

(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
2018年4月12日(12.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/066572 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/42 (2006.01) C09D 183/10 (2006.01)
A61K 8/891 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01) C09J 183/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036021
- (22) 国際出願日: 2017年10月3日(03.10.2017)
- (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:
62/403,951 2016年10月4日(04.10.2016) US
62/403,955 2016年10月4日(04.10.2016) US
- (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). ダウコーニングコーポレーション (DOW CORNING CORPORATION) [US/US]; 486860994 ミシガン州ミッドランドウェストサルツバーグロード2200 Michigan (US).
- (72) 発明者: 古川 晴彦 (FURUKAWA Haruhiko); 〒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). ホーstroman ジョンバーナード (HORSTMAN John Bernard); 48642 ミシガン州ミッドランドウェストリヴァーロード2806 Michigan (US). 飯村 智浩 (IIMURA Tomohiro); 〒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). 大川 直 (OKAWA Tadashi); 〒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). スウィアースティーン (SWIER Steven); 48640 ミシガン州ミッドランドオークリッジドライブ4400 Michigan (US).
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: NOVEL RESIN-LINEAR ORGANOPOLYSILOXANE BLOCK COPOLYMER, USE OF SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 新規レジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、その用途、およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a novel resin-linear organopolysiloxane block copolymer which has a high degree of freedom in formulation due to excellent compatibility with other lipophilic starting materials, and which exhibits excellent film forming properties and followability of a film, while being suppressed in stickiness of a film or the like. This resin-linear organopolysiloxane block copolymer has a resin structure (A1) block that has siloxane units represented by $R^1SiO_{3/2}$ (wherein R^1 represents a monovalent organic group, a hydroxyl group or an alkoxy group having 1-6 carbon atoms) and $SiO_{4/2}$, and a linear structure (A2) block represented by $(R_2SiO_{2/2})_n$ (wherein n represents a number of 5 or more; and R represents an alkyl group, a fluoroalkyl group or an aryl group) in each molecule; the resin structure (A1) and the linear structure (A2) are linked to each other by an Si-O-Si bond; and an Si atom bonded to the resin structure (A1) constitutes an $RSiO_{3/2}$ unit.

(57) 要約: 他の親油性原料との相溶性に優れるため、処方設計の自由度が高く、造膜性および皮膜の追従性に優れ、かつ、皮膜のべたつき感等が抑制された、新規なレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを提供する。上記レジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、分子内に、 $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基) および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造 (A1) ブロックと、 $(R_2SiO_{2/2})_n$ (nは5以上の数であり、Rはアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基) で表されるリニア構造 (A2) ブロックとを有し、かつ、レジン構造 (A1) とリニア構造 (A2) が Si-O-Si 結合により連結されており、レジン構造 (A1) に結合する Si 原子が $RSiO_{3/2}$ 単位を構成している。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

新規レジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、その用途、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、その用途および製造方法を提供する。

背景技術

[0002] 同一分子内に、分岐シロキサン単位からなるレジン（樹脂）構造およびジシロキサン単位からなるリニア（鎖状）構造を有するレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、レジンあるいはリニア構造のみを有するオルガノポリシロキサンとは異なり、レジン構造に由来する造膜性に加えて、リニア構造に由来する追従性と柔軟性という特異な物性を備え、硬化特性や造膜性に優れることから、様々な用途に利用されている。このようなレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーとしては、レジン構造のオルガノポリシロキサンとリニア構造のオルガノポリシロキサンの縮合反応物などが例示される。

[0003] 例えば、特許文献1～4には、主にMQ型のオルガノポリシロキサンレジんとD単位を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンの縮合反応物や、MDQ型のオルガノポリシロキサンが開示されている。これらの化粧品組成物は、オルガノポリシロキサン縮合反応物に由来する造膜性や感触改善などが期待できる一方、特に、オルガノポリシロキサン縮合反応物を大量に配合した場合、他の親油性化粧品原料との相溶性が不十分となることがあり、当該縮合反応物の析出等、感触悪化の原因となる場合がある。このため、従来のオルガノポリシロキサン縮合反応物は、処方設計の自由度が低く、レジン／リニアの両構造を備えることに基づく、造膜性等の利点を十分に活用することが困難であった。さらに、従来のオルガノポリシロキサン縮合反応物は

、特に化粧品に配合する場合、レジン構造に由来する皮膜のべたつき等、感触上の改善の余地があった。

[0004] 一方、特許文献5および特許文献6にはT単位を含むレジンーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーが開示されており、合成時にポリジメチルシロキサンの末端をアセトキシ化して反応することが開示されている。しかしながら、これらのコポリマーはT単位を主とするレジン構造ブロックとリニア構造のオルガノポリシロキサンから構成されるコポリマーであるため、皮膜形成剤として十分な性能を実現することができず、その分子構造に改善の余地を残していた。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許公開 US 20070196309号公報
特許文献2：国際特許公開 WO 2014/151464号パンフレット
特許文献3：米国特許US 7261877号公報
特許文献4：特開平08-143426号公報
特許文献5：国際特許公開 WO 2014/040367号パンフレット
特許文献6：国際特許公開 WO 2014/152522号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、他の親油性原料との相溶性に優れるため、処方設計の自由度が高く、造膜性および皮膜の追従性に優れ、かつ、皮膜のべたつき感等が抑制された、新規なレジンーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、その用途および製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のレジンーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、分子内に、 $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1～6のアルコキシ基) および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン

構造 (A1) ブロックと $(R_2SiO_{2/2})_n$ (n は 5 以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリアル基) で表されるリニア構造 (A2) ブロックとを有し、かつ

レジン構造 (A1) とリニア構造 (A2) が $Si-O-Si$ 結合により連結されており、レジン構造 (A1) に結合する Si 原子が $RSiO_{3/2}$ 単位を構成していることを特徴とする。

[0008] さらに、前記のレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマー (A) は、分子内の水酸基 (OH) 含有量が 1.50 質量% 以上であることが好ましく、1.75 質量% 以上であることがより好ましく、2.00 質量% 以上であることがさらに好ましい。

[0009] さらに、前記のレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマー (A) は、全ての $SiO_{4/2}$ 単位のうち、15 モル% 以上、好ましくは 20 モル% 以上、さらに好ましくは 25 モル% 以上が Si 原子上に水酸基を有する $SiO_{4/2}$ 単位である。

[0010] 前記のレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマーは桂皮酸メチルエステルに対する溶解性を有することが好ましい。

[0011] 前記のレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマーは炭素原子数 6 以上のアルキル基、フルオロアルキル基、 Si -マクロモノマーおよび Si -デンドリマー変性基から選ばれる 1 種類以上の官能基を有してもよい。

[0012] 前記のレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマーは、そのリニア構造 (A2) ブロックが、分子内にケイ素原子結合アシロキシ基、オキシム基またはアルコキシ基を有し、 $(R_2SiO_{2/2})_n$ (n は 5 以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリアル基) で表されるポリシロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンから誘導されてなることが好ましい。なお、ケイ素原子結合アシロキシ基、オキシム基またはアルコキシ基は末端にオルガノジアシロキシシリル基、ジオキシムシリル基またはジアルコキシシリル基として導入されていることが好ましく、コポリマーの形成反応時にレジン構造 (A1) ブロックに結合した $RSiO_{3/2}$ 単位を

構成することが特に好ましい。

[0013] 本発明に係る組成物は、前記のレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーおよびその溶媒を含有する。特に本発明のコポリマーを皮膜形成剤用途に用いる場合、溶媒は、揮発性溶媒であることが好ましい。

[0014] 本発明に係るレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、またはそれを含む組成物は、以下の用途に好適に用いることができる。

- －皮膜形成剤
- －接着付与剤
- －封止剤
- －電子材料用組成物
- －化粧品組成物または外用剤組成物

[0015] 本発明に係るレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、以下の工程（１）および工程（２）を有する製造方法により好適に得ることができる。

工程（１）：分子内に水酸基を有し、 $(R_2SiO_{2/2})_n$ （ n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基）で表されるポリシロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンを、１種類以上のオルガノトリアシロキシシラン、オルガノトリオキシムシランまたはオルガノトリアルコキシシランを用いて、ジアシロキシシリル化、ジオキシムシリル化またはジアルコキシシリル化する工程、および

工程（２）：前記工程（１）により得られた分子内にジアシロキシシリル基、ジオキシムシリル基またはジアルコキシシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、分子内に水酸基を有し、 $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン状オルガノポリシロキサンとを、脱カルボン酸反応、脱オキシム反応または脱アルコール反応させる工程

発明の効果

[0016] 本発明により、新規なレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、その用途、およびその製造方法が提供され、特に、皮膜形成剤を

はじめとする各種用途に好適な構造乃至官能基含有量を備えたコポリマーおよびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] [レジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー (A)]

本発明のレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、分子内に、 $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基) および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造 (A1) ブロックと $(R_2SiO_{2/2})_n$ (n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリアル基) で表されるリニア構造 (A2) ブロックとが $Si-O-Si$ 結合により連結された構造を有し、かつ、レジン構造 (A1) ブロックとリニア構造 (A2) ブロックを連結する $Si-O-Si$ 結合において、レジン構造 (A1) に結合する Si 原子が $R^1SiO_{3/2}$ 単位を構成していることを特徴とする。以下、当該成分について説明する際に、レジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー (A) を単に「コポリマー (A)」ということがある。

[0018] コポリマー (A) は、レジン構造 (A1) ブロックとリニア構造 (A2) ブロックを有する。レジン構造 (A1) ブロックは、レジン (樹脂) 状オルガノポリシロキサン構造であり、 $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基) および $SiO_{4/2}$ で表されるT単位又はQ単位を必須のシロキサン単位として含有し、主としてQ単位が多数結合したレジン状のオルガノポリシロキサンからなる部分構造を形成している。かかるレジン構造は、本発明のコポリマー (A) を化粧品組成物または外用剤組成物に配合した場合、皮膜形成性を付与する部分構造である。

[0019] このようなレジン構造 (A1) は、上記のT単位およびQ単位に加えて、 $R^1_3SiO_{1/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基) で表されるトリオルガノシロキシ単位 (M単位)、 $R^1_2SiO_{2/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基) で表されるジオルガノシロキシ単位 (D単位) を含む任意の組み合わせからなるMQ

樹脂、MDQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、TQ樹脂、TDQ樹脂が例示される。特に、MQ樹脂が好ましく、T単位はレジン構造(A1)ブロックとリニア構造(A2)ブロックを連結する S_i-O-S_i 結合において、レジン構造(A1)に結合する S_i 原子が $R^1S_iO_{3/2}$ 単位を構成する部分のみに含まれてもよく、かつ、好ましい。なお、後述するリニア構造(A2)との関係上、レジン構造(A1)はD単位が連続して5以上含まれる部分構造を含むものではない。

[0020] レジン構造(A1)を構成するシロキサン単位上の官能基 R^1 は、各々独立して、一価有機基、水酸基または炭素原子数1~6のアルコキシ基である。特に、官能基 R^1 として、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン置換アリール基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、アクリル含有基、メタクリル含有基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、および水酸基が例示される。

[0021] 官能基 R^1 は、具体的には、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、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基；フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；およびこれらの基に結合している水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基；3-アクリロキシプロピル基、4-アクリロキシブチル基等のアクリル含有基；3-メタクリロキシプロピル基、4-メタクリロキシブチル基等のメタクリル含有基および水酸基が例示される。

[0022] 工業的見地から、レジン構造(A1)を構成するシロキサン単位上の官能

基R¹は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基または水酸基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ビニル基、ヘキセニル基、メトキシ基、エトキシ基および水酸基から選ばれる基であることが好ましい。特に、分子内にフェニル基等のアリール基を多数含む場合、ポリマー（A）の屈折率を改善し、皮膜形成時に透明感の高い外観を与えるため、特に好ましい。

[0023] 本コポリマー（A）のレジン構造（A1）ブロックを与えるオルガノポリシロキサンレジン原料は、その重量平均分子量が500～20,000の範囲であることが好ましく、1000～15,000の範囲であることがより好ましく、1500～12,000の範囲であることがより好ましい。なお、レジン構造（A1）ブロックを与えるオルガノポリシロキサンレジン原料は、その重量平均分子量、水酸基含有量、シロキサン単位（M, D, T, Q単位）の比率等が異なる2種類以上であってもよい。なお、本コポリマー（A）の分子内のレジン構造（A1）ブロックの重量平均分子量（スチレンポリマーを標準とする重量平均分子量）は、原料であるオルガノポリシロキサンレジンおよび同レジン中の水酸基同士の間での縮合反応の程度により変化するものである。

[0024] リニア構造（A2）は $(R_2SiO_{2/2})_n$ （nは5以上の数であり、Rはアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基）で表される非反応性のブロックであり、 $R_2SiO_{2/2}$ で表されるジオルガノシロキシ単位が、少なくとも5単位以上、鎖状に連結した構造である。かかるリニア（A2）構造ブロックは、本コポリマー（A）により形成される皮膜に柔軟性と追従性を与える部分構造である。式中、nは、当該部分構造を構成するジオルガノシロキシ単位の重合度であり、5～1000の範囲が好ましく、5～500、100～300、150～200の範囲がより好ましい。部分構造におけるnが上記上限を超えると、リニア構造に由来する線形分子としての性質が強くなり発現して、皮膜形成性等が低下する場合がある。一方、nが上記下限未満では、線形分子としての性質が十分ではなく、本コポリマー（A）の特徴的な物性

が実現できない場合がある。

[0025] リニア構造 (A 2) を構成するジオルガノシロキシ単位上の官能基 R は、アルキル基、フルオロアルキル基またはアリアル基 であり、これらは、同一分子中のレジン構造 (A 1) およびその官能基に対して非反応性であり、分子内で縮合反応等の重合反応を起こさず、リニア構造 (A 2) を維持することが必要である。これらのアルキル基およびアリアル基は上記同様の基であり、工業的見地から、メチル基またはフェニル基が好ましい。

[0026] 本コポリマー (A) のリニア構造 (A 2) ブロックを与えるジオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端に水酸基または加水分解性の官能基を有するジオルガノシロキシ単位の重合度が上記範囲 (5 ~ 1000 の範囲等) にある鎖状オルガノポリシロキサンであり、好適には、ジオルガノシロキシ単位の重合度が 15 ~ 200 であり、分子鎖末端に水酸基 (シラノール基) または、後述するシラノール基から誘導されたジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端を有するジオルガノポリシロキサンである。

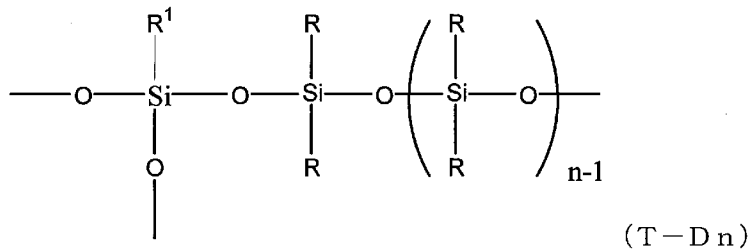
[0027] [コポリマー (A) のレジン／リニア構造の連結部]

本コポリマー (A) は、上記のレジン構造 (A 1) とリニア構造 (A 2) とが Si-O-Si 結合により連結された構造を有し、かつ、レジン構造 (A 1) に結合する Si 原子が $\text{R Si O}_{3/2}$ 単位を構成していることを特徴とする。これらの Si-O-Si 結合により連結された部分構造は、分子内に複数有するものであってもよく、全てのレジン構造 (A 1) ブロックがその結合部位に $\text{R}^1 \text{Si O}_{3/2}$ 単位を有することが好ましい。なお、官能基 R^1 は、上記同様の基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ビニル基、ヘキセニル基、メトキシ基、エトキシ基および水酸基から選ばれる基であることが好ましい。構造間を連結する Si-O-Si 結合は、レジン構造 (A 1) またはリニア構造 (A 2) を構成するケイ素原子間のシロキサン結合であり、当該ケイ素原子は各々レジン構造 (A 1) を構成する $\text{R}^1 \text{Si O}_{3/2}$ または $\text{Si O}_{4/2}$ で表される T 単位又は Q 単位上のケイ素原子および ($\text{R}_2 \text{S}$

$i O_{2/2})n$ (n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基)で表されるリニア構造(A2)のケイ素原子について、以下のような部分構造(T-D n)または(Q-D n)を形成する。本コポリマー(A)は、レジン構造(A1)に結合するSi原子がRSiO $_{3/2}$ 単位を構成していることが必要であり、分子内に必ず、下記の部分構造(T-D n)を有するものである。

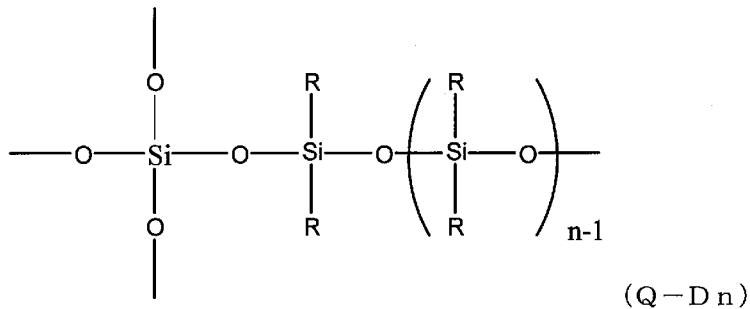
[0028] 部分構造(T-D n)

[化1]



部分構造(Q-D n)

[化2]



上記の部分構造において、T単位またはQ単位を構成する左側のSi-O結合の末端は、各々、水素原子またはレジン構造(A1)を構成する他のシロキサン単位に結合する。ただし、少なくとも1個は、レジン構造(A1)を構成する他のシロキサン単位に結合する。一方、右側のSi-O結合の末端は、リニア構造(A2)またはレジン構造(A1)を形成する他のシロキサン単位、トリオルガノシロキシ単位(M単位)または水素原子に結合する。なお、Si-O結合の末端に水素原子が結合する場合、シラノール

基 (Si-OH) を形成することは言うまでもない。

[0029] 上記の部分構造は、分子内に少なくとも1つあることが必要であるが、分子内に、2以上の上記部分構造を有してもよい。親油性原料との相溶性および親和性の見地から、分子内に上記の部分構造 (T-Dn) を少なくとも1つ有するレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーであることが必要である。

[0030] このような部分構造 (T-Dn) は、好適には、ジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンと、レジン構造を有するオルガノポリシロキサンを縮合反応させることにより構成することができる。より具体的には、

(I) : シラノール末端 (-OH) を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンとオルガノトリアシロキシシラン、オルガノトリオキシムシシランまたはオルガノトリアルコキシシランとを縮合反応させ、ジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンを形成させる工程、および

(II) : 工程 (I) に続いて、ジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンを、分子内に水酸基を有し、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造を有するオルガノポリシロキサンと脱カルボン酸反応、脱オキシム反応または脱アルコール反応させ、リニア構造およびレジン構造間に Si-O-Si 結合を有し、かつレジン構造に結合する Si 原子が $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位を構成しているレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを得る工程

を有するレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーの製造方法により得ることができる。ここで、工程 (II) に用いる $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造を有するオルガノポリシロキサンは、MQレジンであることが特に好ましい。

[0031] 上記の工程 (I) において、連結部分の $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位は、トリアシロキ

シシラン、トリオキシムシランまたはトリアルコキシシランから誘導されるので、特定の官能基を有するトリアシロキシシラン、トリオキシムシランまたはトリアルコキシシランを選択することで、ポリマー中のレジン構造（A1）に結合する $\text{R Si O}_{3/2}$ 単位上の官能基を設計することができる。具体的には、 $\text{R (CH}_3\text{COO)}_3\text{Si}$ で示されるオルガノトリアセトキシシランを構成するケイ素原子に結合した官能基Rが、連結部分の $\text{R Si O}_{3/2}$ 単位上に導入される。したがって、 $\text{(Ph) (CH}_3\text{COO)}_3\text{Si}$ で示されるフェニルトリアセトキシシランまたは $\text{R}^2\text{ (CH}_3\text{COO)}_3\text{Si}$ （ R^2 は炭素原子数3～20のアルキル基）で示されるアルキルトリアセトキシシランを用いることで、 $\text{Ph Si O}_{3/2}$ （Phはフェニル基）単位または $\text{R}^2\text{ Si O}_{3/2}$ （ R^2 は炭素原子数3～20のアルキル基）単位を含有するレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを容易に得ることができる。

[0032] 本コポリマー（A）は、分子内にフェニル基等のアリール基を有してもよく、特に、レジン構造又はリニア構造の末端を構成するトリオルガノシロキシ基が、少なくとも1以上のアリール基を有してもよい。本発明の本コポリマー（A）中のアリール基の含有量が高いことで、ポリマー全体の屈折率が上昇する傾向があり、光学的な透明感が改善される場合がある。

[0033] 本コポリマー（A）は、分子内に、さらに、炭素原子数6以上のアルキル基、フルオロアルキル基、Si-マクロモノマーおよびSi-デンドリマー変性基から選ばれる1種類以上の官能基を有するものであってもよい。これらの官能基は高い疎水性乃至撥水性、特定の成分への親和性を有するため、コポリマー（A）により形成される皮膜をさらに高機能化することができる場合がある。

[0034] 本コポリマー（A）は、分子内に少なくとも二つのアリール基を有するトリオルガノシロキシ基を有してよく、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2}$ （ $\text{R}^4\sim\text{R}^6$ は各々独立した一価有機基であり、少なくとも2つはアリール基である）単位を含有するものであってもよい。このようなトリオルガノシロキシ基は、少なくとも2つのフェニル基を有するトリオルガノシロキシ基であってもよく

、3つのフェニル基を有するトリオルガノシロキシ基であってもよい。また、少なくとも2つのフェニル基以外のアリール基を有するトリオルガノシロキシ基であってもよい。このようなトリオルガノシロキシ基は、 $R^4 R^5 R^6 Si X$ ($R^4 \sim R^6$ は各々独立した一価有機基であり、少なくとも2つはアリール基であり、 X は水酸基または加水分解性基である)で表されるオルガノシランを原料として、縮合反応により導入される。

[0035] [コポリマー (A) の水酸基含有量]

本コポリマー (A) は、他の化粧品原料との相溶性および親和性の見地から、分子内に水酸基を有することが好ましく、分子内の水酸基 (OH) 含有量が1.50質量%以上であることが好ましく、1.75質量%以上、2.0質量%以上であることがさらに好ましく、2.25質量%以上であることが特に好ましい。最も好適には、本コポリマーの水酸基 (OH) 含有量は、2.25-3.50質量%の範囲である。本コポリマーは、1種類であっても、2種類の異なる水酸基 (OH) 含有量を有するコポリマーの混合物であってもよいが、それらのコポリマーの水酸基 (OH) 含有量の平均値が上記範囲にあることが好ましい。

[0036] 特に、本コポリマー (A) は、好適には、ジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端を有するリニア構造のオルガノポリシロキサンと $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造を有するオルガノポリシロキサンを縮合反応させることにより得ることができる。ジアシロキシシリル、ジオキシムシリルまたはジアルコキシシリル末端による反応はレジン構造を有するオルガノポリシロキサン上の水酸基に対して選択的に進行するため、レジン構造を有するオルガノポリシロキサン間で水酸基が多数反応してコポリマーの水酸基 (OH) 含有量が低下する競合反応が起こりにくく、レジン構造上の水酸基 (OH) が多数維持されたレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを合成することが可能である。このため、本発明のコポリマー (A) は、従来のレジン/リニアオルガノポリシロキサン縮合物に比べて、構造が規則的であり、かつ、レジン構造上の水酸基 (OH) 含有量を高く設計することが可能である。例えば、公知

の水酸基を有するMQ型のポリシロキサンレジンと水酸基等の加水分解性末端を有する鎖状ポリシロキサンの反応物の場合、レジン間の縮合反応と鎖状ポリシロキサンの縮合反応が競合的に進行し、レジン間の反応で水酸基が消費され、かつ、ランダムな分子間結合が形成される傾向があるため、本発明のコポリマー（A）に比べて、他の親油性原料との親和性や皮膜形成能が低下する場合がある。

[0037] より具体的には、本コポリマー（A）は、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を有し、かつ全ての $\text{SiO}_{4/2}$ 単位のうち、15モル%以上が、 Si 原子上に水酸基を有することが好ましい。 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位（Q）単位は、主としてレジン構造を構成するシロキサン単位であり、 Si 原子上に水酸基を有するQ単位の比率が高いことは、ポリマー（A）のレジン部分に多数の親水性官能基が含まれ、他の化粧料原料との親和性および皮膜形成性が改善されることを意味する。この点で、本コポリマー（A）の全ての $\text{SiO}_{4/2}$ 単位のうち、好ましくは20モル%以上、より好ましくは25モル%以上が、最も好ましくは27.5～40.0モル%が、 Si 原子上に水酸基を有することが好ましい。なお、多数の水酸基を有するポリシロキサンレジン为原料とした場合であっても、コポリマー（A）の形成時にレジン原料間の縮合反応が多数進行すると水酸基量が減少し、コポリマーの分子構造がランダム化するため、本コポリマー（A）は、上記の部分構造（T-Dn）を有し、規則的なレジンーリニア構造を有することが特に好ましい。

[0038] [コポリマー（A）全体の重量平均分子量]

本コポリマー（A）は、好適には上記の連結構造により、レジン構造（A1）ブロックおよびリニア構造（A2）ブロックが結合されてなるものであり、その分子量分布は、原料となるオルガノポリシロキサンレジン、鎖状ジオルガノポリシロキサンおよび縮合反応の程度によりある程度制御可能であるが、皮膜形成剤としての機能および他の原料との相溶性の見地から、スチレンポリマーを標準とする分子量分布から特定される重量平均分子量が5,000～100,000の範囲であることが好ましく、10,000～50

、000の範囲、12,000~40,000の範囲が特に好ましい。なお、本発明の化粧料組成物または外用剤組成物は、2種類以上の構造乃至分子量分布の異なる本コポリマー(A)を併用してもよい。

[0039] [コポリマー(A)のレジン/リニア構造ブロックの質量比]

本コポリマー(A)は、好適には上記の連結構造により、レジン構造(A1)ブロックおよびリニア構造(A2)ブロックが結合されてなるものであり、分子内の両ブロックの質量比は、原料となるオルガノポリシロキサンレジンおよび鎖状ジオルガノポリシロキサンの使用量により制御することができる。好適には、レジン構造(A1)ブロックを構成するオルガノポリシロキサンレジンと、リニア構造(A2)ブロックを構成する鎖状ジオルガノポリシロキサンを10:90~95:5の質量比で反応させることができ、得られるコポリマー(A)の皮膜形成性を見地から、レジンが過剰、すなわち、50:50~95:5の質量比が好ましく、60:40~90:10の質量比が特に好ましい。原料に由来して、分子内のレジン構造(A1)ブロックの質量比が上記範囲内だと、リニア構造(A2)ブロックに由来する皮膜の追従性と柔軟性を維持しつつ、べたつきの殆どない、硬質で使用感に優れた皮膜形成性が実現される。なお、分子内に $R^1SiO_{3/2}$ 単位を有しないレジン-リニアオルガノポリシロキサブロックコポリマーにあつては、上記の質量比の範囲内であっても、皮膜形成性が不十分かつ、皮膜のべたつきや他の化粧料原料成分との親和性の低下等が起こる場合がある。

[0040] [コポリマー(A)の相溶性]

本コポリマー(A)は、他の親油性原料との相溶性に優れるものであり、後述する溶媒(B)と併用した場合、コポリマー(A)の質量の1/2以上の親油性原料と相溶性を有し、かつ、その皮膜形成性能が低下しないという特徴がある。例えば、代表的かつ汎用の親油性原料である、桂皮酸メチルエステル、特にメトキシ桂皮酸オクチル(p-メトキシ桂皮酸エチルヘキシル)について、本コポリマー(A)は後述する溶媒(B)の存在下で溶解性を示し、溶媒(B)の20質量%溶液について、当該溶液中の本コポリマー(

A)と同質量、好適には1.2倍、より好適には1.5倍以上の桂皮酸メチルエステルと均一に溶解し、分離および経時での桂皮酸メチルエステルの析出を生じないことが好ましい。かかる特性を有することで、本コポリマー(A)は、従来公知のレジナーリア構造を同一分子内に有するコポリマーに比べて、親油性原料としての処方設計の自由度が高く、かつ、配合安定性に優れるため、皮膜形成剤として幅広い剤形、製剤において利用可能であるという実益を有する。

[0041] [溶媒(B)]

化粧品組成物または外用剤組成物は、上記のコポリマー(A)を含有することを特徴とするものであるが、本コポリマー(A)は、室温で固体乃至粘稠な半固体状であるため、取扱作業性の見地から、溶媒(B)に溶解した形態で配合することが好ましい。本コポリマー(A)は、他の化粧品原料との親和性に優れ、溶解性が高いことから、溶媒(B)は生理的に許容可能な油剤を特に制限なく利用することができ、特に、シリコーン油、非極性有機化合物及び低極性有機化合物からなる群から選択される5~100℃で液状の少なくとも1種であることが好ましく、2種類以上の組み合わせからなるものであってもよい。また、本発明の化粧品組成物または外用剤組成物の使用感およびコポリマー(A)を皮膜形成剤として取り扱う場合の作業性の見地から、溶媒(B)は揮発性溶媒(B1)であることが好ましく、特に、揮発性のシリコーン油を含む溶媒であることが特に好ましい。

[0042] シリコーン油は疎水性であり、その分子構造は、環状、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。シリコーン油の25℃における粘度は、通常、0.65~100,000mm²/sの範囲であり、0.65~10,000mm²/sの範囲が好ましい。

[0043] シリコーン油としては、例えば、直鎖状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサン、及び、分岐状オルガノポリシロキサンが挙げられる。これらの中でも、揮発性の、直鎖状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサン、及び、分岐状オルガノポリシロキサンが好ましく、本

リマー（A）の初期分散溶媒としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）または25℃における粘度が0.65～10 mm²/sの範囲にある鎖状ジメチルポリシロキサンのが特に好ましい。

[0044] 溶媒（B）は、本コポリマー（A）の初期分散溶媒として、本発明の組成物に加えてもよく、他の成分と、あるいは独立した成分として加えてもよく、その種類／組み合わせについても特に制限されるものではない。皮膜形成剤としての取扱作業性の見地から、好適には、本コポリマー（A）の初期分散溶媒として、揮発性溶媒（B1）を含むものであるが、他の油剤として、不揮発性の溶媒（B）を添加してもよい。その配合量は、特に限定されるものではないが、化粧品組成物または外用剤組成物の全質量を基準として、3～60質量%が好ましく、4～50質量%がより好ましく、5～40質量%が更により好ましい。

[0045] シリコン油以外に、利用可能な溶媒（分散媒）としては、非極性有機化合物及び低極性有機化合物（例えば、炭化水素油及び脂肪酸エステル油油脂類）、高級アルコール、高級脂肪酸、フッ素系油等を溶媒として使用してもよく、また、これら2種類以上を併用してもよい。

[0046] [皮膜形成剤]

本発明に係るレジナーリアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、溶媒を除去することで、基材上に均一で、べたつきの少ない硬質な皮膜を形成する。さらに、当該皮膜は、リニア構造に由来する基材への柔軟性および追従性を有するため公知のレジン系の皮膜形成剤に比べてクラック、剥離等の問題を生じにくく、耐久性に優れる。また、色素、紫外線防御成分等の親油性の工業原料との親和性および相溶性に優れるため、これらの成分を皮膜状に担持した機能性皮膜を形成することができる。

[0047] また、化粧品や外用剤に使用した場合、人体上に造膜することで髪、皮膚、肌といった各種組織を保護し、かつ、各種有効成分を各種組織上に担持することができる。特に、当該コポリマーは、リニア構造に由来する柔軟性と

追従性を有するので、レジン由来の硬質かつ強固な皮膜でありながら、柔軟性を併せ持ち、かつ、各種の親油性原料と相溶性および親和性が高い。このため、有効成分を被覆することで小包体やカプセルを形成した形態で使用してもよい。

[0048] [接着付与剤]

本発明に係るレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、基材との密着性に優れるため、他の硬化性組成物乃至皮膜形成成分と併用した場合、接着付与剤として機能する。例えば、塗料・コーティング剤等に配合した場合、他の硬化皮膜形成成分と相溶性に優れることから、塗料等の硬化皮膜に本コポリマー（A）に由来する膜特性および柔軟性を与え、かつ、基材との密着性を改善する。

[0049] [封止剤]

本発明に係るレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、分子内のレジン構造ブロックに多数の水酸基を有するため、縮合反応に対して活性である。このため公知の縮合反応硬化系に添加することにより、透明性に優れた封止剤として用いることができる。特に、縮合反応触媒を有する硬化性組成物に、主剤乃至添加剤として含有させることで、他の硬化性成分と親和性に優れ、柔軟かつ強固な硬化物を形成することができる。

[0050] [電子材料用組成物]

本発明に係るレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、皮膜形成剤、接着付与剤、および硬化物を形成する封止剤として、半導体回路、光半導体、太陽電池等の電子材料用途の組成物として用いることができる。例えば、本発明に係るレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含む硬化物により、半導体回路乃至光半導体素子を封止したり、硬化コーティングを行うことができる。

[0051] [化粧品組成物または外用剤組成物]

本発明に係るレジンーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーは、特に、化粧品原料としての皮膜形成剤に有用であり、各種の化粧品組成

物または外用剤組成物に配合することができる。特に、当該コポリマーは他の化粧料原料との相溶性に優れるため、処方設計の自由度が高く、造膜性および皮膜の追従性に優れ、かつ、皮膜のべたつき感等が抑制された、レジナーニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する化粧料組成物、外用剤組成物を提供することができる。

実施例

[0052] 本発明の化粧料組成物または外用剤組成物、および化粧料原料組成物を実施例と比較例により詳細に説明する。なお、式中、Meはメチル基、Etはエチル基を表す。また、特に断りがない場合、実施例におけるM単位は $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ で示されるシロキサン単位であり、Q単位は $\text{SiO}_{4/2}$ で示されるシロキサン単位であり、MQレジンは、M単位、Q単位およびQ単位のケイ素原子上に結合した水酸基を有する樹脂状のオルガノポリシロキサン（レジンを意味するものである。また、ポリジメチルシロキサンのジメチルシロキサン単位の平均重合度は、 ^{29}Si -NMRを用いて、両末端を構成するSi原子とのピーク強度の比率から算出した。重量平均分子量はGPCにより標準ポリスチレンに換算した値として求めた。

[0053] [実施例1：コポリマーa1]

平均重合度が48である両末端シラノール（ $-\text{SiMe}_2(\text{OH})$ ）基封鎖ポリジメチルシロキサン6グラム（1.68ミリモル）と10グラムのn-ヘプタンからなる溶液に0.8グラム（3.53ミリモル）のメチルトリアセトキシシランとエチルトリアセトキシシランの等モル混合物を添加し、室温で30分間攪拌した。 ^{29}Si NMR分析の結果SiOH基は完全に消失し、ジアセトキシシリル化されたことがわかった。次いで、この溶液をM単位（ $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ）とQ単位（ $\text{SiO}_{4/2}$ ）のモル比が54:46でシラノール基に由来するOH基含有率が3.13重量%、全Q単位に対するOH基に結合したQ単位の割合が26.5%であり、重量平均分子量が2970であるトリメチルシロキシケイ酸34グラムと50グラムのn-ヘプタンとの混合溶液に添加し、副生する酢酸水溶液を共沸脱水で除きながら2時間加熱攪拌した。水を添加して1時間加熱攪拌し、静置して下層を除いた。さらにこの操作を繰り返し、

酢酸を完全に除去した。共沸脱水の後、低沸点物を加熱除去し、MQレジンをポリジメチルシロキサンコポリマー〈コポリマー a 1〉が得られた。

[0054] コポリマー a 1 は、原料であるMQレジンと鎖状ポリジメチルシロキサンの質量比が85 : 15に設計されており、縮合反応の際にジアセトキシシリル化を経由することにより、レジン構造およびリニア構造の連結部位 (Si-O-Si) において、レジン構造を構成するSi原子に結合したMeSiO_{3/2}及びEtSiO_{3/2}で表されるT単位を含有する。

コポリマー a 1 の部分構造 :

MQレジンブロック (Si) - T単位 (Si) - O - (Si) ポリジメチルシロキサンブロック

コポリマー a 1 中の残存OH基含有率は2.28質量%であり、全Q単位に対するOH基に結合したQ単位の割合は20.5モル%であり、その重量平均分子量は18500であった。

[0055] [実施例 2 : コポリマー a 2]

平均重合度が48である両末端シラノール (-SiMe₂(OH)) 基封鎖ポリジメチルシロキサン8グラム (2.24ミリモル) と10グラムのn-ヘプタンからなる溶液に1.07グラム (4.71ミリモル) のメチルトリアセトキシシランとエチルトリアセトキシシランの等モル混合物を添加し、室温で30分間攪拌した。²⁹SiNMR分析の結果SiOH基は完全に消失し、ジアセトキシシリル化されたことがわかった。次いで、この溶液をM単位 (Me₃SiO_{1/2}) とQ単位 (SiO_{4/2}) のモル比が54:46でシラノール基に由来するOH基含有率が3.13重量%、全Q単位に対するOH基に結合したQ単位の割合が26.5%であり、重量平均分子量が2970であるトリメチルシロキシケイ酸25.6グラム、M単位 (Me₃SiO_{1/2}) とQ単位 (SiO_{4/2}) のモル比が51:49でシラノール基に由来するOH基含有率が2.74重量%、全Q単位に対するOH基に結合したQ単位の割合が23.9%であり、重量平均分子量が7400であるトリメチルシロキシケイ酸6.4グラムと50グラムのn-ヘプタンとの混合溶液に添加し、副生する酢酸水溶液を共沸脱水で除きながら2時間加熱攪拌した。5グラムの水を添加して1時間加熱攪拌し、静置して下層を除いた。同様の

操作を数回繰り返し、酢酸を完全に除去した。共沸脱水の後、低沸点物を加熱除去し、MQレジン-ポリジメチルシロキサンコポリマー〈コポリマー a 2〉が得られた。

- [0056] コポリマー a 2 は、原料である MQ レジンと鎖状ポリジメチルシロキサンの質量比が 80 : 20 に設計されており、縮合反応の際にジアセトキシシリル化を経由することにより、レジン構造およびリニア構造の連結部位 (Si-O-Si) において、レジン構造を構成する Si 原子に結合した Me Si O_{3/2} または Et Si O_{3/2} で表される T 単位を含有する。なお、ジアセトキシシリル化に用いたメチルトリアセトキシシランとエチルトリアセトキシシランは等モルなので、上記の T 単位の比率は 1 : 1 である。

コポリマー a 2 の部分構造 :

MQ レジンブロック (Si) - T 単位 (Si) - O - (Si) ポリジメチルシロキサンブロック

コポリマー a 2 中の残存 OH 基含有率は 2.07 質量% であり、全 Q 単位に対する OH 基に結合した Q 単位の割合は 19.3 モル% であり、その重量平均分子量は 28800 であった。

- [0057] [比較例 : T 単位を有しないコポリマー c]

平均重合度が 48 である両末端シラノール (-SiMe₂(OH)) ポリジメチルシロキサン 6 グラム (1.68 ミリモル)、M 単位 (Me₃SiO_{1/2}) と Q 単位 (SiO_{4/2}) のモル比が 54:46 でシラノール基に由来する OH 基含有率が 3.13 重量%、全 Q 単位に対する OH 基に結合した Q 単位の割合が 26.5% であり、重量平均分子量が 2970 であるトリメチルシロキシケイ酸 34 グラムと 60 グラムの n-ヘプタンとの混合溶液に 28 重量% のアンモニア水 1 グラムを添加し、40°C で加熱攪拌を 6 時間行った。次いで、副生する水を共沸脱水で除きながら 1 時間加熱攪拌した。低沸点物を加熱除去し、MQ レジン-ポリジメチルシロキサン縮合物 (コポリマー c) が得られた。

- [0058] コポリマー c は、T 単位を構成する成分を含まず、レジン構造とリニア構造が単にシロキサン結合を介して結合した部分構造を有する。コポリマー c

の中の残存OH基含有率は1.42質量%であり、全Q単位に対するOH基に結合したQ単位の割合は13.2モル%であり、その重量平均分子量は23200であった。

[0059] [実施例1、2および比較例1、2]

上記のコポリマーa1、コポリマーa2を用いた実施例および上記のコポリマーc、通常のMQシリコン樹脂（ダウコーニング社製MQ1600）を用いた比較例にかかる組成物を以下の方法で調整し、評価した。

・溶解性評価：表1に記載の質量部で、ポリマー（各コポリマーまたはMQシリコン樹脂）とジメチルポリシロキサン（粘度：2mPas・s、揮発性）を予め溶解させ、他の成分を加え攪拌し外観を確認した。

・皮膜追従性：市販のラテックス膜に各ポリマーの20% ジメチルポリシロキサン（粘度：2mPas・s、揮発性）溶液を塗布、乾燥させ50um程度の皮膜をラテックス膜上に形成させた。後にラテックス膜を繰り返し伸張させ、フィルム外観を調査した。

・べたつき：ガラス板上に、各ポリマーの20% ジメチルポリシロキサン（粘度：2mPas・s、揮発性）溶液を塗布、乾燥させて、皮膜を形成させ、接触によりべたつきを評価した。

・接触角（水）：ガラス板上に各ポリマーの20% ジメチルポリシロキサン（粘度：2mPas・s、揮発性）溶液を塗布、乾燥させて、皮膜を形成させ、自動接触角計（協和界面化学株式会社製）で水接触角を測定した。

・接触角（人口皮脂）：ガラス板上に各ポリマーの20% ジメチルポリシロキサン（粘度：2mPas・s、揮発性）溶液を塗布、乾燥させて、皮膜を形成させ、自動接触角計（協和界面化学株式会社製）で人口皮脂の接触角を測定した。

実施例1、実施例2、比較例1は、それぞれ実施例1、2および比較例1で調整したコポリマーを配合した。比較例2には、ダウコーニング社製MQ1600を配合した。

[0060]

[表1]

実験例	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリマー	3	3	3	3
ユビナール A	2			
メトキシケイヒ酸オクチル	5			
オクトクリレン	3			
イソノナン酸イソトリデシル	9			
ジメチルポリシロキサン (粘度：2mPa・s)	12			
溶解性	溶解	溶解	分離	溶解
皮膚追従性	変化なし	変化なし	変化なし	クラック生成
べたつき	なし	なし	有り	有り
接触角（水）	102	100	101	96
接触角（人口皮脂）	57	49	61	31

[0061] 上記実施例に記載のとおり、結合位にT単位を有するコポリマー a 1 および a 2 は、他の化粧品原料成分と均一に溶解し、使用感に優れ、皮膚追従性の高い皮膜形成性を実現することが出来た。一方、比較例により得られたコポリマー c は、他の化粧品原料成分が分離し、配合安定性に劣るだけでなく、べたべたした粘着質の皮膜しか得られないものであった。また、MQ1600を用いた評価においては、レジンに由来する硬質な皮膜であるので、皮膚追従性がなく、クラックを生じる結果となった。なお、実施例の接触角評価については、水および人口皮脂共に、比較例と同等かつ遜色のない結果であった。以上より、従来公知の皮膜形成剤と異なり、本発明のコポリマー a 1 および a 2 を用いることで、配合安定性、使用感および皮膚追従性に優れた皮膜形成剤を提供し、それを含む各種組成物の有用性が確認できる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に、 $R^1SiO_{3/2}$ (R^1 は一価有機基、水酸基または炭素原子数1～6のアルコキシ基) および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン構造(A1)ブロックと $(R_2SiO_{2/2})_n$ (n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリアル基)で表されるリニア構造(A2)ブロックとを有し、かつレジン構造(A1)とリニア構造(A2)が $Si-O-Si$ 結合により連結されており、レジン構造(A1)に結合する Si 原子が $RSiO_{3/2}$ 単位を構成しているレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項2] 分子内の水酸基(OH)含有量が1.50質量%以上である、請求項1に記載のレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項3] 分子内の水酸基(OH)含有量が1.75質量%以上である、請求項1または請求項2に記載のレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項4] 全ての $SiO_{4/2}$ 単位のうち、15モル%以上が、 Si 原子上に水酸基を有する $SiO_{4/2}$ 単位である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項5] 桂皮酸メチルエステルに対する溶解性を有する、請求項1～請求項4のいずれか1項にレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項6] 分子内に、さらに、炭素原子数6以上のアルキル基、フルオロアルキル基、 Si -マクロモノマーおよび Si -デンドリマー変性基から選ばれる1種類以上の官能基を有する、請求項1～請求項5のいずれか1項にレジン-リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。

- [請求項7] 前記のリニア構造（A2）ブロックが、分子内にケイ素原子結合アシロキシ基、オキシム基またはアルコキシ基を有し、 $(R_2SiO_{2/2})_n$ （ n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基）で表されるポリシロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンから誘導されてなる、請求項1～請求項6のいずれか1項にレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー。
- [請求項8] (A) 請求項1～請求項7のいずれか1項にレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマー、および
(B) 溶媒 を含有する、組成物。
- [請求項9] 前記の溶媒（B）が揮発性溶媒（B1）である、請求項8に記載の組成物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載のレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する、皮膜形成剤。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載のレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する、接着付与剤。
- [請求項12] 請求項1～8のいずれか1項に記載のレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する、封止剤。
- [請求項13] 請求項1～8のいずれか1項に記載のレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する、電子材料用組成物。
- [請求項14] 請求項1～8のいずれか1項に記載のレジナーリニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーを含有する、化粧品組成物または外用剤組成物。
- [請求項15] 工程（1）：分子内に水酸基を有し、 $(R_2SiO_{2/2})_n$ （ n は5以上の数であり、 R はアルキル基、フルオロアルキル基またはアリール基）で表されるポリシロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンを、1種類以上のオルガノトリアシロキシシラン、オルガノトリオキシムシシランまたはオルガノトリアルコキシシランを用いて、ジアシロキシシリル化、ジオキシムシリル化またはジアルコキシシリル化する

る工程、および

工程（２）：前記工程（１）により得られた分子内にジアシロキシシリル基、ジオキシムシリル基またはジアルコキシシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、分子内に水酸基を有し、 $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を有するレジン状オルガノポリシロキサンとを、脱カルボン酸反応、脱オキシム反応または脱アルコール反応させる工程

を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載のレジン－リニアオルガノポリシロキサンプロックコポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/42(2006.01) i, A61K8/891(2006.01) i, A61Q1/00(2006.01) i,
C09D183/10(2006.01) i, C09J11/08(2006.01) i, C09J183/10(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)

Int.Cl. C08G77/42, A61K8/891, A61Q1/00, C09D183/10, C09J11/08, C09J183/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/031551 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 03 March 2016, paragraphs [0001], [0020], [0058] & US 2017/0152411 A1, paragraph [0086] & EP 3081610 A1	1-13, 15 14
X A	JP 02-137737 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 May 1990, claim 1, page 3, lower right column, line 5 to page 4, upper left column, line 5, page 6, lower right column, line 16 to page 10, lower right column, line 4, examples 1, 3, 7, 9, 11 (Family: none)	1-15 1-15
A A	JP 2010-065221 A (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH) 25 March 2010, paragraphs [0065], [0069], [0070] & US 2010/0056649 A1, paragraph [0115] & US 2012/0046486 A1 & EP 2159248 A1 & DE 102008041601 A1 & CN 101659671 A & CA 2675881 A1	1-15 1-15
A	JP 2012-184353 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 27 September 2012, paragraphs [0074]-[0081], comparative example 1 (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November 2017 (22.11.2017)

Date of mailing of the international search report
05 December 2017 (05.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/42(2006.01)i, A61K8/891(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, C09D183/10(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J183/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/42, A61K8/891, A61Q1/00, C09D183/10, C09J11/08, C09J183/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2016/031551 A1 (古河電気工業株式会社) 2016.03.03 [0001]、[0020]、[0058] & US 2017/0152411 A1、[0086] & EP 3081610 A1	1-13、15 14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.11.2017

国際調査報告の発送日

05.12.2017

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)

中村 英司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4772

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
X	JP 02-137737 A (旭硝子株式会社) 1990. 05. 28 請求項 1、第 3 頁右下欄第 5 行-第 4 頁左上欄第 5 行、第 6 頁右下欄 第 16 行-第 10 頁右下欄第 4 行実施例 1、3、7、9、11 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-065221 A (エヴォニク ゴールドシュミット ゲーエムベ ーハー) 2010. 03. 25, [0065]、[0069]、[0070] & US 2010/0056649 A1、[0115] & US 2012/0046486 A1 & EP 2159248 A1 & DE 102008041601 A1 & CN 101659671 A & CA 2675881 A1	1-15
A	JP 2012-184353 A (横浜ゴム株式会社) 2012. 09. 27 [0074]-[0081]比較例 1 (ファミリーなし)	1-15