

(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
2011 年 6 月 23 日(23.06.2011)

PCT

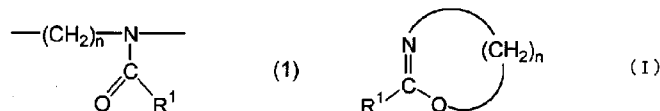
(10) 国際公開番号
WO 2011/074584 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/452 (2006.01) C08G 81/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072500
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 14 日(14.12.2010)
- (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 2009-285638 2009 年 12 月 16 日(16.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神館 隆史 (KODATE, Takashi) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 林藤 克彦 (RINDO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 瀧口 整 (TAKIGUCHI, Osamu) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF ORGANOPOLYSILOXANE COMPOUND

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン化合物の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a process for producing an organopolysiloxane compound in which a poly(N-acylalkylene imine) segment composed of a repeating unit represented by general formula (1) is bound to a terminal and/or a side chain of an organopolysiloxane segment. The process comprises the steps of: (a) carrying out the ring-opening polymerization of a cyclic imino ether compound represented by general formula (I) in a solvent to prepare a terminal-reactive poly(N-acylalkylene imine) solution; (b) mixing a modified organopolysiloxane having an amino group at a terminal of a molecule chain thereof and/or in a side chain thereof with a solvent to prepare a modified organopolysiloxane solution; (c) mixing the terminal-reactive poly(N-acylalkylene imine) solution produced in step (a) with the modified organopolysiloxane solution produced in step (b) so that 65 to 95 mol % of all of the amino groups contained in the modified organopolysiloxane is reacted with the terminal-reactive poly(N-acylalkylene imine); and (d), after the procedure of step (c) is completed, removing the solvents at 100 to 200°C. (In the formula, R¹ represents a hydrogen atom, or an alkyl, aralkyl or aryl group having 1 to 22 carbon atoms; and n represents 2 or 3.)

(57) 要約: オルガノポリシロキサンのセグメントの末端及び/又は側鎖に、下記一般式(1)で表される繰返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントが結合してなるオルガノポリシロキサン化合物の製造方法であって、(a)下記一般式(I)で表される環状イミノエーテル化合物を溶媒中で開環重合して、末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)溶液を調製する工程、(b)分子鎖の末端及び/又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンを溶媒と混合して、変性オルガノポリシロキサン溶液を調製する工程、(c)前記工程(a)で得られた末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)溶液と前記工程(b)で得られた変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合して、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の65~95モル%を末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)と反応させる工程、及び(d)前記工程(c)の終了後、100~200°Cの条件下で溶媒を除去する工程を含む、オルガノポリシロキサン化合物の製造方法。(式中、R¹は、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、nは2又は3を表す。)

WO 2011/074584 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：オルガノポリシロキサン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オルガノポリシロキサン化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] オルガノポリシロキサン化合物（以下、「シリコーン化合物」と称することがある）は、低い表面張力、優れた潤滑性や離型性、高い熱的安定性、一般にきわめて低いガラス転移点、優れた気体透過性等の多くの特徴を有していることから、様々な形態のシリコーン化合物が潤滑剤、熱媒体、電気絶縁体、塗料レベリング剤、離型剤、化粧品添加剤、繊維処理剤、衝撃緩衝材、シーリング材、型取り材、つや出し剤、整泡剤、消泡剤として極めて広範囲に利用されている。

[0003] パーソナルケアの分野においても例外でなく、シリコーン化合物は、スキンケア剤、ファンデーション、シャンプー、コンディショナー等の化粧料に感触向上剤等として多用されている。あるいは、ヘアセット剤の主基剤として使用されている。パーソナルケアの分野では、固体状態でべたつきの無い好感触が望まれることが多い。更には、配合の容易さの面で、エタノール可溶性が求められることが多い。例えば、特許文献1には、エタノール等の各種溶媒に可溶あるいは分散可能なシリコーン化合物が開示されている。

[0004] シリコーンエラストマーの製造については、例えば特許文献2に記載されているように、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）のオリゴマーを重合する工程及びそのオリゴマーをシリコーン化合物にグラフトさせる工程の2段階からなるものが知られている。ここで、これらの工程は、均一系で反応することが必要になるため、溶媒中で行われることが一般的であり、使用できる溶媒は、酢酸エチルやクロロホルム等の非プロトン性の溶媒に限定される。

このような方法で得られたシリコーン化合物を、パーソナルケアの分野で

使用する場合には、反応終了後に脱溶媒工程を設ける必要がある。特に、パーソナルケアの分野では溶剤臭が好まれないので、極力残存する溶媒を除去しなければならず、そのためには減圧下高温で脱溶媒する必要である。

[0005] したがって、特許文献1に記載されているシリコン化合物は各種溶媒に対する溶解性に優れるという従来品にはない性質を有しているが、製造する際に品質が安定しないことがあり、特に、脱溶媒処理等を高温条件で行った場合には、シリコン化合物の分子量が低下して、感触が悪化することがある。これに対し、化粧品用途に用いられる基剤には、固体状態でベタつきがなく感触が良好であることが必要である場合が多い。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2-276824号公報

特許文献2：特開平4-85335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、分子量の低下を抑制して、ベタつきがなく感触が良好であるオルガノポリシロキサン化合物を安定な品質で製造できる製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、以下のオルガノポリシロキサン化合物の製造方法を提供する。

オルガノポリシロキサンのセグメントの末端及び／又は側鎖に、下記一般式(1)で表される繰返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントが結合してなるオルガノポリシロキサン化合物の製造方法であって、

(a) 下記一般式(I)で表される環状イミノエーテル化合物を溶媒中で開環重合して、末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)溶液を調製す

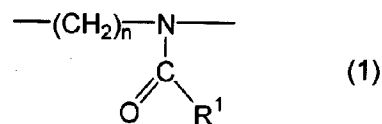
る工程、

(b) 分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンを溶媒と混合して、変性オルガノポリシロキサン溶液を調製する工程、

(c) 前記工程(a)で得られた末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)溶液と前記工程(b)で得られた変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合して、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の65～95モル%を末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)と反応させる工程、及び

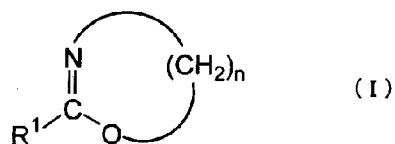
(d) 前記工程(c)の終了後、100～200℃の条件下で溶媒を除去する工程を含む、オルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

[化1]



(前記一般式(1)中、R¹は、水素原子、炭素数1～22のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、nは2又は3を表す。)

[化2]



(前記一般式(I)中、R¹及びnは、前記一般式(1)におけるR¹及びnと同義である。)

発明の効果

[0009] 本発明の方法によれば、分子量の低下を抑制することができ、ベタつきがなく感触が良好であるオルガノポリシロキサン化合物を安定な品質で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例 1 における加熱乾燥前のサンプルの GPC チャート図である。

[図2]実施例 1 における加熱乾燥後のサンプルの GPC チャート図である。

[図3]比較例 1 における加熱乾燥前のサンプルの GPC チャート図である。

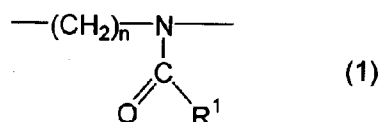
[図4]比較例 1 における加熱乾燥後のサンプルの GPC チャート図である。

発明を実施するための形態

[0011] <オルガノポリシロキサン化合物>

本発明の製造方法によって得られるオルガノポリシロキサン化合物は、オルガノポリシロキサンのセグメントの末端及び／又は側鎖に、下記一般式（1）で表される繰返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）のセグメントが結合してなる。

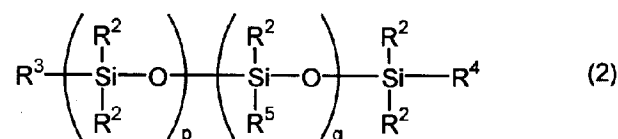
[0012] [化3]



[0013] （前記一般式（1）中、R¹は、水素原子、炭素数 1～22 のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、n は 2 又は 3 を表す。）

[0014] このようなオルガノポリシロキサン化合物は、特に限定されないが、好ましい具体例としては、下記一般式（2）で表される変性オルガノポリシロキサンセグメントと、前記一般式（1）で表される繰返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントからなるものである。

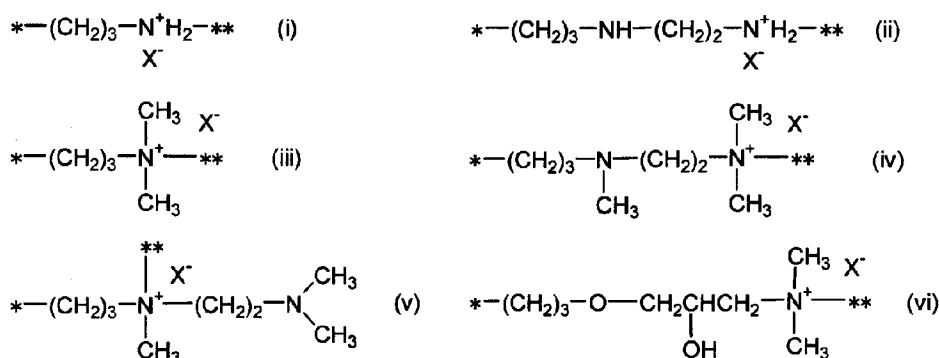
[0015] [化4]



[0016] （式中、R²は、それぞれ独立に炭素数 1～22 のアルキル基又はフェニル基を表し、R³及び R⁴は、それぞれ独立に炭素数 1～22 のアルキル基又はフェ

ニル基を表すか又は下式 (i) ~ (vi) のいずれかで表される 2 価の連結基を表し、 R^5 は、下式 (i) ~ (vi) のいずれかで表される 2 価の連結基を表す。
 p は、2 ~ 4000 の整数を表し、 q は、2 ~ 250 の整数を表す。)

[0017] [化5]



[0018] (式 (i) ~ (vi) 中、* は、前記一般式 (2) におけるケイ素原子に結合する部位を表し、** は、前記一般式 (1) で表される繰返し単位からなるポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメントに結合する部位を表す。X⁻ は 4 級アンモニウム塩の対イオンを表す。)

[0019] 前記一般式 (1) 中、R¹ で表される炭素数 1 ~ 22 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 22 の直鎖、分岐状又は環状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が更に好ましい。具体例としては、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、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、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、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。

R¹ で表されるアラルキル基としては、炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基がより好ましく、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基が更に好ましい。具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基等が挙げられる。

R¹で表されるアリール基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数6～12のアリール基がより好ましく、炭素数6～9のアリール基が更に好ましい。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

これらの中でも、R¹としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖又は分岐状のアルキル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

前記一般式(1)中、nは2が好ましい。

[0020] 前記一般式(2)中、R²～R⁴で表される炭素数1～22のアルキル基としては、上述したR¹で表される炭素数1～22のアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R²としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖又は分岐状のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。また、R³及びR⁴が炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を表す場合も炭素数1～6の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖又は分岐状のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0021] 前記一般式(2)中、R³～R⁵で表される、上記式(i)～(vi)のいずれかで表される2価の連結基は、窒素原子を含むアルキレン基であり、変性オルガノポリシロキサンセグメントとポリ(N-アシルアルキルイミン)セグメントとの連結基として機能する。上記式(i)～(vi)の中でも上記式(i)又は(ii)で表される基が好ましい。

上記式(i)～(vi)中、X⁻はアンモニウムの対イオンを表し、具体例としては、エチル硫酸イオン、メチル硫酸イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン等が挙げられる。

[0022] 前記一般式(2)中、pは、2～4000の整数を表し、qは、2～15

0の整数を表す。pは、135～1600の整数が好ましく、400～1350の整数がより好ましく、400～1000の整数がより好ましい。qは、3～50の整数が好ましく、5～30の整数がより好ましく、10～25の整数が更に好ましく、15～25の整数がより更に好ましい。

[0023] 本明細書中、オルガノポリシロキサンセグメントの連結率とは、変性オルガノポリシロキサンセグメントが有する全アミノ基に対してポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントが連結している割合をいう。オルガノポリシロキサンセグメントの連結率は、オルガノポリシロキサン化合物の中和滴定によって未反応のアミノ基の含有量を測定することで下記計算式（1）から求めることができる。

$$\text{連結率 (\%)} = (1 - \text{未反応のアミノ基含有量 (モル/g)} / \text{変性オルガノポリシロキサンセグメントが有する全アミノ基含有量 (モル/g)}) \times 100 \quad (1)$$

オルガノポリシロキサンセグメントの連結率は、オルガノポリシロキサン化合物の熱安定性の観点から、65～95%であり、好ましくは70～90%、より好ましくは75～88%である。

[0024] オルガノポリシロキサン化合物におけるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの分子量（MW_{ox}）は、N-アシルアルキレンイミン単位の分子量と重合度とから算出する方法又はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定法により測定することが可能であるが、本発明においてはGPC測定法により測定される数平均分子量をいう。得られるオルガノポリシロキサン化合物を化粧品用途に応用した場合の感触及びエタノールへの溶解性の観点から、MW_{ox}は好ましくは150～50,000、より好ましくは500～10,000、更に好ましくは800～5000、特に好ましくは1000～3000である。ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントのGPC測定法により測定される重量平均分子量としては、180～65,000が好ましく、600～13,000、更に好ましくは960～6,500、より更に好ましくは1,200～3,900、特に好ましく

は1, 200~2, 000である。

GPCの具体的測定条件の詳細は実施例に示す。

[0025] オルガノポリシロキサン化合物において主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量(MW_{si})は、好ましくは300~300, 000であるが、エタノールへの溶解性の観点から、より好ましくは10, 000~120, 000、更に好ましくは30, 000~100, 000である。MW_{si}は、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、MW_{si}は変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量と略同一である。なお、変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、活性水素をあらかじめ無水酢酸でアセチル化した後、GPCにより測定した重量平均分子量である。

本発明の製造方法で得られるオルガノポリシロキサン化合物の質量(M_{siox})中に占めるオルガノポリシロキサンセグメントの質量(M_{si})の割合(以下「オルガノポリシロキサンセグメントの質量比(r)」ともいう)は、得られるオルガノポリシロキサン化合物を化粧品用途に応用した場合の感触、及びエタノールへの溶解性の観点から、0.1~0.95が好ましく、0.3~0.9がより好ましく、0.5~0.8が更に好ましい。尚、オルガノポリシロキサンセグメントの質量比(r)は、下記の式で定義される。

$$r = M_{si} / M_{siox} = M_{si} / (M_{si} + M_{ox})$$

(式中、M_{si}、M_{siox}は前記と同じ意味を表し、M_{ox}はポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの質量を表す。)

オルガノポリシロキサンセグメントの質量比(r)は、本発明に係るオルガノポリシロキサン化合物を重クロロホルム中に5質量%溶解させ、核磁気共鳴(¹H-NMR)分析により、オルガノポリシロキサンセグメント中のアルキル基又はフェニル基と、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント中のメチレン基との積分比より求めることができる。

[0026] 本発明の製造方法で得られるオルガノポリシロキサン化合物の重量平均分子量(MW_t)は、エタノールへの溶解性の観点から好ましくは500~50

0, 000、より好ましくは30, 000～150, 000、更に好ましくは50, 000～120, 000である。このMW tは実施例に記載のGPC測定によって得ることができる。

[0027] 本発明に係るオルガノポリシロキサン化合物の具体例については、特開平2-276824号公報（前記特許文献1）や特開2009-24114号公報等の記載を参照することができる。

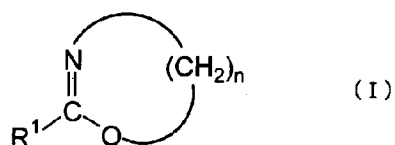
[0028] <オルガノポリシロキサン化合物の製造方法>

本発明に係るオルガノポリシロキサン化合物は、分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンと、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）とを反応させて製造される。

本発明の方法は、下記工程（a）～（d）を含む。

（a）下記一般式（I）で表される環状イミノエーテル化合物を溶媒中で開環重合して、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液を調製する工程。

[化6]



（式中、R¹は、水素原子、炭素数1～22のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、nは2又は3を表す。）

（b）分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンを溶媒と混合して、変性オルガノポリシロキサン溶液を調製する工程。

（c）前記工程（a）で得られた末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液と前記工程（b）で得られた変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合して、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の65～95%を末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）と反応させる工程。

（d）前記工程（c）の終了後、100～200℃の条件下で溶媒を除去す

る工程。

[0029] [工程 (a)]

工程 (a) では、前記一般式 (I) で表される環状イミノエーテル化合物を溶媒中で開環重合 (リビング重合) して、末端反応性ポリ (N-アシルアルキレンイミン) 溶液を調製する。

前記一般式 (I) における R^1 及び n は前記一般式 (1) における R^1 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0030] (環状イミノエーテル化合物の開環重合)

環状イミノエーテル化合物の開環重合に用いる溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が好ましい。具体的には、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸アルキル (C 1 ~ 3) エステル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のジアルキル (C 1 ~ 3) エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の媒を使用することができ、中でも酢酸アルキル (C 1 ~ 3) エステルが好適に使用される。

[0031] 環状イミノエーテル化合物を溶媒に混合して得られる環状イミノエーテル化合物溶液中の水分濃度は、得られる重合体の分子量を制御する観点から、好ましくは、 600 mg/kg 以下、より好ましくは 200 mg 以下、より更に好ましくは 100 mg/kg 以下である。一方、操作の効率性の観点から、好ましくは 10 mg/kg 以上、より好ましくは 30 mg/kg 以上、より更に好ましくは 50 mg/kg 以上、特に好ましくは 70 mg/kg 以上である。

[0032] 環状イミノエーテル化合物溶液中の水分量が多い場合には、脱水乾燥処理をすることが好ましい。脱水乾燥処理は、減圧条件下、又は脱水剤を用いて行うことが好ましい。設備負荷を軽減する観点から、脱水剤を用いて脱水することがより好ましい。脱水剤としては、モレキュラーシーブ、アルミナ、

塩化カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられ、これらの中でも、達成可能な水分濃度及び経済性の観点から、モレキュラーシーブが好ましい。

脱水時間を短縮する観点から、脱水温度は、好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下、更に好ましくは35℃以下で行う。操作の効率性の観点から、脱水温度を5℃以上とすることが好ましい。

脱水剤は、環状イミノエーテル化合物溶液中に直接添加し攪拌後、脱水剤を除去してもよいが、操作性の観点から、脱水剤を充填したカラムに、上記環状イミノエーテル化合物溶液を通過させて脱水乾燥処理することが好ましい。また、環状イミノエーテル化合物溶液中の環状イミノエーテル化合物の濃度は、脱水時間を短縮する観点から、好ましくは10～80質量%、より好ましくは20～60質量%、更に好ましくは、25～55質量%である。

[0033] 環状イミノエーテル化合物の開環重合には、開始剤を用いることができる。開始剤としては、求電子反応性の強い化合物、例えば、ベンゼンスルホン酸アルキルエステル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロ酢酸アルキルエステル、硫酸ジアルキルエステル等の強酸のアルキルエステルを使用することができ、中でも硫酸ジアルキル、特に炭素数1～3のアルキル基を有する硫酸ジアルキルが好適に使用される。開始剤の使用量は、通常、環状イミノエーテル化合物2～100モルに対して、開始剤1モルである。

重合温度は、好ましくは40～150℃、より好ましくは60～120℃、更に好ましくは70～110℃、より更に好ましくは75～100℃である。重合温度は、得られる重合体の分子量を制御する観点から、開始剤を添加した後に上記範囲にすることが好ましい。

重合時間は、重合温度等の反応条件により一様ではないが、通常1～60時間であり、好ましくは2～50時間であり、より好ましくは3～30時間であり、更に好ましくは5～15時間である。

[0034] 前記一般式(1)で表される環状イミノエーテル化合物として、例えば、2-置換-2-オキサゾリンを用いれば、上記一般式(1)において $n=2$

のポリ（N-アシルエチレンイミン）が得られ、2-置換-ジヒドロ-2-オキサジンを用いれば、上記一般式（1）において $n=3$ のポリ（N-アシルプロピレンイミン）が得られる。

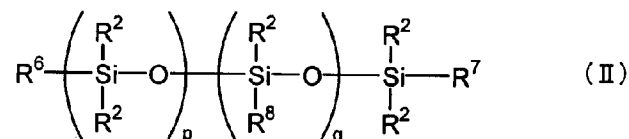
[0035] 開環重合によって得られる末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）の数平均分子量は、好ましくは150～50000、より好ましくは500～10000、更に好ましくは800～5000、特に好ましくは1000～3000である。得られるオルガノポリシロキサン化合物のエタノールへの溶解性を向上させる観点から150以上が好ましく、製造の容易さの観点から50000以下が好ましい。

[0036] [工程（b）]

工程（b）では、分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンを溶媒と混合して、変性オルガノポリシロキサン溶液を調製する。

前記の分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンは、特に限定されないが、好ましい具体例としては、下記一般式（II）で表される変性オルガノポリシロキサンである。

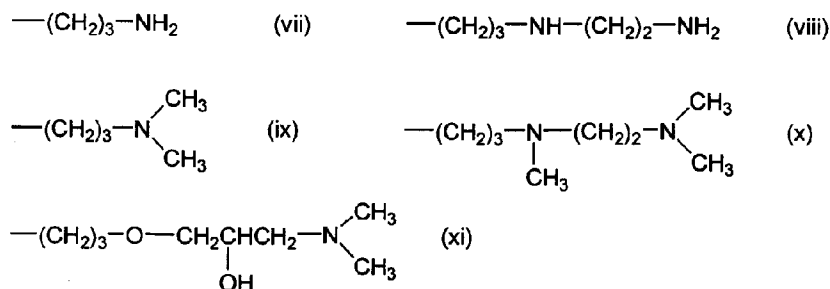
[0037] [化7]



[0038] （式中、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を表すか又は下式（vii）～（xi）のいずれかで表される置換基を表し、 R^8 は、下式（vii）～（xi）のいずれかで表される置換基を表す。 p は、2～4000の整数を表し、 q は、2～150の整数を表す。）

[0039]

[化8]



[0040] 前記一般式 (II) において、 R^2 、 R^6 及び R^7 で表される炭素数 1～22 のアルキル基又はフェニル基は、前記一般式 (2) における $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1～22 のアルキル基又はフェニル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 p 及び q は、前記一般式 (2) における p 及び q と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記式 (vii) ～ (xi) のいずれかで表される置換基のうち、上記式 (vii) 又は (viii) で表される基が好ましい。

[0041] 前記変性オルガノポリシロキサンは任意の方法で製造することができる。また、市販品を使用することもできる。具体例としては、信越シリコーン (株) 製 KF-8015、KF-864、KF-8003、東レ・ダウコーニング (株) 製 BY16-898 等が挙げられる (いずれも商品名)。

[0042] 前記工程 (b) に用いられる溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が好ましい。具体的には、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸アルキル (C1～3) エステル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のジアルキル (C1～3) エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を使用することができ、中でも酢酸アルキル (C1～3) エステルが好適に使用される。溶媒の分離や製造コストの観点から、前記工程 (a) に用いられる溶媒と同じ溶媒を使用することが好ましい。

- [0043] 溶液中の変性オルガノポリシロキサン濃度は、脱水乾燥処理の効率化の観点から、好ましくは10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、更に好ましくは30～50質量%に制御することが好ましい。
- [0044] 本発明の製造方法で得られるオルガノポリシロキサンの感触の観点から、変性オルガノポリシロキサン溶液中の水分濃度は、好ましくは100mg/kg以下、より好ましくは90mg/kg以下、更に好ましくは60mg/kg以下である。一方、操作の効率性の観点から、好ましくは3mg/kg以上、より好ましくは5mg/kg以上、更に好ましくは10mg/kg以上、より更に好ましくは30mg/kg以上である。
- [0045] 前記変性オルガノポリシロキサン溶液中の水分量が多い場合、脱水乾燥処理をすることが好ましく、前記工程（a）における環状イミノエーテル化合物溶液を脱水する方法と同様の方法で脱水することができる。具体的には、脱水乾燥処理は、設備負荷を軽減する観点から、脱水剤を用いて脱水することが好ましい。脱水剤としては、達成可能な水分濃度及び経済性の観点から、モレキュラーシーブが好ましい。脱水温度は、脱水時間を短縮する観点から40℃以下が好ましく、操作の効率性の観点から5℃以上が好ましい。脱水剤は変性オルガノポリシロキサン溶液中に直接添加し攪拌後、脱水剤を除去してもよいが、操作性の観点から、脱水剤を充填したカラムに、変性オルガノポリシロキサン溶液を通過させて脱水乾燥処理することが好ましい。
- [0046] 一つの好ましい実施態様において、得られる重合体の分子量を制御する観点から、次の工程（c）の前に、前記末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液を冷却することが好ましい。末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液は、好ましくは70℃以下、より好ましくは10～65℃、更に好ましくは20℃～60℃、特に好ましくは25～40℃まで冷却されることが好ましい。
- [0047] [工程（c）]
- 工程（c）では、前記工程（a）で得られた末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液と前記工程（b）で得られた変性オルガノポリシロ

キサン溶液とを混合して、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の65～95モル%を末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）と反応させる。

[0048] 変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の65～95モル%を末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）と反応させ、オルガノポリシロキサンセグメントの連結率を65～95%に制御することで、熱安定性に優れたオルガノポリシロキサン化合物を得ることができる。すなわち、脱溶媒処理等を高温条件で行っても分子量が低下することがなく、ベタつきの無い感触が良好であるオルガノポリシロキサン化合物を安定して製造することができる。

[0049] （連結反応）

オルガノポリシロキサンセグメントの連結率は、オルガノポリシロキサン化合物の熱安定性及び副生成物の生成抑制の観点から、65～95%であり、好ましくは70～90%、より好ましくは72～88%である。

変性オルガノポリシロキサンが有するアミノ基と連結する、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）の活性点は、開始剤1モルに対して1モル生成する。従って、例えば、連結率が65～95%のオルガノポリシロキサン化合物は、変性オルガノポリシロキサンが有するアミノ基に対して、開始剤を65～95モル%添加することで得ることができる。なお、開始剤は、上記工程（a）で用いた開始剤と同様のものを使用することができる。

末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液と変性オルガノポリシロキサン溶液との反応温度は、好ましくは40～150℃、より好ましくは60～120℃、更に好ましくは70～110℃、より更に好ましくは75～100℃である。反応温度は、得られる生成物の分子量を制御する観点から、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）と変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合した後に上記温度範囲にすることが好ましい。

反応時間は重合温度等の反応条件により一様ではないが、通常1～60時間であり、好ましくは3～30時間であり、より好ましくは5～15時間で

ある。

[0050] 末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液と変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合し反応させた後の反応混合液中の水分濃度は、末端反応性ポリ（N-アシルアルキレンイミン）溶液及び変性オルガノポリシロキサン溶液中の水分濃度を制御する事により、好ましくは 150 mg/kg 以下、より好ましくは 120 mg/kg 以下、更に好ましくは 100 mg/kg 以下、より更に好ましくは 80 mg/kg 以下に制御される。水分濃度の下限は 0 mg/kg 以上であってよいが、前記（a）及び（b）工程における操作の効率性の観点から、 5 mg/kg 以上が好ましく、 10 mg/kg 以上がより好ましく、 30 mg/kg 以上が特に好ましい。

[0051] [工程（d）]

工程（d）では、前記工程（c）の終了後、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の条件下で溶媒を除去する。

オルガノポリシロキサン化合物をパーソナルケアの分野で使用する場合には、溶剤臭が好まれないため極力残存する溶媒を除去することが望ましい。反応液からの溶媒の除去は、好ましくは $120\sim 170^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ の条件下で行うことができる。また、溶媒を効率よく除去する観点から、減圧下で行うことが好ましい。

残存溶媒濃度は、残存溶媒臭を取り除く観点からは 3000 mg/kg 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 2000 mg/kg 以下、特に好ましくは 1000 mg/kg 以下である。

[0052] 一つの好ましい実施態様において、生産効率の観点から、特開平10-279690号公報に記載の二軸スクリュウを有する脱溶媒機を用いて溶媒除去をすることができる。この脱溶媒機は、槽底より二軸のスクリュウ上端までの空間を有効容積として有し、この有効容積の上部には、原料供給口から乾燥物排出口にかけて一様な空間が蒸発室として存在し、蒸発室の天井部には、減圧ラインにつながる脱気孔が設けられる。

溶媒除去は、得られる変性オルガノポリシロキサンの着色を抑制する観点

から、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

実施例

[0053] (分子量の測定)

以下の実施例及び比較例において、ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）の数平均分子量、重量平均分子量及び最終生成物の重量平均分子量は、下記の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）より求めた。

[0054] 測定条件

カラム：K-804L（商品名、昭和電工（株）製）を直列に2つ連結したものを用いた。

溶離液：1 mmol/L フェーミンDM20（商品名、花王（株）製）／クロロホルム

流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折率計

サンプル：5 mg/mL, 100 μL

ポリスチレン換算

[0055] 実施例においてオルガノポリシロキサンセグメントの分子量は、側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量と略同一であり、側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、下記の方法で側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンのアセチル化を行なった後、前記（N-プロピオニルエチレンイミン）の重量平均分子量と同一の測定条件でGPCにより求めた。

<側鎖一級アミノプロピル変性オルガノポリシロキサンのアセチル化>

冷却管を備えた丸底フラスコに、クロロホルム90 gと側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン10 gとを加え、均一に溶解した。次いで、無水酢酸を側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサンのアミノ基に対して当量加え、攪拌しながら還流下8時間アミノ基をアセチル化し

た。放冷後、減圧下溶媒を除去し、分子量測定用のサンプルとした。

[0056] (水分濃度の測定)

溶液中の水分濃度は、下記装置を用いて測定した。

装置：カールフィッシャー水分測定装置（商品名：CA-06、三菱化学（株）製）

陰極側試薬：アクアミクロンCK（商品名、三菱化学（株）製）

陽極側試薬：アクアミクロンAU（商品名、三菱化学（株）製）：アクアミクロンCM（商品名、三菱化学（株）製）＝20：80（容量％）

[0057] (残存溶媒の測定)

ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。測定条件は以下の通りである。

カラム：Supelco社製、商品名：PTA-5 30m×0.25mm×0.5μm

検出：FID

昇温：40℃5min→8℃/min→200℃0min、スプリットレス
インジェクション側温度：200℃

注入量：1μl

検出側温度：200℃

サンプル調製：内部標準のジメチルアセトアミド（和光純薬工業（株）製）
約0.5gとサンプル約0.5gを精秤し、エタノールで希釈して約10mlとした。

[0058] (未反応アミン量の測定)

試料約3gを精量し、メタノール／クロロホルム＝50／50（容量／容量）
溶媒50mLに溶解した。この溶液を、電位差滴定装置を用い0.1mol/L過塩素酸酢酸標準溶液で滴定した。同時に、並行して空試験を行った。
得られた値から、下記の計算式によりアミン価を計算した。

$$\text{アミン価 (モル/g)} = (A - B) \times f / (\text{試料量 (g)} \times 10000)$$

A：試料の滴定に要した0.1mol/L過塩素酸酢酸標準溶液の使用量

(mL)

B : 空試験の滴定に要した 0.1 mol/L 過塩素酸酢酸標準溶液の使用量 (mL)

f : 0.1 mol/L 過塩素酸酢酸標準溶液のファクター

[0059] 実施例 1

2-エチルー2-オキサゾリン 60.8 g (0.61 mol) と酢酸エチル 143.3 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ (商品名: ゼオラム A-4、東ソー (株) 製) 10.0 g で 15 時間脱水を行い、水分濃度を 8 mg/kg 以下にした。

側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (商品名: KF-8003、信越シリコーン (株) 製、重量平均分子量 50000、アミン当量 2000) 150.0 g (含有アミノ基: 0.075 mol) と酢酸エチル 304.2 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ 23 g で 15 時間脱水を行い、水分濃度を 54 mg/kg 以下にした。

上記の脱水 2-エチルー2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル 9.8 g (0.064 mol) を加え、窒素雰囲気下 8 時間、80°C で加熱還流し、末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。GPC により測定した数平均分子量は 1100、重量平均分子量は 1300 であった。

この末端反応性ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 溶液を 30°C まで冷却後、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10 時間 80°C で加熱還流し、その後冷却し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液 658 g を得た。一部を室温下で減圧濃縮し N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体として得た。オルガノポリシロキサンセグメントの質量比は 0.69、重量平均分子量は 116000 であった。ここで、得られたオルガノポリシロキサン化合物について中和滴定を行った結果、原料として用いた側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメ

チルシロキサンのアミノ基中、15モル%のアミノ基が残存していることがわかった（連結率：85%）。

上記で得られたN-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液50gを平型ステンレスバットに入れ、150℃減圧下（10kPa）で1時間加熱乾燥し溶媒除去を行った。得られた固体の重量平均分子量は119000であった。残存溶媒は、610mg/kg（対固体換算）であった。

[0060] 実施例2

2-エチルー2-オキサゾリン41.0g（0.41モル）と酢酸エチル95.54gとを混合し、混合液をモレキュラーシーブ（商品名：ゼオラムA-4、東ソー（株）製）7.5gで15時間脱水を行い、水分濃度を93mg/kg以下にした。

側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（商品名：KF-8003、信越シリコン（株）製、重量平均分子量50000、アミン当量2000）100.0g（含有アミノ基：0.050モル）と酢酸エチル203.0gとを混合し、混合液をモレキュラーシーブ15gで15時間脱水を行い、水分濃度を82mg/kg以下にした。

上記の脱水2-エチルー2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル6.0g（0.039モル）を加え、窒素雰囲気下8時間、80℃で加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。GPCにより測定した数平均分子量は1300、重量平均分子量は1500であった。

この末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）溶液を30℃まで冷却後、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10時間80℃で加熱還流し、その後冷却し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液440gを得た。一部を室温下で減圧濃縮しN-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体として得た。オルガノポ

リシロキサンセグメントの質量比は0.68、重量平均分子量は65000であった。ここで、得られたオルガノポリシロキサン化合物について中和滴定を行った結果、原料として用いた側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサンのアミノ基中、26モル%のアミノ基が残存していることがわかった（連結率：74%）。

上記で得られたN-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液50gを平型ステンレスバットに入れ、150℃減圧下（10kPa）で1時間加熱乾燥し溶媒除去を行った。得られた固体の重量平均分子量は64000であった。残存溶媒は、550mg/kg（対固体換算）であった。

[0061] 比較例 1

2-エチルー2-オキサゾリン59.0g（0.60モル）と酢酸エチル143.3gとを混合し、混合液をモレキュラーシーブ（商品名：ゼオラムA-4、東ソー（株）製）21.0gで15時間脱水を行い、水分濃度を92mg/kg以下にした。

側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（商品名：KF-8003、信越シリコーン（株）製、重量平均分子量50000、アミン当量2000）150.0g（含有アミノ基：0.075モル）と酢酸エチル304.5gとを混合し、混合液をモレキュラーシーブ23gで15時間脱水を行い、水分濃度を56mg/kg以下にした。

上記の脱水2-エチルー2-オキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル11.56g（0.075モル）を加え、窒素雰囲気下8時間、80℃で加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。GPCにより測定した数平均分子量は900、重量平均分子量は1100であった。

この末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）溶液を30℃まで冷却後、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10時間80℃で加熱還流し、その後冷却し、N

ープロピオニルエチレンイミンージメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液 660 g を得た。一部を室温下で減圧濃縮しNープロピオニルエチレンイミンージメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体として得た。オルガノポリシロキサンセグメントの質量比は0.67、重量平均分子量は85000であった。ここで、得られたオルガノポリシロキサン化合物について中和滴定を行った結果、アミノ基は残存していないことがわかった（連結率：100%）。

上記で得られたNープロピオニルエチレンイミンージメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液 50 g を平型ステンレスバットに入れ、150℃減圧下（10 kPa）で1時間加熱乾燥し溶媒除去を行った。得られた固体の重量平均分子量は66000であった。残存溶媒は、500 mg / kg（対固体換算）であった。

[0062] 比較例 2

2ーエチルー2ーオキサゾリン 56.5 g（0.57モル）と酢酸エチル 124.4 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ（商品名：ゼオラム A-4、東ソー（株）製）9.0 g で15時間脱水を行い、水分濃度を85 mg / kg 以下にした。

側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（商品名：KF-8003、信越シリコーン（株）製、重量平均分子量50000、アミン当量2000）150.0 g（含有アミノ基：0.075モル）と酢酸エチル 304.5 g とを混合し、混合液をモレキュラーシーブ 23 g で15時間脱水を行い、水分濃度を46 mg / kg 以下にした。

上記の脱水2ーエチルー2ーオキサゾリンの酢酸エチル溶液に硫酸ジエチル 4.72 g（0.031モル）を加え、窒素雰囲気下8時間、80℃で加熱還流し、末端反応性ポリ（Nープロピオニルエチレンイミン）を合成した。GPCにより測定した数平均分子量は2000、重量平均分子量は2400であった。

この末端反応性ポリ（Nープロピオニルエチレンイミン）溶液を30℃ま

で冷却後、上記の脱水した側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン溶液を一括して加え、10時間80℃で加熱還流し、その後冷却し、N-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液637gを得た。一部を室温下で減圧濃縮しN-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体として得た。このものは、酢酸エチル、クロロホルム等の各種溶媒に不溶であった。（連結率の設定値：40%）。

上記で得られたN-プロピオニルエチレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体の酢酸エチル溶液50gを平型ステンレスバットに入れ、150℃減圧下（10kPa）で1時間加熱乾燥し溶媒除去を行った。このものは、エタノール、酢酸エチル、クロロホルム等の各種溶媒に不溶であった。

[0063] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
残存アミノ基 (連結率)	15モル% (85%)	26% (74%)	0モル% (100%)	60モル% (40%)(*)
加熱前分子量	116000	65000	85000	測定不可
加熱後分子量	119000	64000	66000	測定不可

(*) 比較例2の連結率は設定値を示す。

[0064] 表1の結果から明らかなように、連結率が100%である比較例1のオルガノポリシロキサン化合物は、溶媒除去のための加熱処理により分子量が低下した。分子量の低下は、ベタついて感触が悪化することにつながる。これに対して、連結率を85%又は74%に制御した実施例1及び2のオルガノポリシロキサン化合物は、加熱処理しても分子量が低下しなかった。このことから、実施例1及び2ではベタつきがなく感触が良好なオルガノポリシロキサン化合物を安定して製造できたことがわかる。

[0065] また、実施例1及び比較例1の各サンプルについて、加熱乾燥の前後におけるGPC分析を行った。結果を図1～4に示す。図1は、実施例1における加熱乾燥前のサンプルのGPCチャート図であり、図2は、実施例1における加熱乾燥後のサンプルのGPCチャート図である。また、図3は、比較例1における加熱乾燥前のサンプルのGPCチャート図であり、図4は、比

較例 1 における加熱乾燥後のサンプルの GPC チャート図である。

図 1 ～ 4 の結果からも、比較例 1 では加熱処理により分子量が大きく変動したのに対し、実施例 1 では加熱処理しても分子量が低下しなかったことがわかる。

[0066] 本発明のようなオルガノポリシロキサン化合物は、一般に、不適切な反応を避ける観点から、アミノ基を極力低減させること、つまり可能な限り連結率を上げることが好ましいと考えられる。しかし、本発明では、このような状況下において、あえて連結率を下げて、予想に反し加熱処理後も分子量が低下せず、ベタつきがなく感触が良好なオルガノポリシロキサン化合物を安定して製造できる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の方法により得られるオルガノポリシロキサン化合物は、ベタつきがなく感触が良好であり、化粧品用基剤として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1]

オルガノポリシロキサンにセグメントの末端及び／又は側鎖に、下記一般式（１）で表される繰返し単位からなるポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）のセグメントが結合してなるオルガノポリシロキサン化合物の製造方法であって、

（ａ）下記一般式（Ⅰ）で表される環状イミノエーテル化合物を溶媒中で開環重合して、末端反応性ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）溶液を調製する工程、

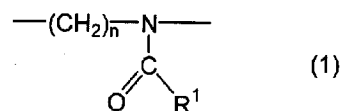
（ｂ）分子鎖の末端及び／又は側鎖にアミノ基を有する変性オルガノポリシロキサンを溶媒と混合して、変性オルガノポリシロキサン溶液を調製する工程、

（ｃ）前記工程（ａ）で得られた末端反応性ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）溶液と前記工程（ｂ）で得られた変性オルガノポリシロキサン溶液とを混合して、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の６５～９５モル％を末端反応性ポリ（Ｎ－アシルアルキレンイミン）と反応させる工程、及び

（ｄ）前記工程（ｃ）の終了後、１００～２００℃の条件下で溶媒を除去する工程

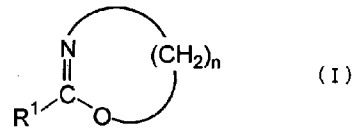
を含む、オルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

[化1]



（前記一般式（１）中、 R^1 は、水素原子、炭素数１～２２のアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 n は２又は３を表す。）

[化2]

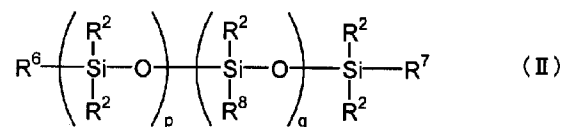


(前記一般式 (I) 中、 R^1 及び n は、前記一般式 (1) における R^1 及び n と同義である。)

[請求項2]

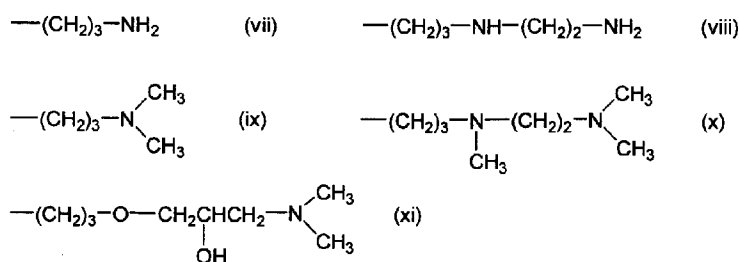
前記変性オルガノポリシロキサンが下記一般式 (II) で表される化合物である、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

[化3]



(式中、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 22 のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 22 のアルキル基又はフェニル基を表すか又は下式 (vii) ~ (xi) のいずれかで表される置換基を表し、 R^8 は、下式 (vii) ~ (xi) のいずれかで表される置換基を表す。 p は、2 ~ 4000 の整数を表し、 q は、2 ~ 150 の整数を表す。)

[化4]



[請求項3]

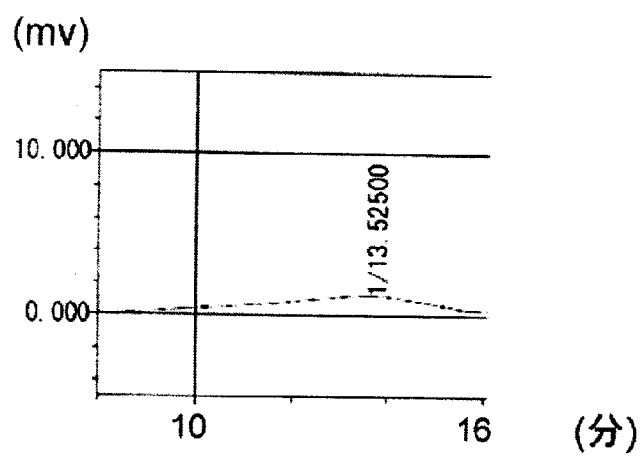
前記工程 (c) において、変性オルガノポリシロキサンが有する全アミノ基の 70 ~ 90 モル%を末端反応性ポリ (N-アシルアルキレンイミン) と反応させる、請求項 1 又は 2 に記載のオルガノポリシロ

キサン化合物の製造方法。

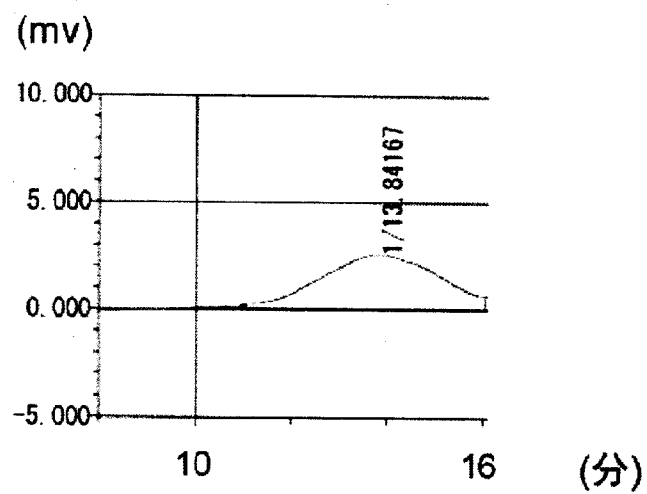
[請求項4] 前記工程（d）において、減圧下で溶媒を除去する、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

[請求項5] 工程（c）の前に、工程（a）で得られた末端反応性ポリ（N－アシルアルキレンイミン）溶液を 70℃以下に冷却する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

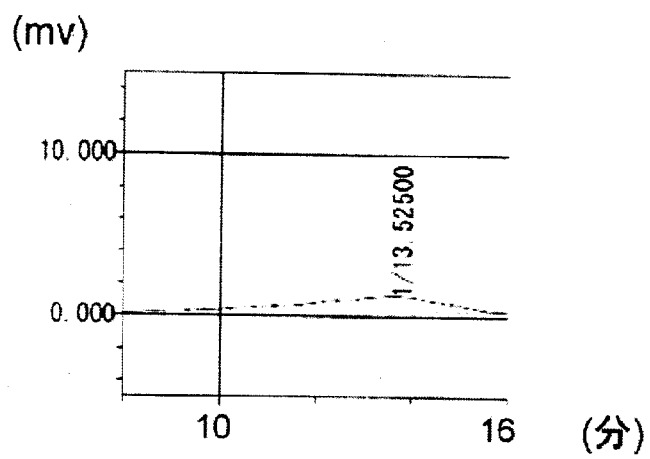
[図1]



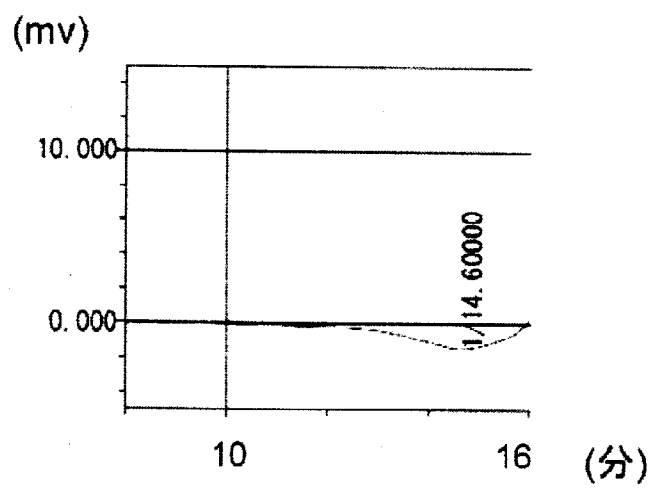
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/452(2006.01) i, C08G81/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G77/00-77/62, C08G81/00-81/02, A61K8/00-8/99, A61Q5/00-5/12

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/014237 A2 (KAO CORP.), 29 January 2009 (29.01.2009), examples 10, 11; comparative examples 9, 11 & JP 2009-24114 A & JP 2009-46466 A & US 2010/0203002 A & EP 2170258 A	1-5
X	JP 2009-256367 A (Kao Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), synthesis examples 2, 3 & CN 101816621 A	1-5
X	JP 2009-149597 A (Kao Corp.), 09 July 2009 (09.07.2009), synthesis example 1 (Family: none)	1-5



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

24 February, 2011 (24.02.11)

Date of mailing of the international search report

08 March, 2011 (08.03.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-306163 A (Kao Corp.), 17 November 1998 (17.11.1998), example 2 & US 6027718 A & EP 863172 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G77/452(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G77/00-77/62, C08G81/00-81/02, A61K8/00-8/99, A61Q5/00-5/12			
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CA/REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2009/014237 A2 (KAO CORPORATION) 2009.01.29, Example 10,11、Comparative Example 9,11 & JP 2009-24114 A & JP 2009-46466 A & US 2010/0203002 A & EP 2170258 A	1-5	
X	JP 2009-256367 A (花王株式会社) 2009.11.05, 合成例2, 合成例3 & CN 101816621 A	1-5	
X	JP 2009-149597 A (花王株式会社) 2009.07.09, 合成例1 (ファミリーなし)	1-5	
☒ 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 24.02.2011		国際調査報告の発送日 08.03.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号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 9456

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	JP 10-306163 A (花王株式会社) 1998.11.17, 実施例2 & US 6027718 A & EP 863172 A1	1-5