレフィン純度＝91.7%）47.2 g（1回目）を添加したところ、68℃まで昇温が認められた。1時間の反応後、液温が64℃となったところで反応液を採取しステップ1と同様の方法で確認したところ、反応は予定どおりであった。

[0245] ステップ3：反応液に、構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}\}_2-\text{H}$ で表されるジグリセリンモノアリルエーテルを23.7 g、天然ビタミンEを0.035 g、IPAを245 g添加し、上記と同じ白金触媒溶液を0.38 g追加投入した。45～65℃で1時間反応を行ないステップ1と同様の方法で確認したところ、反応率は予定どおりであった。なお、ここでのジグリセリンモノアリルエーテルの仕込み量は、反応させたいSi－H基（ DH_2 個分）に対して1.10モル倍過剰であった。したがって、余剰分の当該グリセリン誘導体が反応液中に残存している。

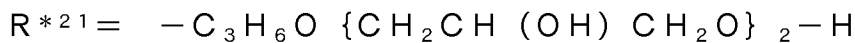
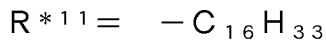
[0246] ステップ4：反応液にヘキサデセン（ α オレフィン純度＝91.7%）の47.2 g（2回目）を添加し、上記と同じ白金触媒溶液を0.2 g追加投入した。60～70℃で3時間反応を行ないステップ1と同様の方法で確認したところ、反応は完結していた。

[0247] ステップ5：反応液を減圧下で加熱して窒素ガスによるバブリング下95～105℃、10 mmHgの条件で1時間保持し、IPA等の低沸分を溜去した。その後、75℃以下まで冷却してから復圧したところ、内容液は黄褐色で透明感ある均一液体であった。

[0248] ステップ6：反応器の内容物に対し、硫酸水素ナトリウム－水和物0.055 gをイオン交換水5.3 gに溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌

しながら60～70℃で1時間の酸処理を行った。その後、66℃で減圧し、水その他の低沸分の溜出が止まったところで復圧した（酸処理1回目）。次いで、水5.3gを添加して10分間の処理を行った後、同様に減圧して水その他の低沸分の溜出が止まったところで復圧した（酸処理2回目）。再度水5.3gを添加して15分間の処理を行った後、同様に減圧して55～70℃で2時間加熱減圧状態を保持し、系内の水滴が消失した後に復圧した（酸処理3回目）。これにより、平均組成式 $MD_{47.5}DR^{*11}_{7.5}DR^{*31}_1DR^{*21}_2M$ で表されるジグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物347gを、灰褐色不透明均一液体として得た。粘度（25℃）：8400mPa・s

[0249] ここで、 R^{*11} 及び R^{*21} 及び R^{*31} は下記のとおりである。



[0250] なお、酸処理によって内容物外観の濁りが大きく増大したが、これは未反応の不飽和ジグリセリン（トリオール）が加水分解を受けて対応するジグリセリン（テトラオール）に変化したことにより、極性がより大きくなり、主成分である変性シリコーンとの相溶性が低下した結果によるものと考えられる。

[0251] [比較例1]

<グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 1を含む比較用組成物RE-1の調製>

製造例1で得られた灰褐色不透明均一液体340gに対して、濾過助剤としてハイフロースーパーセル（セライト社、融剤焼成品珪藻土）10gを使用し、濾紙としてADVANTEC No. 424（直径110mm、東洋濾紙社）を使用して、加圧濾過器によって N_2 圧400kPaにて室温で濾過を行った。しかし、濾過の最初から最後まで濁りは全く改善されず、1時間かけ灰褐色不透明濁液体322gを得た。{粘度（25℃）：8400mPa

. s} このものは、製造例1で得られた組成物と比較して、外観上の透明性は全く改善されていなかった。

[0252] [比較例2]

<グリセリン誘導体変性シリコンNo. 1を含む比較用組成物RE-2の調製>

次に、比較例1で得られた灰褐色不透明濁液体315gを取り出し、ゼータプラスフィルター30C（直径90mm、スリーエム社、ゼータ電位式吸着ろ過フィルター）により、専用濾過器を用いてN₂圧150kPaにて加圧濾過を行った。なお、当該フィルターはその性質上、耐圧性が低く200kPaを超える圧力をかけることができないため、比較例1よりも低い加圧状態で濾過を行わざるを得なかった。この時、室温では濾過が非常に遅かったため、40～50℃に保温して実施した。最初の濾液40g程度は透明感のある外観に改善されていたが、その後は濁りが漏れ出てきたため、最終的に得られた濾液の全量を均質になるよう混合した結果、7時間をかけて灰褐色不透明均一液体283gが得られた。{粘度（25℃）：8400mPa·s} このものは、比較例1に対して外観上の透明性の改善は殆ど認められなかった。

[0253] [実施例1]

<高純度グリセリン誘導体変性シリコンNo. 1の調製>

比較例2で得られた灰褐色不透明均一液体120gと、PEG#20000（分子量2万のポリエチレンオキサイド、融点約65℃）フレーク品（有機ワックス）の3.6gをフラスコに仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温を開始した。80℃で40分間激しく混合攪拌を行ったところ、外観は白濁した均一分散液であった。その後、攪拌下に40℃以下となるまで放冷（2時間）して処理を終了した。フラスコ内容物の外観は放冷前と同様であった。次いで、フラスコ内容物に対し濾過助剤としてハイフロースーパーセル（セライト社、融剤焼成品珪藻土）10gを使用し、濾紙としてADVANT EC No. 424（直径110mm、東洋濾紙社）を使用して、加圧濾過

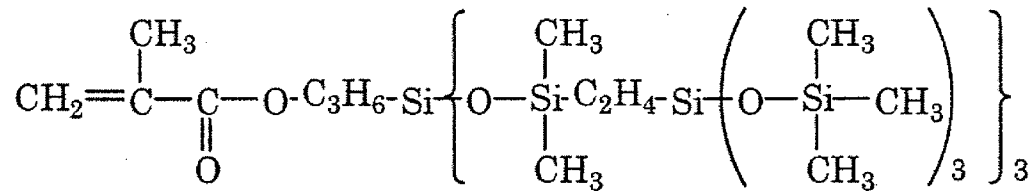
器によりN₂圧400kPaにて室温で1時間をかけ濾過を行った。その結果、驚いたことに最初から最後まで半透明均一な淡黄褐色の濾液が得られ、その総量は92gであった。すなわち、実施例1に示す本発明の手法によって、比較例2の不透明な反応混合物から濁りの大半を取り除くことができ、全量の半透明化を達成できた。粘度(25℃):8500mPa·s

[0254] [製造例2]

<グリセリン誘導体変性シリコンNo. 2の製造>

ステップ1: 反応器に平均組成式 MD_{43.4}D^H_{7.4}M で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを147.5g、ヘキサデセン(αオレフィン純度=91.7%)を28.8g、下記平均組成式:

[化54]

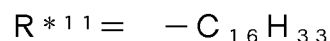


で表される3-メタクリロキシプロピル(トリス(トリメチルシロキシ)シリルエチルジメチルシロキシ)シランを5.2g仕込み、窒素流通下で攪拌しながら白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のヘキサメチルジシロキサン溶液(Pt濃度0.45重量%)を0.10g仕込み加温を開始した。50~60℃で2時間反応を行った後、反応液を採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ、反応率は予定通りであった。

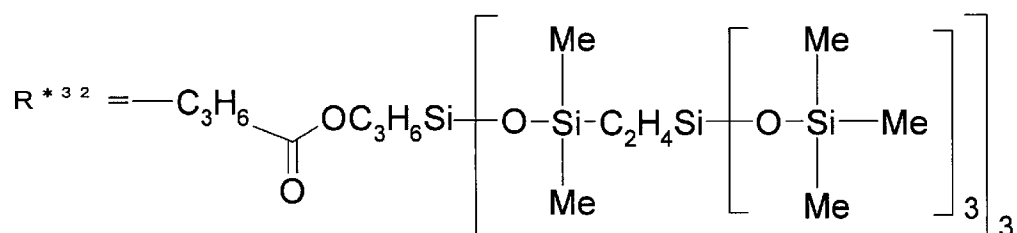
[0255] ステップ2: 反応液に、平均組成式 CH₂=CH-CH₂-O(C₃H₆O₂)₂-H で表されるジグリセリンモノアリアルエーテルを14.8g、天然ビタミンEを0.03g、IPAを120g添加し、上記と同じ白金触媒溶液を0.15g追加投入した。50~60℃で5.5時間反応を行ないステップ1と同様の方法で確認したところ、反応率は予定どおりであり、平均組成式: MD_{43.4}DR*³²_{0.1}DR*²²_{1.56}DR*¹¹_{3.1}D^H_{2.64}M で表される変性シリ

コーン中間体が生成していることが分かった。なお、ここでジグリセリンモノアリルエーテルの仕込み量は、反応させたいSi-H基（ $DH_{1.6}$ 個分）に対して1.13モル倍過剰であった。したがって、余剰分の当該グリセリン誘導体が反応液中に残存していることになる。

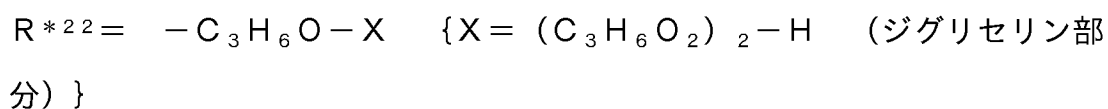
ここで、 R^{*11} 及び R^{*22} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[化55]



[0256] ここで、製造例2で用いたジグリセリンモノアリルエーテルは、グリセリンモノアリルエーテル1モルに対し1モル相当のグリシドールを開環付加することにより合成されたものである。グリセリンモノアリルエーテルには2つの水酸基がありグリシドールはその両方と反応しえるため、ここでのジグリセリン部分は鎖状構造だけの単一組成ではない。



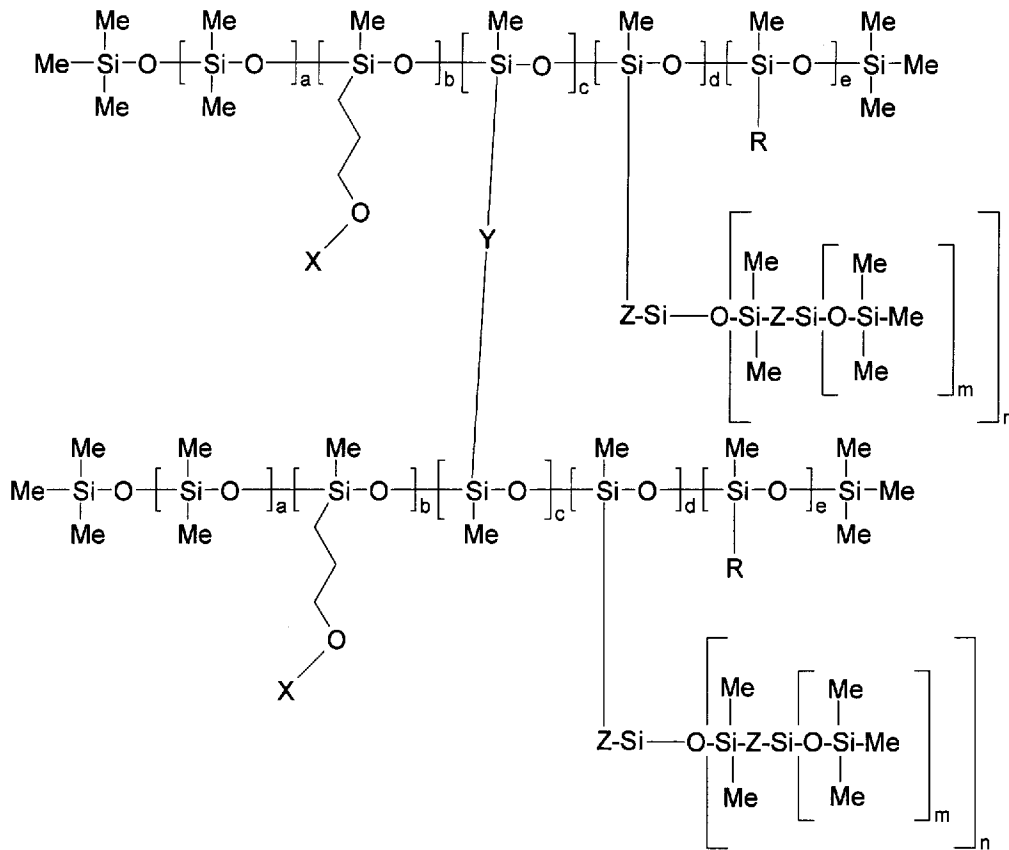
[0257] ステップ3：反応液に、架橋反応時の反応溶媒兼希釈剤となるFZ-3196（東レ・ダウコーニング社製、カプリリルメチコン）を200g投入し、45-50℃で減圧してIPAの除去を行った。その後、復圧して47℃にて1,5-ヘキサジエンを5.51g添加し、更に上記と同じ白金触媒溶液を0.25g追加投入した。なお、本架橋反応時のC=C/Si-Hモル比は1.20であった。50℃で8時間反応を行なった後、ステップ1と同様の方法で確認したところ反応は完結しており、とろみのある白濁液体が得られていた。

[0258] ステップ4：反応器の内容物に対し、0.16%リン酸水溶液6.0g、1

PA80g、イオン交換水3.0gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら70~80℃で3時間の酸処理を行った。その後、減圧し、低沸分の溜出が止まったところから70-90℃、10mmHg以下の条件で1.5時間の保持を行い、復圧した。これにより、グリセリン誘導体基及び架橋部を有し、その架橋部がSi-C結合によりオルガノポリシロキサン部と有機部とを連結している、液状の有機変性シリコンを主成分とし、それと同量のカプリリルメチコン（希釈用油剤）を第2の主成分として含有する組成物（反応混合物）395gが得られた。本品は、25℃で濁りの大きい灰褐色液体であった。粘度（25℃）：1400mPa.s

[0259] 製造例2で得られた液状有機変性シリコンの平均的構造式（模式図）を以下に示す。

[化56]



（式中、Me=メチル基、 $[\]_n$ 中のZ=-CH₂CH₂-、 $[\]_m$ 外のZ=-C₃H₆-COO-C₃H₆-、R=-C₁₆H₃₃、Y=-（CH₂）₆-、a=

43.4、 $b = 1.56$ 、 $c = 2.64$ 、 $d = 0.1$ 、 $e = 3.1$ 、 $m = 3$ 、 $n = 3$ である)、 $X = (C_3H_6O_2)_2H$

[0260] [比較例3]

<グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 2を含む比較用組成物RE-3の調製>

製造例2で得られた濁りの大きい灰褐色液体(グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 2及びカプリリルメチコンを主成分として含む反応混合物)を、そのまま試料として用いた。

[0261] [実施例2]

<高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 2の調製>

製造例2で得られた濁りの大きい淡褐色粘稠液体279gと、PEG#20000(分子量2万のポリエチレンオキサイド、融点約65℃)フレーク品(有機ワックス)の8.4gをフラスコに仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温を開始した。85~100℃で1時間激しく混合攪拌を行ったところ、外観は白濁した均一分散液であった。その後、攪拌下に40℃以下となるまで放冷(2.5時間)して処理を終了した。フラスコ内容物の外観は放冷前と類似していた。次いで、フラスコ内容物に対して、濾過助剤としてハイフロースーパーセル(セライト社、融剤焼成品珪藻土)10gを使用し、濾紙としてADVANTEC No. 424(直径110mm、東洋濾紙社)を使用して、加圧濾過器によって N_2 圧600kPaにて室温で1時間かけて濾過を行った。その結果、驚いたことに最初から最後まで半透明均一な微黄色の濾液が得られ、その総量は253gであった。{粘度(25℃):1500mPa·s}すなわち、実施例2に示す本発明の手法によっても、製造例2の不透明な反応混合物から濁りの大半を取り除くことができ、全量の半透明化を達成できた。

[0262] 上記の方法で調製された、本発明に係る高純度グリセリン誘導体変性シリコーンである、実施例の「高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 1、高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 2」、比較例に係る「グリセ

リン誘導体変性シリコーン No. 1 を含む比較用組成物 RE-1 ~ RE-2、グリセリン誘導体変性シリコーン No. 2 を含む比較用組成物 RE-3」の内容を、以下の表 1 及び表 2 に示す。

[0263] [表2]

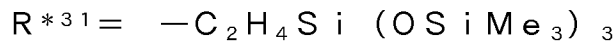
表 1

サンプル	外観	希釈剤(濃度)	主成分の化学構造*1)
実施例 1	淡黄褐色半透明均一液体	なし	MD _{47.5} DR*11 _{7.5} DR*31 ₁ DR*21 ₂ M
比較例 1	灰褐色不透明均一液体	なし	
比較例 2	灰褐色不透明均一液体	なし	
実施例 2	微黄色半透明均一液体	FZ-3196 (50%)	MD _{43.4} DR*32 _{0.1} DR*22 _{1.56} DR*11 _{3.1} D ^H _{2.64} Mと
比較例 3	濁りの大きい灰褐色液体	FZ-3196 (50%)	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂ との架橋反応物

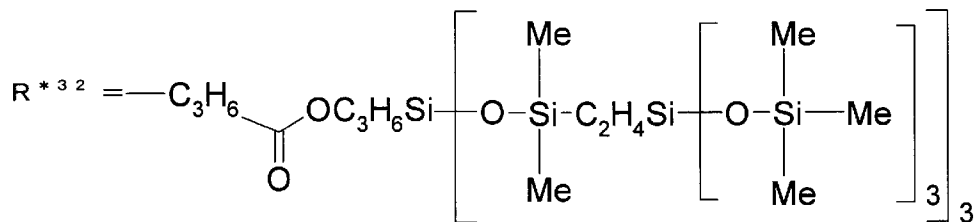
注* 1) 主成分であるグリセリン誘導体変性シリコーンの化学構造を平均組成式により示す。

[0264] 表中、官能基の構造及びその分類は、以下の通りである。

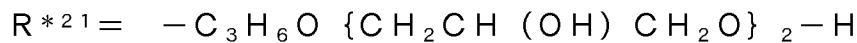
<シロキサンデンドロン構造を有する基：R*3>



[化57]

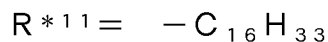


<グリセリン誘導体基含有有機基：R*2>



R*22 = -C₃H₆O-X {X = (C₃H₆O₂)₂-H, 本例においてはジグリセリン部分は鎖状構造だけの単一組成ではない。}

<その他の有機基：R*1>



[0265]

[表3]

表 2

	光透過率* ²⁾	粘度* ³⁾	高純度化処理の効果
実施例 1	52	8500	○
比較例 1	0.3	8400	×
比較例 2	0.8	8400	×
実施例 2	75	1500	○
比較例 3	0.2	1400	×

注* 2) 試料の室温における光透過率 T% (波長 750 nm、セル厚 10 mm) を示す。

注* 3) 試料の 25℃における粘度 (mPa·s) の値であり、E型回転粘度計により測定した数値を示す。

[0266] [安定性試験]

実施例 1、実施例 2、比較例 2、及び、比較例 3 のサンプル各 40 g を 100 ml ガラス瓶に入れて密栓した。これらを室温で 4 ヶ月間静置した。その後、サンプル外観を記録したのち、光透過率、及び粘度の測定を行った。結果を表 3 に示す。

[0267] [表4]

表 3

	外観	光透過率* ⁴⁾	粘度(25℃) [変化率%]* ⁵⁾	臭気* ⁶⁾
実施例 1	淡黄褐色半透明均一液体 (変化なし)	48	+1.1	○~◎
比較例 2	灰褐色不透明液体 (若干の不均一感あり)	1.4	-4.5	×
実施例 2	微黄色半透明均一液体 (変化なし)	73	+0.3	○~◎
比較例 3	半透明液体、不透明濁り液体、 灰褐色沈殿物の 3相分離	-(分離)	-(分離)	△

注* 4) 安定性試験後の、試料の室温における光透過率 T% (波長 750 nm、セル厚 10 mm) を示す。

注* 5) 粘度の初期値からの変化率%を示す。

注*6) 安定性試験後、サンプルを開封したときの臭気の程度を、嗅覚により以下の基準にしたがって評価した。

[0268] 臭気テストの評価基準：

- ◎ ： 臭気は全く感じられない
- ： アルデヒド臭は全く無いが、若干の基材臭が感じられる
- △ ： 少しアルデヒド臭が認められる
- × ： 鼻にツンとくるアルデヒド臭が明確に認められ、不快である

[0269] 以上の結果より、実施例の試料は比較例の試料よりも、高純度及び無臭性の点で遥かに優れていることが分かる。

[0270] 以下、本発明に係る化粧品及び外用剤についてその処方例を示して説明するが、本発明に係る化粧品及び外用剤はこれらの処方例に記載の種類、組成に限定されるものではない。

[0271] 本発明により得られる高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンは、例えば、様々な外用剤、化粧品に用いることができる。その具体的な処方例としては、例えば、特許文献14（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載された各種化粧品・外用剤の処方例1～43中のシリコーン化合物No.1～No.16に相当する成分及び／又は各種ポリエーテル変性シリコーンを、本発明に係る高純度のグリセリン誘導体変性シリコーン（高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo.1、No.2等）又はその溶液で置き換えたものが挙げられる。

[0272] また、特許文献15（国際公開特許 WO2011/049247号公報）に開示された各種化粧品・外用剤の処方例1～24中のシリコーン化合物No.1～No.14に相当する成分及び／又は各種ポリエーテル変性シリコーンを、本発明に係る高純度のグリセリン誘導体変性シリコーン（高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo.1、No.2等）又はその溶液で置き換えたものが挙げられる。

[0273] また、特許文献16（国際公開特許 WO2011/049246号公報）に開示された各種化粧品・外用剤の処方例1～10中に含まれるAB型オル

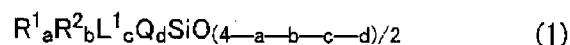
ガノポリシロキサン共重合体P 1～P 6に相当する成分（合成例1～12）及び／又は各種オキシエチレン変性シリコーンを、上記の本発明に係る高純度のグリセリン誘導体変性シリコーン（高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 1、No. 2等）又はその溶液で置き換えたものが挙げられる。

[0274] また、特許文献17（特開2012-046507号公報）に開示された各種化粧品・外用剤の処方例1～14に含まれるシリコーン化合物No.1～No.8に相当する成分及び／又は各種ポリエーテル変性シリコーンを、本発明に係る高純度のグリセリン誘導体変性シリコーン（高純度グリセリン誘導体変性シリコーンNo. 1、No. 2等）又はその溶液で置き換えたものが挙げられる。

[0275] 本発明の高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンは、当該シリコーンとは極性の大きく異なる有機変性剤が取り除かれているため、化粧品・外用剤の処方を設計するにあたり各種原料配合時の相溶性不良の問題が起き難く、処方設計の幅が広がるという利点がある。同時に、最終製品の安定性に関する懸念やリスクも減らすことが出来る。高純度であるため、不純物含有量の多い一般的な有機ケイ素化合物と比較して、感触改良効果、保湿効果、経時着臭等の劣化現象の少なさ、界面活性効果、乳化性能、粉体分散安定能、粉体表面処理効果、或いはこれら効果の持続性等の点で有利である。特に、粉体を含む処方や水の配合量の少ない処方においては、本発明により得られる高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンの特性により、薬効成分や粉体を化粧品・外用剤中に従来よりも安定に微分散させることが可能となる結果、塗りむらがなくなり、化粧持ちや発色性の向上、スキンケアやUVフィルター効果の向上等、その処方本来の効果が増進されるという大きな利点が生まれる。また、粉体を含まない処方においては、本発明により得られる高純度のグリセリン誘導体変性シリコーンの特性により、透明性に優れ、低粘度であっても安定な製品を容易に得ることが出来る。

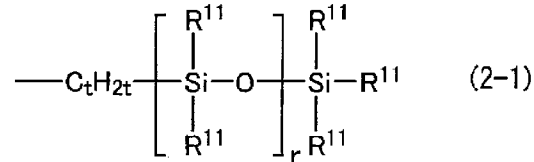
請求の範囲

- [請求項1] 液状の高純度グリセリン誘導体変性シリコンの製造方法であって、
 グリセリン誘導体変性シリコン及び不純物を含有する混合物に、該
 不純物と親和性を有し、且つ、前記グリセリン誘導体変性シリコン
 よりも高融点である有機ワックスを添加し、加熱溶融混合して、溶融
 した該有機ワックス内に該不純物を取り込む工程、
 前記有機ワックスを冷却して有機ワックスの固化物を得る工程
 前記グリセリン誘導体変性シリコン及び前記有機ワックスの固化
 物を固液分離する工程
 を含む製造方法。
- [請求項2] 前記不純物が前記グリセリン誘導体由来の不純物である、請求項1記
 載の製造方法。
- [請求項3] 前記グリセリン誘導体変性シリコンが少なくとも100℃で液体で
 ある、請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] 前記有機ワックスが、45℃～150℃の融点を有する、請求項1乃
 至3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記有機ワックスが、900以上の平均分子量を有する、請求項1乃
 至4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記有機ワックスが（ポリ）オキシエチレン部位を含有する、請求項
 1乃至5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記有機ワックスが、（ポリ）オキシエチレン部位を含有するグリセ
 リン誘導体である、請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記グリセリン誘導体変性シリコンのケイ素原子が、Si-C結合
 又はSi-O-C結合を介してグリセリン誘導体基含有有機基と結合
 している、請求項1乃至7のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] 前記グリセリン誘導体変性シリコンが、下記一般式（1）：
 [化1]



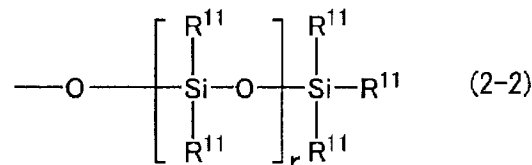
{式中、R¹は一価有機基（但し、R²、L及びQを除く）、水素原子又は水酸基を表し、R²は炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式（2-1）；

[化2]



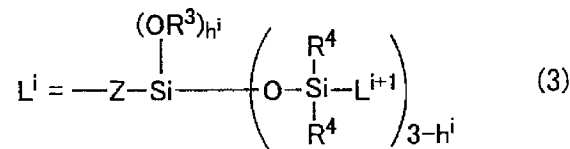
(式中、R¹¹はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、R¹¹のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。tは2～10の範囲の数であり、rは1～500の範囲の数である)若しくは下記一般式（2-2）；

[化3]



(式中、R¹¹及びrは上記のとおりである)で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、Lⁱはi=1のときの下記一般式（3）；

[化4]



(式中、R³はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、R⁴はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、Zは二価有機基を表し、iはLⁱで示されるシリルアルキル基の

階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が k のとき $1 \sim k$ の整数であり、階層数 k は $1 \sim 10$ の整数であり、 L^{i+1} は i が k 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i = k$ のときは R^4 であり、 h^i は $0 \sim 3$ の範囲の数である) で表される、シロキサンドロン構造を有するシリルアルキル基を表し、 Q はグリセリン誘導体基含有有機基を表し、

a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 1 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 5 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 5 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 5 、 $0.0001 \leq d \leq 1$ 、 5 の範囲にある数である} で表される、グリセリン誘導体変性シリコーンである、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10]

前記グリセリン誘導体変性シリコーンが、

(A) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(B) 1 分子中に 1 以上の反応性不飽和基を有するグリセリン誘導体基含有有機化合物、並びに

(C) (C1) 1 分子中に平均で 1 より大きい数の反応性不飽和基を有する有機化合物、及び、(C2) 1 分子中に 1 以上の反応性不飽和基及び 1 以上のエポキシ基を有する有機化合物からなる群から選択される 1 種類以上の有機化合物を反応させることにより得られる {但し、前記 (C) 成分がグリセリン誘導体基含有有機基を含有する場合には前記 (B) 成分の使用は任意である}、ケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基を有し、且つ、架橋部に $Si-C$ 結合を含む架橋構造を有する有機変性シリコーンである、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11]

前記グリセリン誘導体変性シリコーンが、

(D) 分子鎖の両末端に反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン、及び

(E) 分子中に前記 (D) オルガノポリシロキサンの分子鎖両末端に位置する反応性官能基と反応し得る 2 つの反応性官能基を有する有機

化合物

を少なくとも反応させて得られる直鎖状のグリセリン誘導体基含有交互共重合体の形式のグリセリン誘導体変性シリコンである、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 前記混合物が前記グリセリン誘導体変性シリコンの溶媒を更に含む、請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項13] 前記グリセリン誘導体変性シリコン及び前記不純物を含有する混合物が、酸性水溶液によって処理されており、該酸性水溶液の処理によって発生した臭気物質及び水が加熱又は減圧することにより取り除かれている、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項14] 請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の製造方法により得られた高純度グリセリン誘導体変性シリコンを含む、外用剤若しくは化粧品、又は、工業用材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/085005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/34(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, A61K8/89(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)
C08G77/00-77/62, C07F7/02-7/21, A61K8/00-8/99

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-181096 A (Dow Corning Corp.), 06 July 1999 (06.07.1999), claims; paragraph [0012]; examples & US 5789612 A & EP 905171 A1	1-13
Y	JP 11-240951 A (Dow Corning Corp.), 07 September 1999 (07.09.1999), claims; paragraph [0012]; examples & US 5847180 A & EP 924238 A1	1-13
X Y	WO 2002/055588 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 July 2002 (18.07.2002), claims & US 2003/0158363 A1	14 1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 April, 2014 (01.04.14)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2383521 A (Sowa Frank J.), 28 August 1945 (28.08.1945), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G77/34(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, A61K8/89(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 (IPC)) Int.Cl. C08G77/00-77/62, C07F7/02-7/21, A61K8/00-8/99		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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) CAplus/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
Y	JP 11-181096 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1999.07.06, 特許請求の範囲, [0012], [実施例]欄 & US 5789612 A & EP 905171 A1	1-13
Y	JP 11-240951 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1999.09.07, 特許請求の範囲, [0012], [実施例]欄 & US 5847180 A & EP 924238 A1	1-13
X	WO 2002/055588 A1 (信越化学工業株式会社) 2002.07.18, 請求の範囲 & US 2003/0158363 A1	14
Y		1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 01.04.2014	国際調査報告の発送日 22.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 4 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2383521 A (Sowa Frank J.) 1945.08.28, claims (ファミリーなし)	1-14