

(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
2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/162906 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/06 (2006.01) *A61Q 1/02* (2006.01)
A61K 8/894 (2006.01) *C08G 77/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/002154
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 20 日(20.04.2015)
- (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 2014-087712 2014 年 4 月 21 日(21.04.2014) 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). 前島 英子(MAESHIMA, Hideko); 〒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).
- (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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID HIGH-PURITY POLYHYDRIC ALCOHOL DERIVATIVE-MODIFIED SILICONE OR COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: 液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a liquid high-purity polyhydric alcohol derivative-modified silicone or a composition thereof, said method including: a step in which an impurity-containing composition, which contains a liquid polyhydric alcohol derivative-modified silicone and hydrophilic impurities derived from the polyhydric alcohol derivative of the polyhydric alcohol derivative-modified silicone, said polyhydric alcohol derivative being a hydrophilic modifier, is brought into contact with solid particles capable of capturing the hydrophilic impurities, and the hydrophilic impurities are captured by the solid particles; and a step in which the polyhydric alcohol derivative-modified silicone and solid particles are separated. The objective of the present invention is to provide a method for producing a liquid high-purity polyhydric alcohol derivative-modified silicone or a composition thereof, said method being useful for production on a commercial scale.

(57) 要約: 液状の多価アルコール誘導体変性シリコン及び該多価アルコール誘導体変性シリコンの親水性変性剤である多価アルコール誘導体に由来する親水性不純物を含有する不純物含有組成物を該親水性不純物を捕捉可能な固体粒子と接触させて該親水性不純物を該固体粒子に捕捉させる工程、及び、前記多価アルコール誘導体変性シリコン及び前記固体粒子を分離する工程を含む、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の製造方法。本発明は商業的規模での生産に有用な、液状の高純度な多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の製造方法を提供することを目的とする。

WO 2015/162906 A1

明 細 書

発明の名称：

液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液状の高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造方法に関する。更に、本発明は、前記液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の、外用剤、化粧品、各種工業用材料への使用に関する。本願は2014年04月21日に日本国に出願された特願2014-087712号に基づいて優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 多価アルコール誘導体で変性されたシリコーンのうち、糖誘導体変性シリコーン以外の代表的な材料としては、グリセリン誘導体変性シリコーンを挙げることができる。

[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）が残存し、濁りの原因となる。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不純物として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、例えば、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当該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は、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、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、有機変性シリコーン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能が高まるため、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] 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ー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。

[0008] 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ーンに、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ー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ーンを得るのは困難である。

[0009] 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ー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、変性シリコー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ー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。

[0010] 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ー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ーン等従来から汎用されている親水性シリコー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。

[0011] このような状況の中、本出願人らは、製造が容易であり製造後に相分離や未反応原料の沈降等がほとんど起こらず、化学的に安定で実用性に優れた、親水性基を有する新規オルガノポリシロキサン及びその製法を特許文献 14 において開示し、特に化粧料分野に好適に用いられる界面活性剤、粉体処理剤、表面処理剤として当該オルガノポリシロキサンを使用することを提案した。また、本出願人らは、少なくとも 100℃において流動性を有し、ケイ素原子に結合したグリセリン誘導体基を有し、且つ、架橋部に炭素-ケイ素結合を含む架橋構造を有する新規な液状オルガノポリシロキサン及びその製法を特許文献 15 において開示すると共に、これを含有する、化粧品等の最終消費者向け商品の構成を全体として PEG-FREE 処方に改良するという世界的な潮流に合致した、ポリオキシエチレン構造を含有する化合物を含むことなく乳化安定性に優れた外用剤ないしは化粧料を提案した。更に、本出願人らは、これら新素材の用途、構造、機能等に関して検討を行い、特許文献 16～23 にその詳細を開示している。

[0012] 特許文献 14～23 には、本出願人らにより発明されたグリセリン誘導体変性シリコーンだけでなく、比較品として、それ以前の技術によるグリセリン誘導体変性シリコーンの製造例も報告されている。しかし、反応工程の終了した時点での前記グリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物は、水素化処理を行ったものは別として、大部分が乳白色～灰褐色の不透明な外観を有していた。また、この不透明な組成物をろ過することにより、濁り原因である残存グリセリン誘導体を低減しようと試みた事例もあったが、半透明な外

観が得られた場合もあれば逆に全く濁りが取れない場合も多く、幅広い設計構造に対して有効な、実用的且つ明快なグリセリン誘導体変性シリコーン組成物の高純度化手法は知られていなかった。

[0013] 例えば、特許文献22はその実施例2-7において、低粘度かつ低HLBであるグリセリン誘導体共変性オルガノポリシロキサンが、ヒドロシリル化反応後に低沸分を留去した後ろ過処理を施すことにより、透明液体として得られたことを報告している。これらのグリセリン誘導体変性シリコーンは、非常に低HLBかつ低粘度であるため、反応混合物中の残存グリセリン誘導体原料と生成物であるグリセリン誘導体変性シリコーンの親和性が非常に乏しく、実験室規模では1～数日静置しておくとも二層分離が起こり、残存原料が沈殿するという特徴があった。そのため、上澄みであるグリセリン誘導体変性シリコーン主体の相だけを採取して濾過することにより、良好な透明性を得ることができた。従って、収率の低さや製造に時間を要する点、適用できる構造範囲が狭い点に課題があった。更に、商業規模での大量生産の場合には反応混合物の嵩（高さ）が増すため、二層分離に至るまでの時間が実験室規模よりもずっと長くかかる問題、上澄み液のみをろ過する作業が難しいという問題があった。

[0014] 以上述べたとおり、これまで商業的規模で、液状の高純度なグリセリン誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物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、グリセリン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、液状のグリセリン誘導体変性シリコーン高純度化の手法も知られていなかった。従って、製造が容易であり製造後に相分離や未反応原料の沈降等がほとんど起こらず、液状でありながら安定で濁りの少ない高純度のグリセリン誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物、及び、それらの製法の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0015] 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：国際公開第2002／055588号公報

特許文献14：国際公開第2011／049248号公報

特許文献15：特開2013－151660号公報

特許文献16：国際公開第2011／049247号公報

特許文献17：国際公開第2011／049246号公報

特許文献18：特開2011－126854号公報

特許文献19：特開2012－046507号公報

特許文献20：特開2013－151659号公報

特許文献21：特開2013－151658号公報

特許文献22：特開2013－151657号公報

特許文献23：特開2013－151656号公報

特許文献24：特開2011－246704号公報

特許文献25：特開 2 0 1 1 － 2 4 6 7 0 5 号公報

特許文献26：特開 2 0 1 1 － 2 4 6 7 0 6 号公報

特許文献27：特開 2 0 1 2 － 2 4 6 4 4 5 号公報

特許文献28：特開 2 0 1 2 － 2 4 6 4 4 6 号公報

特許文献29：特開 2 0 1 2 － 0 4 6 5 0 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、商業的規模での生産に有用な、液状の高純度な多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の製造方法を提供することをその目的とする。
- [0017] 特に、本発明は、多価アルコール変性剤の種類によらず適用可能であり、商業的規模での生産にも容易に対応可能な、液状の多価アルコール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。
- [0018] また、本発明は、親水性不純物が大部分取り除かれたために、外観が透明乃至半透明である、液状で高純度な多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物を提供することを目的とする。
- [0019] 特に、本発明は、透明性が高く、また、透明性が温度履歴を経た後や長期保管後も維持されており、液状でありながら分離や沈殿等の問題を起こす懸念のほとんどない、高純度の多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物を提供することを目的とする。
- [0020] そして、本発明は、そのような液状の高純度な多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物を、外用剤若しくは化粧料、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

- [0021] 本発明の目的は、
液状の多価アルコール誘導体変性シリコン及び該多価アルコール誘導体変性シリコンの親水性変性剤である多価アルコール誘導体に由来する親水性不純物を含有する不純物含有組成物を、該親水性不純物を捕捉可能な固体粒

子と接触させて該親水性不純物を該固体粒子に捕捉させる捕捉工程、及び、前記多価アルコール誘導体変性シリコン及び前記固体粒子を分離する分離工程

を含む、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の製造方法により達成される。

[0022] 前記多価アルコール誘導体変性シリコンは糖誘導体変性シリコン以外の多価アルコール誘導体変性シリコンであることが好ましい。

[0023] 前記固体粒子は、ケイ素原子不含低分子有機化合物、ケイ素原子不含の非架橋型親水性高分子有機化合物、ケイ素原子不含の架橋型親水性高分子有機化合物、塩類、鉱物由来材料、及び、活性炭から選ばれる1以上の物質を含むことが好ましい。

[0024] 前記固体粒子は、ケイ素原子不含の架橋型親水性高分子有機化合物を含むことが好ましい。特に好適には、架橋型親水性高分子有機化合物はカルボキシビニルポリマー（カルボマー）などの架橋型ポリアクリレートやこれらの塩、部分中和物、アルキル変性カルボキシビニルポリマー（アクリレート／C10-30アルキルアクリレートクロスポリマー）などのアルキル変性架橋型ポリアクリレートやこれらの塩、部分中和物、架橋型ポリアクリルアミド、架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマーなどから選ばれる1種類以上である。

[0025] 前記固体粒子は多孔質であることが好ましい。

[0026] 前記固体粒子は二酸化ケイ素を含むことが好ましい。

[0027] 前記固体粒子は、少なくとも1種の水素結合形成性物質及び／又は少なくとも一種のイオン結合形成性物質及び／又はそれらの水和物を含むことが好ましい。

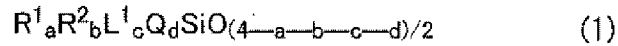
[0028] 前記分離工程は、濾過材（フィルター）を用いる濾過工程を含むことが好ましい。

[0029] 前記不純物含有組成物を、前記多価アルコール誘導体変性シリコンの良溶媒且つ前記親水性不純物の貧溶媒である溶媒により希釈後に、前記捕捉工程

において前記固体粒子と接触させることが好ましい。この場合、本発明の製造方法は、前記分離工程後の前記組成物を加熱及び／又は減圧して前記溶媒を除去する工程を含むことが好ましい。

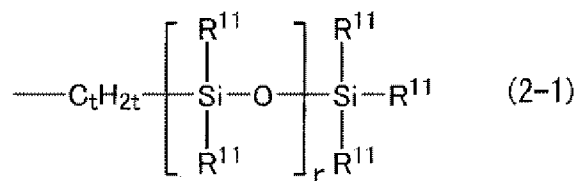
[0030] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、下記一般式（１）：

[化1]



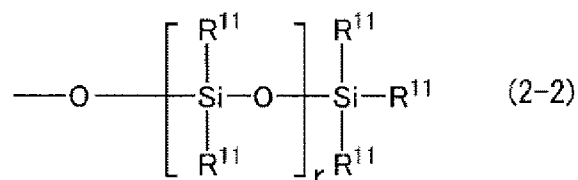
{式（１）中、 R^1 は一価有機基（但し、 R^2 、 L 及び Q を除く）、水素原子又は水酸基を表し、 R^2 は炭素原子数 9～60 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式（２－１）：

[化2]



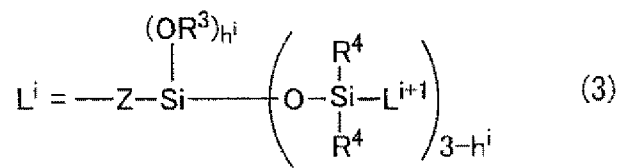
（式（２－１）中、 R^{11} はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数 1～30 の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、 R^{11} のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 t は 2～10 の範囲の数であり、 r は 1～500 の範囲の数である）若しくは下記一般式（２－２）：

[化3]



（式（２－２）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4]



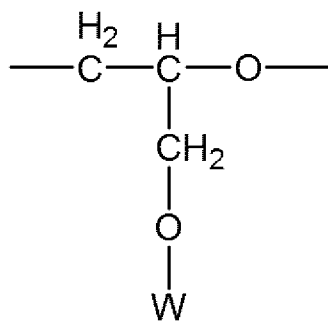
(式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、 R^4 はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、Zは二価有機基を表し、 i は L^i で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が k のとき1～ k の整数であり、階層数 k は1～10の整数であり、 L^{i+1} は i が k 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i=k$ のときは R^4 であり、 h^i は0～3の範囲の数である)で表される、シロキサンデンドロン構造を有するシリ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

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、多価アルコール誘導体変性シリコーンであることが好ましい。

[0031] 前記多価アルコール誘導体基はグリセリン誘導体基であることが好ましい。

[0032] 前記多価アルコール誘導体基は、二価の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ下記構造式(4-1)～(4-3)：

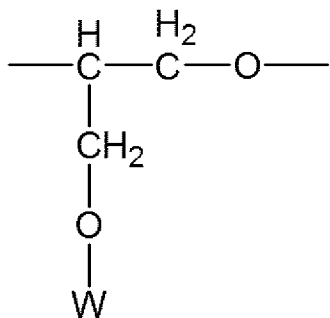
[化5]



(4-1)

(式中、Wは水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表す)

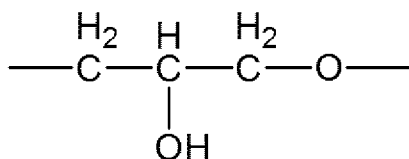
[化6]



(4-2)

(式中、Wは前記と同様の基を表す)

[化7]



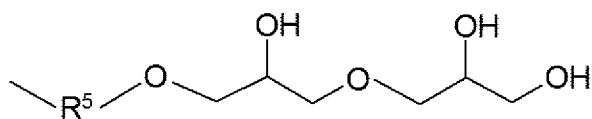
(4-3)

で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の単位を、その繰り返し数が平均して1～10の範囲で含有してなるグリセリン誘導体基であることが好ましい。

[0033] 前記多価アルコール誘導体基は、親水性基として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せず、且つ、グリセリン単位の繰り返し数の平均値が1～5の範囲内にあるグリセリン誘導体基のみを有し、その他の親水性基を有しないことが好ましい。

[0034] 前記多価アルコール誘導体基は、下記一般式(5-1)：

[化8]

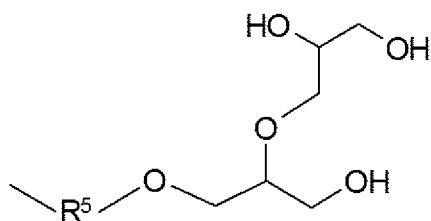


(5-1)

(式中、R⁵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9]



(5-2)

(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であることが好ましい。

[0035] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンであってもよい。

[0036] 本発明は、本発明の製造方法により得られた透明乃至半透明の液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物にも関する。

[0037] 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、透明乃至半透明の液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物を含有する、外用剤若しくは化粧料、又は、工業用材料によっても達成される。

発明の効果

[0038] 本発明の製造方法は液状の高純度な多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物の商業的規模での製造に有用である。

[0039] 特に、本発明は、多価アルコール変性剤の種類によらず適用可能であり、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物の商業的規模での生産にも容易に対応可能である。

[0040] 例えば、本発明は、蒸留による精製が困難な、多価アルコール誘導体変性剤(例えば、グリセリン誘導体)の沸点が高い場合又は多価アルコール誘導体変性剤(例えば、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、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物を、安定的に、商業的規模で製造することができる。

[0041] 前記組成物が前記多価アルコール誘導体変性シリコーンの溶媒を含む場合に

は、高純度の多価アルコール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。

[0042] また、本発明の製造方法は、親水性不純物が大部分取り除かれたために、好適には外観が透明乃至半透明である、液状で高純度な多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物を提供することができる。

[0043] そして、本発明の製造方法により得られる高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物は、不純物、特に、親水性の多価アルコール誘導体変性剤に由来する不純物を取り除かれているため、製造後に相分離、未反応原料の沈降等が起こりにくい。したがって、化学的にも物理的にも安定である。

[0044] したがって、本発明の製造方法は、透明性が高く、且つ、透明性が温度履歴を経た後も、また、長期保管後も維持されており、液状でありながら分離や沈殿等を起こしにくい、高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物を提供することができる。

[0045] また、本発明により製造された高純度多価アルコール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

[0046] 本発明の第1の態様は、
液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び当該多価アルコール誘導体変性シリコーンの親水性変性剤である多価アルコール誘導体に由来する親水性不純物を含有する不純物含有組成物を、当該親水性不純物を捕捉可能な固体粒子と接触させて当該親水性不純物を当該固体粒子に捕捉させる捕捉工程、及び、
前記多価アルコール誘導体変性シリコーン及び前記固体粒子を分離する分離工程
を含む、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物

の製造方法である。

- [0047] 本発明においては、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、糖誘導体変性シリコーン以外の多価アルコール誘導体変性シリコーンであることが好ましく、グリセリン誘導体変性シリコーンであることがより好ましい。
- [0048] 本発明の第1の態様では、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物を製造するにあたり、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を含有する混合物を、当該親水性不純物を捕捉可能な固体粒子と接触させ、当該親水性不純物を選択的に当該固体粒子に捕捉させて、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を分離する。固体粒子は1種類であってもよく、また、2種類以上の固体粒子を組み合わせ使用してもよい。
- [0049] 上記「固体」とは前記不純物と接触する環境下で固体であることを意味しており、好ましくは20～100℃の範囲内、より好ましくは20～80℃の範囲内、更により好ましくは室温（25℃）～60℃において固体である。
- [0050] 上記「接触」の態様は限定されるものではなく、前記混合物を前記固体粒子に何らかの形式で接触させればよく、例えば、前記固体粒子の層を前記混合物が通過する形式でもよいが、前記混合物と前記固体粒子とを混合して攪拌する形式でもよい。
- [0051] 本発明の第1の態様の原理は、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を含有する混合物中の当該親水性不純物を、当該親水性不純物を捕捉可能な固体粒子で処理することにより、当該混合物の濁り原因である前記親水性不純物が効果的に当該固体粒子に捕捉され、当該固体粒子群に取り込まれ、又は、当該固体粒子群に吸収若しくは保持され、液体である主成分（高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン）からの固液分離が可能のように固体化されるというものである。すなわち、前記固体粒子は前記親水性不純物を選択的にゲル化或いは固化する。固体化された親水性不純物は通常の固液分離によって液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンから分離することができる。したがって、高純度の液状の多価アルコール誘導体

変性シリコンを容易に得ることができる。

[0052] 上記「捕捉」とは、親水性不純物が前記固体粒子に何らかの形態で結合することを意味しており、例えば、前記固体粒子表面への親水性不純物の付着、前記固体粒子内部への親水性不純物の吸収、前記固体粒子の群により形成されるネットワーク内への取り込み等が挙げられる。前記結合は物理的又は化学的な結合のいずれであってもよい。例えば、親水性不純物は前記固体粒子とファンデルワールス力などの分子間力により物理的に結合してもよく、また、イオン結合などの静電相互作用や共有結合により化学的に結合してもよく、或いは水素結合など分極に基づく分子間力により結合してもよい。すなわち、前記固体粒子は前記不純物と相互作用可能である。なお、前記親水性不純物が液体又は混合物中に溶解している場合は、前記固体粒子の群により形成されるネットワーク内への取り込みによるゲル化等により、前記親水性不純物それ自体が固体化されて前記固体粒子と一体化することが好ましい。

[0053] 例えば、多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を含有する混合物中に、前記固体粒子として、親水性或いはイオン性の結晶粒子を加えることにより、これを核として前記親水性不純物が凝集し当該結晶粒子が塊状に成長することにより、当該親水性不純物を固体化して多価アルコール誘導体変性シリコンから分離することを容易とすることができる。

[0054] また、多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を含有する混合物中に、前記固体粒子として、架橋型親水性高分子の固体粒子を加えることにより、この高分子の三次元的網目構造内或いはこの固体粒子の群により形成されるネットワーク内に不純物が吸収されて保持されることにより、当該親水性不純物を固体またはゲルとして固定化し、多価アルコール誘導体変性シリコンから分離することを容易とすることができる。

[0055] また、多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を含有する混合物中に、前記固体粒子として、非架橋型親水性高分子の固体粒子を加えることにより、例えば、この高分子の組織内に前記不純物が溶け込み、又は吸収されて保持されることにより、或いは、この高分子の分子間相互作用によ

る凝集ネットワーク内に不純物がトラップされることにより、当該親水性不純物を固体化して多価アルコール誘導体変性シリコンから分離することを容易とすることができる。

[0056] 更に、多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を含有する混合物中に、前記固体粒子として、多孔質の固体粒子を加えることにより、この細孔内或いは粒子間の隙間等に毛細管現象等により前記親水性不純物を取り込まれ、保持されることにより、当該親水性不純物を固体化して多価アルコール誘導体変性シリコン液から分離することを容易とするものであってよい。

[0057] 前記固体粒子は親水性不純物を捕捉可能であるが、液状の多価アルコール誘導体変性シリコンは捕捉しない。したがって、前記混合物を前記固体粒子と接触させることによって、親水性不純物だけが前記固体粒子に捕捉されるので、液状の多価アルコール誘導体変性シリコンから親水性不純物を分離することができる。

[0058] 前記固体粒子の構成材料は親水性不純物を捕捉可能である限り特に限定されるものではなく、各種の無機物質、有機物質又はこれらの混合物から構成されることが可能である。これらの固体粒子は表面処理されたものであってもよいし、表面処理されていないものでもよいが、表面処理を行なう場合は親水化処理が好ましい。前記固体粒子の構成材料は、親水性不純物と分子間力或いは静電相互作用、或いは、共有結合を介して結びつくことのできる化学構造及び／又は物理的形状を有することが好ましい。前記固体粒子の構成材料として、親水性高分子有機化合物が特に好ましく、高純度化の効果の大きさから架橋型親水性高分子有機化合物が最も好ましい。これらの親水性高分子有機化合物はケイ素原子を含有していてもよいが、好ましくはその構造中にケイ素原子を含有しない。また、前記固体粒子の形状にも限定はなく、球状、立方体状、棒状、針状、板状、柱状、片状、粒状、多孔状、不定形状、紡錘状、繭状、繊維状、塊状、樹枝状、海綿状、角状、けい角状、丸み状、或いはこれらの粒子が房状等に凝集した形状でもよい。無機物質としては、

炭素、ケイ素等の無機物単体、並びに、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、アルミナ等の金属酸化物が挙げられる。前記無機物質としては、金属酸化物が好ましく、二酸化ケイ素がより好ましい。

[0059] 前記固体粒子は、ケイ素原子不含低分子有機化合物、ケイ素原子不含の非架橋型親水性高分子有機化合物、ケイ素原子不含の架橋型親水性高分子有機化合物、塩類、鉱物由来材料、及び、活性炭から選ばれる1以上の物質を含むことが好ましい。ケイ素原子不含低分子有機化合物としては、例えば、二価以上のカルボン酸やヒドロキシ酸等の有機酸や単糖類、二糖類、オリゴ糖類、低分子量のポリフェノール類、フェノール性水酸基を有するフラボノイド類、没食子酸やそのエステル、核酸塩基、これらの誘導体等が挙げられる。ケイ素原子不含の非架橋型親水性高分子化合物は、鎖状構造であっても分岐鎖構造であってもよく、例えば、多糖類、ポリビニルアルコールやポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、及びこれらの誘導体等の水溶性有機高分子が挙げられる。ケイ素原子不含の架橋型親水性高分子化合物としては、例えばカルボキシビニルポリマー（カルボマー）などの架橋型ポリアクリレートやこれらの塩、部分中和物、アルキル変性カルボキシビニルポリマー（アクリレート／C10-30アルキルアクリレートクロスポリマー）などのアルキル変性架橋型ポリアクリレートやこれらの塩、部分中和物、架橋型ポリアクリルアミド、架橋ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）ポリマーなどが上げられるが、これらに限定されない。塩類としては、硫酸塩等の無機塩やカルボン酸塩などの有機酸塩、各種アミン塩等が挙げられる。鉱物由来原料としては、例えば、層状粘土鉱物や珪藻土、パーライト等が挙げられる。特に、カルボキシビニルポリマー（カルボマー）等の架橋型親水性有機高分子が好ましい。前記固体粒子は、好ましくは室温で粒子状である。

[0060] 低分子有機化合物を含む固体粒子は低分子量の不純物を良好に捕捉することができ、高分子有機化合物を含む固体粒子は高分子量の不純物を良好に捕捉

することができる。高分子有機化合物を含む固体粒子は低分子量の不純物をも良好に捕捉することができるが、低分子有機化合物を含む固体粒子は高分子量の不純物を捕捉することが困難である。

[0061] 前記固体粒子は多孔質であることが好ましい。多孔性無機物質としては、例えば、活性炭、ゼオライト、珪藻土、パーライト等が挙げられる。多孔性有機物質としては、デンプン-アクリル酸グラフト系、ポリアクリル酸塩系、ポリビニルアルコール系、酢酸ビニル-アクリル酸塩系、イソブチレン-マレイン酸系、ポリN-ビニルアセトアミド系など吸水性樹脂の多孔質体等が挙げられる。前記固体粒子としては多孔性無機物質を含むものが好ましく、特に、珪藻土が好ましい。前記固体粒子としては多孔性有機物質を含むものが好ましく、特にポリアクリル酸塩系の高吸水性樹脂が好ましい。

[0062] 前記固体粒子は、少なくとも1種の水素結合形成性物質及び／又は少なくとも一種のイオン結合形成性物質及び／又はそれらの水和物を含むことが好ましい。親水性不純物の多くは、親水性であるが故に水素結合形成性及び／又はイオン結合形成性であるので、前記固体粒子が水素結合形成性物質及び／又はイオン結合形成性物質を含む場合は、水素結合及び／又はイオン結合により、親水性不純物を効果的に捕捉することができる。また、水和物は親水性不純物との相互作用が可能であり、特に、前記混合物中又は環境中の水分を捕捉し、当該水分が水素結合を媒介して親水性不純物と結合することができる。但し、親水性不純物との親和性の点では前記固体粒子は、少なくとも1種の水素結合形成性物質及び／又は少なくとも一種のイオン結合形成性物質を含むことが好ましい。また、これらの水素結合形成性物質またはイオン結合形成性物質は、組成式中に1個以上の水和水分子を有する水和物の形態であってもよい。

[0063] 水素結合形成性物質は、水素結合を形成可能な固体である限り特に限定されるものではないが、ケイ素原子不含親水性低分子有機化合物、ケイ素原子不含親水性非架橋高分子有機化合物、ケイ素原子不含親水性架橋高分子化合物等が挙げられる。特に親水性の水素結合形成性物質であることが好ましく、

分子間に2以上の水素結合を形成できる水素結合形成性物質が好ましい。

[0064] 水素結合形成性物質は、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基等の水素結合可能な官能基を有することが好ましい。水素結合形成性物質は、例えば、糖、糖アルコール、多糖、水酸基含有ポリマー、フェノール類、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、エーテル、アミノ酸、アミン、アミド、若しくは、これらの塩、又は、これらの混合物から選択することができる。前記水素結合形成性物質は、好ましくは室温（25℃）～60℃で固体粒子状である。

[0065] 糖としては、例えば、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、タロース、ソルボース、キシロース、リキソース、フコース、アラビノース、ラムノース、リボース、リブロース、キシルロース、又はソルビトール等の単糖類；マルトース、ラクトース、セロビオース、トレハロース、スクロース等の二糖類；マルトトリオース等の三糖類、ガラクトオリゴ糖、フラクトオリゴ等、マンナンオリゴ糖等が挙げられる。

[0066] 糖アルコールとしては、例えば、エリスリトール、トレイトール、アラビニトール、キシリトール、マンニトール等が挙げられる。

[0067] 多糖としては、例えば、コーンスターチ等のデンプン又はその誘導体、アルギン酸、セルロース、デキストリン、グルカン、イヌリン、キトサン、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等が挙げられる。多糖においては、結晶性の少ないものを使用するのが好ましい。また、親水性不純物が酸性を示すもの場合にはキトサンなど塩基性多糖類を用いることが好ましく、親水性不純物が塩基性を示すもの場合にはアルギン酸、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸など酸性多糖類を用いることが高純度化の実効の観点から好ましい。

[0068] 水酸基含有ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール共重合体、ポリエチレンオキサイド／ポリプロピレンオキサイド共重合体等のグリコール、並びに、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルアクリレートのポリマー又はコポリマー等が挙げられる。

[0069] フェノール類としては、例えば、フェノール；カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン；ピロガロール等が挙げられるが、安全性の観点からは没食子酸、カテキン、フラボノイド、ケルセチン、アントシアニン、エラグ酸などのポリフェノール類を用いるほうが好ましい。これらの（ポリ）フェノール類は、親水性不純物が塩基性を示すものの場合には高純度化の効果が特に優れている。

[0070] アルデヒドとしては、例えば、グリセルアルデヒド等が挙げられる。

[0071] ケトンとしては、例えば、ジヒドロキシアセトン、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

[0072] カルボン酸としては、例えば、カプリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和モノ脂肪酸；trans-クロトン酸等の不飽和モノ脂肪酸；乳酸、リンゴ酸、グリコール酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシ酸；安息香酸、フタル酸、サリチル酸、没食子酸等の芳香族カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、非架橋型ポリ（メタ）アクリル酸等のポリカルボン酸等、カルボマー等の架橋型ポリアクリレート、アルキル変性カルボキシビニルポリマー（アクリレート／C 10-30アルキルアクリレートクロスポリマー）などのアルキル変性架橋型ポリアクリレート、並びに、これらの無水物が挙げられる。

[0073] エステルとしては、例えば、親水性又は水溶性のポリエステル系ポリマー、（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、架橋型（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、グリコール酸のポリマーやコポリマー等が挙げられる。

[0074] エーテルとしては、例えば、エポキシ樹脂、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール共重合体、ポリエチレンオキサイド／ポリプロピレンオキサイド共重合体等のグリコール等が挙げられる。中でもエポキシ樹脂粉末は、親水性不純物がア

ミノ基を有する場合にはエポキシアミンの反応により、親水性不純物がカルボン酸基を有する場合にはエポキシカルボン酸の反応により、当該不純物をトラップする効果に優れ、本発明の高純度化処理において有用である。

[0075] アミノ酸としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、ロイシン、イソロイシン、リシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、スレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、アスパルテム、ピロリドンカルボン酸等が挙げられる。親水性不純物が酸性を示すものの場合にはリシン、アルギニン、ヒスチジン、トリプトファン、オルニチンなど塩基性アミノ酸を用いることが好ましく、親水性不純物が塩基性を示すもの場合にはグルタミン酸、アスパラギン酸など酸性アミノ酸を用いることが高純度化の実効の観点から好ましい。

[0076] アミンとしては、アデニン、グアニン等のプリン塩基；シトシン等のピリミジン塩基、各種アミノ樹脂やアミノ基含有ポリマー等が挙げられる。これらは、親水性不純物が酸性を示すもの場合には、高純度化の効果が特に優れている。

[0077] アミドとしては、ポリアミド、ポリアクリルアミド、架橋型ポリアクリルアミド、ポリオキサゾリン、ナイロンパウダー等が挙げられる。

[0078] 水素結合形成性物質は結晶の形態にあることが好ましいが、これに限定されない。また、前記のように、組成式中に、水和水分子を有する水和物の形態であってもよい。

[0079] イオン結合形成性物質は、イオン結合を形成可能な固体である限り特に限定されるものではないが、ケイ素原子不含親水性低分子有機化合物、ケイ素原子不含親水性非架橋高分子有機化合物、ケイ素原子不含親水性架橋高分子化合物から選ばれるのが好ましい。また、前記のように、組成式中に、水和水分子を有する水和物の形態であってもよい。

[0080] イオン結合形成性物質は、カルボキシル基、アミノ基、カルボン酸陰イオン基、スルホン酸陰イオン基、第4級アンモニウム陽イオン基等のイオン結合

可能な官能基を有することが好ましく、金属元素(主に陽イオン)と非金属元素(主に陰イオン)から構成される塩や、金属元素(陽イオン)と非金属の多原子イオン(陰イオン)とからなる塩、非金属の多原子イオン(陽イオン)と非金属元素(陰イオン)とからなる塩であってもよい。イオン結合形成性物質は、例えば、無機塩、有機酸塩、第4級アンモニウム塩、ベタイン化合物、ポリアクリル酸塩系ポリマー、酢酸ビニル-アクリル酸塩系ポリマー、イソブチレン-マレイン酸塩系ポリマー、アクリルアミド/(メタ)アクリル酸塩系ポリマー、アクリルアミド/ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート共重合体の4級アンモニウム化ポリマー、カルボキシビニルポリマー(カルボマー)など架橋型ポリアクリレートの塩や部分中和物、アルキル変性カルボキシビニルポリマー(アクリレート/C10-30アルキルアクリレートクロスポリマー)などアルキル変性架橋型ポリアクリレートの塩や部分中和物、架橋型ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)ポリマーの塩や部分中和物、又は、これらの混合物から選択することができる。前記イオン結合形成性物質は、好ましくは室温で固体粒子状である。

[0081] 水素結合形成性物質またはイオン結合形成性物質の水和物は、構造中に水分子を含む物質であり、本発明の固体粒子として好適に使用することができる。具体的には、当該物質は有機化合物でも無機化合物でもよく、例えばトレハロース二水和物、没食子酸一水和物、クエン酸3Na二水和物、カテキン水和物、エラグ酸2水和物などが好ましく例示される。その他、例えば、水和性無機塩も好ましい。水和性無機塩は、水和能を有する無機塩であり、無水塩の形態でも、水和塩の形態であってもよい。水和性無機塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸銅等の硫酸塩；炭酸ナトリウム等の炭酸塩；硝酸ニッケル等の硝酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の塩化物等が挙げられる。無機塩は、親水性不純物と接触する環境下において固体である限り、水溶性であっても水不溶性であってもよい。

[0082] 前記固体粒子の粒径は特に限定されるものではない。この理由は、ほとんど

の粒子の形状は、球や立方体といった単純かつ定量的に表現できるものではなく、複雑かつ不規則であることから、直接的に粒子径を定義することはできず、従って、測定原理が異なれば粒径の定義すなわち測定基準となるスケールそのものが異なるため、一般的に固体粒子の粒度分布が測定原理に依存するためである。また、利用する固体粒子の種類や性質に応じて、適した粒径に違いがあると考えられるためである。前記固体粒子の粒度分布測定の原理としては、画像解析法、コールター法、遠心沈降法、レーザー回折・散乱法など公知の手法を利用できるが、累積重量百分率における積算値50%の粒度を中間粒度（メジアン径）として考えた場合、目安としてはその中間粒度が1 μm 以上1 mm以下の範囲内であることが好ましい。具体的には、前記固体粒子の中間粒度は1～500 μm の範囲が好ましく、5～200 μm がより好ましく、10～100 μm が更により好ましい。中間粒度が1 mmを超えるような大粒子（群）の場合、単位質量あたりの粒子の総表面積が小さくなるため、親水性不純物の除去能力が低下する。逆に、中間粒度が1 μm に満たないような微細な粒子群の場合、総表面積が非常に大きくなるため親水性不純物の除去能力には優れるものの目詰まりを起こしやすく、多価アルコール誘導体変性シリコンからの濾別に時間やコスト、追加の工夫を要することから、商業的規模の大量生産という観点からの魅力が低下する。なお、ここでの中間粒度はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して測定された体積（重量）粒度分布におけるメジアン径を意味する。

[0083] 前記固体粒子の一例として、鉱物由来材料の一つである珪藻土の好ましい粒径について説明する。珪藻土としては、乾燥品、焼成品、融剤焼成品、あるいはこれらの酸処理精製品などを好ましく利用できるが、中間粒度の大きいものは本発明の高純度化処理効果がほとんどなく、本発明の固体粒子には該当しない。例えば、中間粒度40 μm を超える珪藻土固体粒子群は効果がほとんどないのに対し、中間粒度約30 μm の珪藻土固体粒子群は、本発明の高純度化効果が認められる。そして、中間粒度約20～約10 μm の珪藻土固体粒子群は優れた高純度化効果を有する。従って、珪藻土としては1～3

5 μm の中間粒度を有するものが好ましく、5 ～ 30 μm の中間粒度を有するものが更に好ましく、10 ～ 20 μm の中間粒度を有するものが最も好ましい。

[0084] 前記固体粒子は最終的に層の形態となることが好ましい。前記固体粒子の層は、例えば、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を含有する混合物と前記固体粒子とを混合・攪拌し、所定時間放置し、前記固体粒子を沈降させることによって形成することができる。これにより、親水性不純物を前記固体粒子が効果的に捕捉することが可能となり、前記混合物の濁り原因である親水性不純物を層内に取り込み、或いは、層内に吸収して保持することができる。また、前記固体粒子を予め出入り口を供えた筐体内部に充填し、漏れのないよう出入り口にフィルターをセットして、前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を含有する混合物をこの筐体内部を繰り返し通過させる手法等によっても、親水性不純物の前記固体粒子による捕捉が可能である。この場合は、予め前記固体粒子の層が筐体内に形成されていることになる。

[0085] 前記親水性不純物を捕捉した固体粒子は、適当な手段により、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンから分離されることが好ましい。前記固体粒子は固体である一方、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは液体であるので、前記分離手段としては、濾過、遠心分離等の公知の固液分離手段を使用することができる。商業的規模での実施には濾過が好ましい。したがって、本発明における多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を分離する工程としては、濾過材を含む濾過工程が好ましく、当該濾過材によって、前記固体粒子を濾過して液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンから分離することがより好ましい。

[0086] 例えば、前記固体粒子が0.5 μm 以上の範囲に粒度分布を持つ場合には、0.5 μm 以上の粒子を除去可能な濾過材によって、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンと前記固体粒子を分離することができる。具体的には、前記混合物を前記固体粒子に接触させた後に、前記濾過材を用いて前記固

体粒子を濾過することにより、前記混合物から前記固体粒子を分離することができる。前記固体粒子には親水性不純物が捕捉されているので、これにより、前記混合物から親水性不純物を分離することができる。

[0087] 前記固体粒子を液状の多価アルコール誘導体変性シリコンから分離する濾過材としては、特に限定されるものではないが、例えば、セルロース等の天然繊維、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、セルロースアセテート、P T F E、ポリエチレンテレフタレート等の合成繊維、ステンレススチール、ガラス繊維或いは、これらの混合物からなる各種の繊維から構成される濾紙、織布、不織布等、或いは、前記多孔質無機物質又は多孔質有機物質からなる各種のフィルターが挙げられる。

[0088] 前記濾過工程においては濾過助剤を更に用いることが好ましい。前記濾過助剤は、粉末状又は繊維状であることが好ましく、活性炭、珪藻土、パーライト、ガラス（粒子又は繊維）、セルロース（粉末又は繊維）及びその誘導体から選択される1つ以上を使用することがより好ましい。なお、前記固体粒子を濾過助剤として使用することもできる。

[0089] 前記濾過助剤が粉末状の場合は、その中間粒度が $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。具体的には、濾過助剤の中間粒度は $5\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\sim 60\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim 50\ \mu\text{m}$ が更により好ましい。中間粒度は、画像解析法、コールター法、遠心沈降法、レーザー回折・散乱法等を用いた公知の測定装置により測定することができる。なお、ここでの中間粒度はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して測定された体積（重量）粒度分布におけるメジアン径を意味する。

[0090] 前記分離工程は、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内で実施することが好ましく、 $15\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内が更により好ましい。

[0091] 本発明では、上記の第1の態様において、液状の多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物の混合物を、前記多価アルコール誘導体変性シリコンの良溶媒且つ前記親水性不純物の貧溶媒である溶媒により希釈後に

、前記捕捉工程において前記固体粒子と接触させることが好ましい。

[0092] 前記溶媒は、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンの良溶媒且つ親水性不純物の貧溶媒であるものから選ばれ、例えば疎水性溶媒であってもよい。液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び親水性不純物を含有する混合物を、当該溶媒で希釈することにより、親水性不純物同士が凝集してそのサイズが大きくなり、前記固体粒子に捕捉されやすくなり、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンから分離させ易くなる効果がある。また、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンを前記溶媒で希釈することにより、未希釈状態では非常に粘稠な当該多価アルコール誘導体変性シリコーンの粘度を効果的に下げることができるので、固液分離操作も容易となる。

[0093] 液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンの良溶媒且つ親水性不純物の貧溶媒である溶媒としては、疎水性溶媒が好ましく、例えば、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコーン、カプリリルメチコン等のシリコーン等が挙げられる。前記溶媒は揮発性であることが好ましい。

[0094] 前記溶媒で希釈する場合には、高純度の多価アルコール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、高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーンの組成物の商業的規模の生産に好適である。

[0095] 一方、本発明の製造方法は、前記分離工程後の前記混合液を加熱及び／又は減圧して前記溶媒を除去する工程を含んでもよい。加熱温度は特に限定されるものではなく、例えば、40～120℃とすることができる。減圧の程度も特に限定されるものではなく、例えば、0.01～0.8気圧とすることができる。加熱時間及び減圧時間も特に限定されるものではなく、例えば、10分～24時間とすることができる。

[0096] 前記溶媒を除去する場合には、高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーンを容易に製造することができ、高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーンの商業的規模の生産に好適である。

[0097] 本発明の第1の態様は、例えば、液状の多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を含有する不純物含有組成物（混合物）に前記固体粒子を混合して得られた組成物を濾過して当該組成物から前記固体粒子を除去することによって実施可能であり、これにより、液状の多価アルコール誘導体変性シリコン及び親水性不純物を分離することができる。

[0098] 前記親水性不純物は、親水性である限り特に限定されるものではないが、典型的には、多価アルコール誘導体変性シリコンの製造原料の1つである多価アルコール誘導体（多価アルコール変性剤）又はこれに由来するものである。多価アルコール誘導体としては、例えば、後述する、分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有する多価アルコール誘導体等の反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体、好ましくは、多価アルコールのモノ不飽和エーテル化合物、が挙げられる。また、多価アルコール誘導体に由来するものとしては、多価アルコール、が挙げられる。例えば、前記多価アルコール変性剤がモノアリルエーテル化多価アルコールであった場合、多価アルコール誘導体変性シリコンの合成反応後には当該変性剤の余剰分の大半はモノプロペニルエーテル化多価アルコールに異性化しており、これが着臭を発生させる原因となるため、合成工程に引き続き、後述する酸処理工程を実施してプロペニルエーテル体を加水分解させ、多価アルコールに変換することが好ましい。従って、前記酸処理工程後、前記親水性不純物には多価アルコールそれ自体が含まれることになる。多価アルコールそれ自体は、多価アルコールのモノ不飽和エーテル化合物よりも多価アルコール誘導体変性シリコンに対する親和性が低いため、当該変性シリコン中にほとんど溶存しない。従って、酸処理工程後に本発明の固体粒子による高純度化処理を実施することにより、より効果的に親水性不純物を捕捉して取り除き、一層優れた高純度化を達成することができる。

[0099] 以下、本発明の対象である液状の多価アルコール誘導体変性シリコンについて説明する。

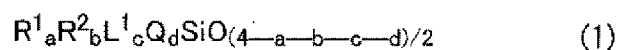
[0100] [多価アルコール誘導体変性シリコン]

本発明を適用できる多価アルコール誘導体変性シリコーンは、多価アルコール誘導体（好ましくは糖誘導体ではない）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。

[0101] 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。前記多価アルコール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多価アルコール誘導体変性シリコーンは、液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンの範囲内に包含される。

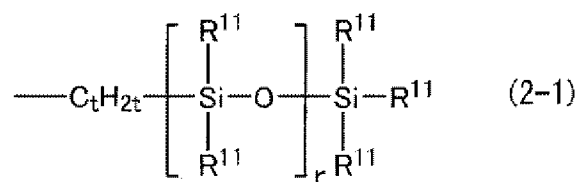
[0102] 多価アルコール誘導体変性シリコーンは、下記一般式（1）：

[化10]



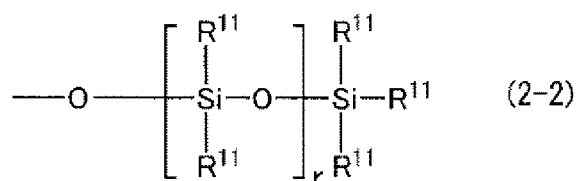
{式中、 R^1 は一価有機基（但し、 R^2 、 L 及び Q を除く）、水素原子又は水酸基を表し、 R^2 は炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式（2-1）：

[化11]



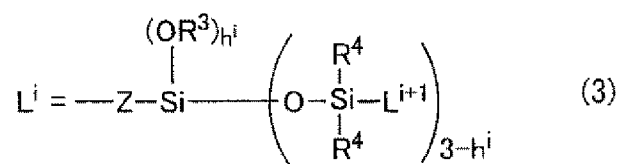
(式中、 R^{11} はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、 R^{11} のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 t は2～10の範囲の数であり、 r は1～500の範囲の数である)若しくは下記一般式(2-2)：

[化12]



(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^i は $i=1$ のときの下記一般式(3)：

[化13]



(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

ロキサンドロン構造を有するシリルアルキル基を表し、Qは多価アルコール誘導体基を表し、

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、多価アルコール誘導体変性シリコンであることができる。

[0103] ここで、一般式(1)で表わされる多価アルコール誘導体変性シリコンが、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)で表わされる多価アルコール誘導体変性シリコンが上記の L^1 で表わ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。

[0104] 前記多価アルコール誘導体変性シリコンとしては、Qである多価アルコール誘導体基と共に、 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 $0.0001 \leq c \leq 1.5$

(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： $0.0001 \leq b \leq 1.5$ であり、かつ $0.001 \leq c \leq 1.5$

[0105] 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、 $-R^{5'}O(AO)_nR^6$ （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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 前記多価アルコール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。

[0109] 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。 R^2 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もよい。前記多価アルコール誘導体変性シリコーンにおいては、特に、 R^2 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、前記多価アルコール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。

[0110] 一般式(1)の R^2 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、アリー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。

[0111] 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ていてもよい。R¹¹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、R¹¹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。

[0112] 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。

[0113] 一般式(3)で示される、シロキサンド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、前記多価アルコール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、前記シロキサンド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て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。

[0114] 一般式(3)のR³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。

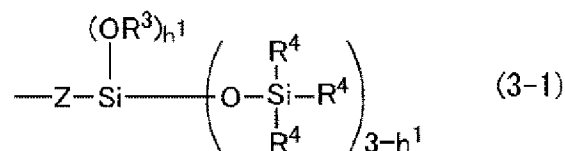
[0115] 一般式（3）の R^4 で表される、炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基のうち、炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状或いは環状のアルキル基が挙げられる。

[0116] 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。

[0117] 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^3 、 R^4 及び Z は前記と同様の基である。

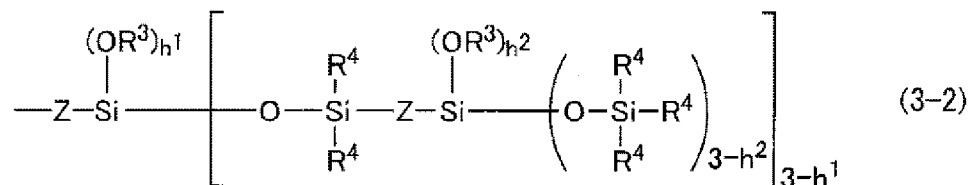
[0118] 階層数 $k = 1$ である場合、 L^1 は下記一般式（3-1）で表される。

[化14]



[0119] 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15]



[0120] 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。

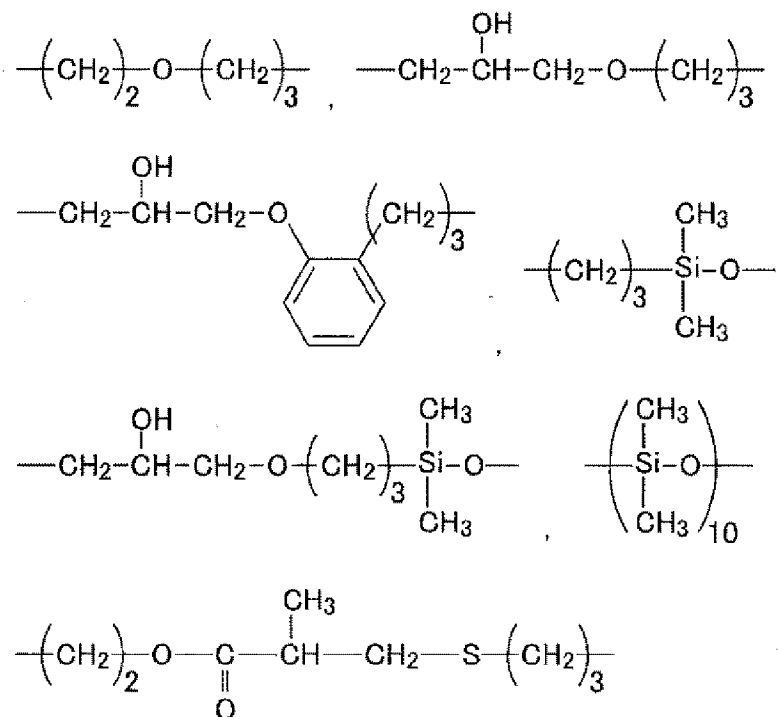
R^8 —で示される２価の有機基が好適である。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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ことが好ましい。

[化18]



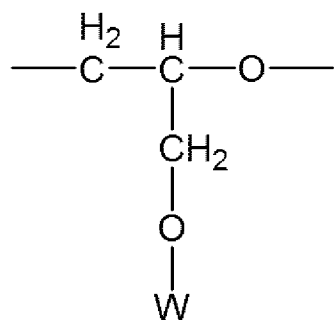
[0126] 一般式（1）において、Qは多価アルコール誘導体基であり、前記多価アルコール誘導体変性シリコンの親水性部位を構成する。Qは多価アルコール誘導体部位を有する限りその構造は限定されるものではないが、二価有機基を介して多価アルコール誘導体残基がケイ素原子に結合することが好ましい。

[0127] 多価アルコール誘導体基は1以上のグリセリンから誘導される基（グリセリン誘導体基）であることが好ましい。この場合、本発明に係る多価アルコール誘導体変性シリコンは1以上のグリセリン誘導体単位によって変性されている。

[0128] ここで、グリセリン誘導体基は、（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よい。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。

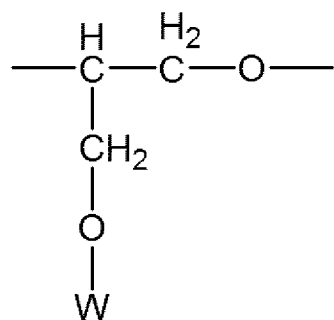
[0129] このようなグリセリン誘導体基（Q）は、二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ下記構造式（４－１）～（４－３）で表される親水性単位から選択される少なくとも１種以上の親水性単位を、その繰り返し数が平均して１～１０の範囲で含有してなるグリセリン誘導体基であることが好ましい。

[化19]



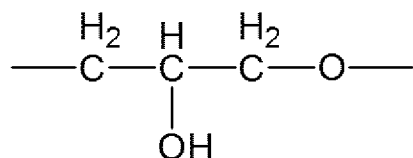
（４－１）

[化20]



（４－２）

[化21]



（４－３）

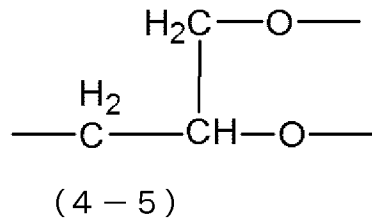
[0130] 式（４－１）～（４－２）中、Wは水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基であり、水素原子であることが好ましい。特に、Wが水素原子である場合、空気下で酸化され難く、保存中にホルムアルデヒド等のアルデヒド類

、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。

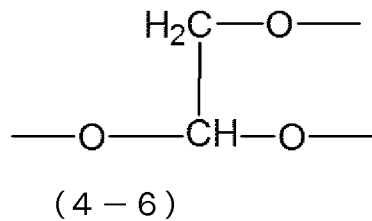
- [0131] 上記構造式（４－１）～（４－３）で示される親水性単位は、主としてグリセリンを含む多価アルコール類、ポリグリセリン類（ポリグリセロール類ともいう）、ポリグリシジルエーテル類又はこれらの末端水酸基を部分的に炭化水素基により封鎖した化合物から選択される親水性化合物から誘導される親水性基に含まれる親水性単位である。なお、グリセリン誘導体基（Ｑ）は、更に、構造式（４－４）： $-\text{C}_{r'}\text{H}_{2r'}-\text{O}-$ （４－４）（ r' は１～６の範囲の数）で示されるオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン単位やオキシプロピレン単位）からなる親水性構造（ポリエーテル構造）を任意で含む親水基であってもよい。ただし、化粧品又は外用剤の処方全体としてPEG-FREE処方（＝ポリオキシエチレン（PEG）構造を有する化合物を含有しない処方）を実現する場合には、２以上のオキシアルキレン単位からなるオキシアルキレン構造を分子中に有しないことが好ましい。
- [0132] 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。
- [0133] 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（４－１）～（４－４）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（ただし、Ｑを構成する親水性単位が前記構造式（４－４）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（４－１）～（４－４）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（４－５）～（４－７）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でもよい。

[0134]

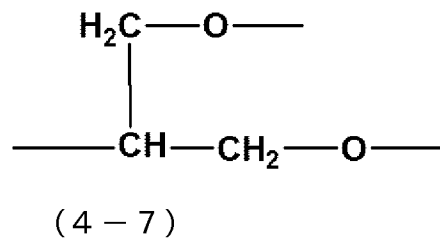
[化22]



[化23]



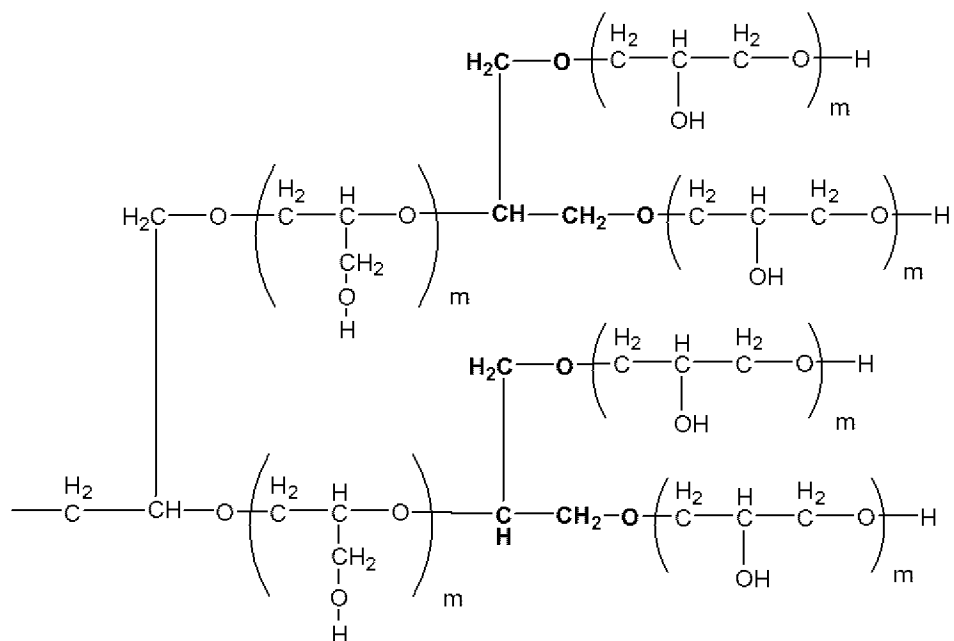
[化24]



[0135] 上記構造式(4-5)～(4-7)の2つの酸素原子には、各々独立に、上記一般式(4-1)～(4-4)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(4-5)～(4-7)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よい。一例として、構造式(4-5)で示される一つの分岐単位及び構造式(4-7)で示される二つの分岐単位を有し、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。

[0136]

[化25]

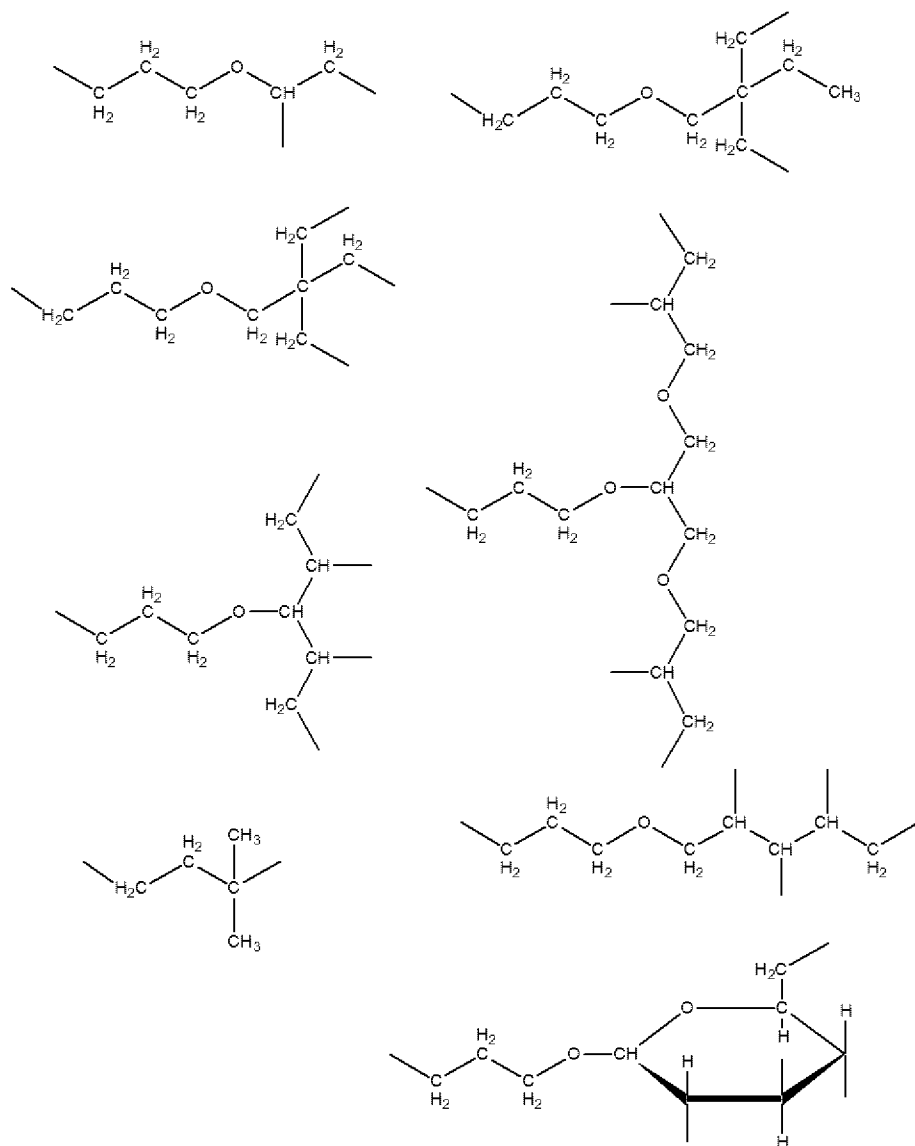


(式中、 m は0～50の範囲の数であるが、全ての m が0となることはない。
。)

[0137] 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。

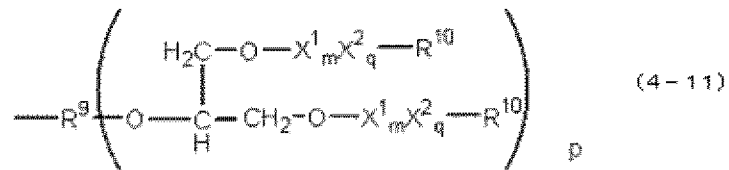
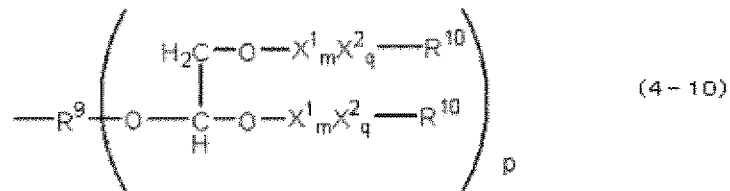
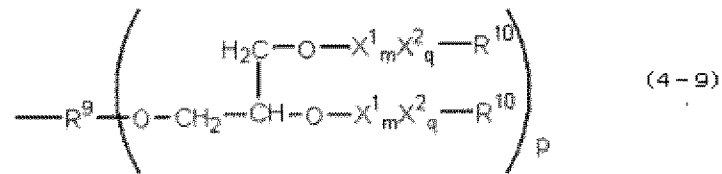
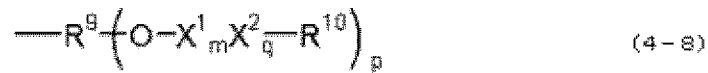
[0138]

[化26]



[0139] Qは、より好適には、下記構造式（４－８）～（４－１１）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。

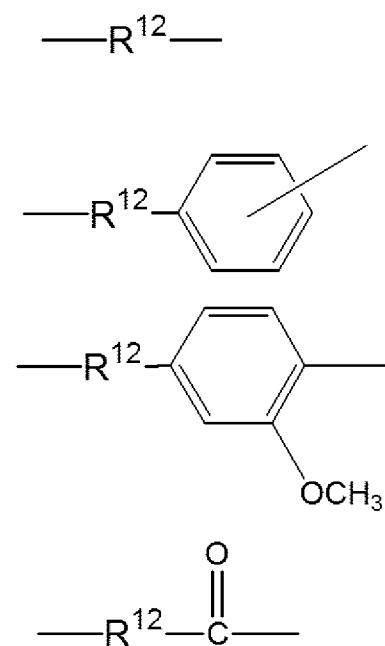
[化27]



[0140] 式(4-8)～(4-11)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。

[0141] 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。

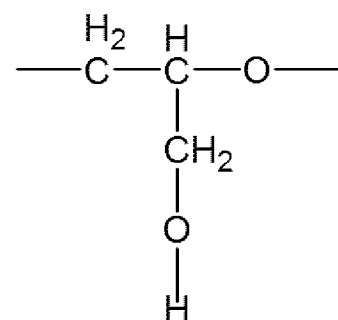
[化28]



(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。)

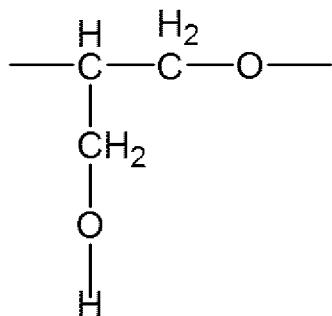
[0142] X^1 は各々独立に、下記一般式(4-1-1)～(4-3)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位であり、上記構造式(4-8)～(4-11)において m は1～5の範囲の数であり、特に好適には1～4である。

[化29]



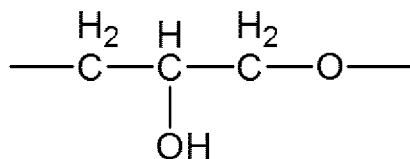
(4-1-1)

[化30]



(4-2-1)

[化31]



(4-3)

[0143] X^2 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、 X^2 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、 X^2 は式： $-(C_2H_4O)_{t1}(C_3H_6O)_{t2}(C_4H_8O)_{t3}-$ で示される単位（式中、 $t1$ 、 $t2$ 及び $t3$ は、 $0 \leq t1 \leq 100$ 、 $0 \leq t2 \leq 100$ 、及び、 $0 \leq t3 \leq 50$ の数であり、好ましくは $0 \leq t1 \leq 50$ 、 $0 \leq t2 \leq 50$ 、及び、 $0 \leq t3 \leq 30$ の数であり、より好ましくは $0 \leq t1 \leq 30$ 、 $0 \leq t2 \leq 30$ 、及び、 $0 \leq t3 \leq 10$ 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。ただし、化粧品又は外用剤の処方全体としてPEG-FREE処方を実現する場合には、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分子中に有しないことが好ましい。

[0144] ここで、 X^1 及び X^2 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(4-2-1)～(4-3)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、 $-(X^2)_{m1}-X^1-(X^2)_{m2}-X^1-$ （式中、 X^1 及び X^2 は上記のとおりであり、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ独立して1～5の範囲の数であり、特に好適には1～4である）のような結合形式が例示できる。

[0145] R^{10} 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。

[0146] 本発明に係る多価アルコール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（4-8-1）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32]



[0147] 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。 X^1 、及び R^{10} は前記同様の基であり、式（4-8-1）においてmは1～5の範囲の数である。

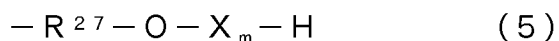
[0148] 本発明に係る多価アルコール誘導体変性シリコーンにおいて、油剤成分に対する増粘効果及びゲル化能、界面活性剤（乳化剤）、保湿剤、各種処理剤（粉体分散剤又は表面処理剤）としての使用、特に粉体処理剤としての使用及び化粧料原料としての使用の観点から、親水性基Qは、（ポリ）グリセリン系化合物から誘導されてなる親水性基であり、（ポリ）グリセリンから誘導されてなる親水性基であることが最も好ましい。具体的には、（ポリ）グリセリンモノアリルエーテル、（ポリ）グリセリルオイゲノールであって、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン又はテトラグリセリン構造を有する（ポリ）グリセリン系化合物から誘導されてなる親水性基が好適である。

[0149] なお、本発明に係る液状オルガノポリシロキサンにおいて、油剤に対する親和性及びPEG-FREE処方を実現可能な優れた乳化特性、及び優れた粉体分散特性の見地からは、グリセリン誘導体基は、ジグリセリン誘導体基であることが特に好ましい。

[0150] 特に好適な親水性基Qは、前記構造式（4-8-1）におけるグリセリン単位の繰り返し数mが平均して1.1～2.9の範囲にあり、好適には繰り返し数の平均値が1.5～2.4の範囲であり、より好適には、1.8～2.2の範囲であり、最も好適には平均2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。親水性単位の繰り返し数の平均値が前記範囲にあると、乳化粒子径が細かく、幅広い油剤系に対して長期間に亘って安定な油中水型エマルション組成物を得ることができる利点がある。

[0151] グリセリン単位の繰り返し数は、平均値であってよく、グリセリン単位の繰り返し数が2であるジグリセリン誘導体基が、他のグリセリン誘導体基に対して、全体の25質量%を超える量であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。最も好ましいものは、ジグリセリン誘導体基の純度が98質量%を超える純品である。また、PEG-FREE処方を目的とする場合、同官能基中に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ことが必要である。

[0152] 多価アルコール誘導体基は、より好適には、下記構造式（5）：

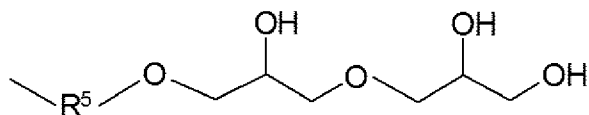


で表わされるジグリセリン誘導体基である。式中、R²⁷は二価有機基であり、上記の2価の連結基と同様の基が例示される。好適には、R²⁷はオキシアルキレン単位の繰り返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を含有しない2価の連結基である。Xは前記の構造式（4-1-1）、（4-2-1）及び（4-3）で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上のグリセリン単位である。上記構造式（5）においてmはグリセリン単位

の繰り返し数であり、平均して1～4の範囲内、好ましくは1.5～2.4の範囲内である。なお、各グリセリン単位の繰り返し数の好適範囲は、前記同様である。

[0153] 最も好適には、多価アルコール誘導体基は、下記一般式(5-1)：

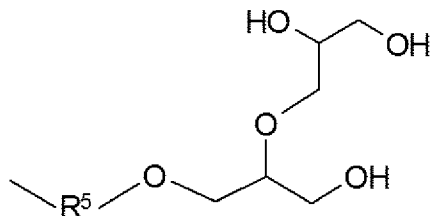
[化33]



(5-1)

(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34]



(5-2)

(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である。

[0154] 本発明に係る液状オルガノポリシロキサンにおいて、ジグリセリン誘導体基は、ジグリセリンモノアリルエーテル、ジグリセリルオイゲノールから誘導されてなる親水性基が好適である。

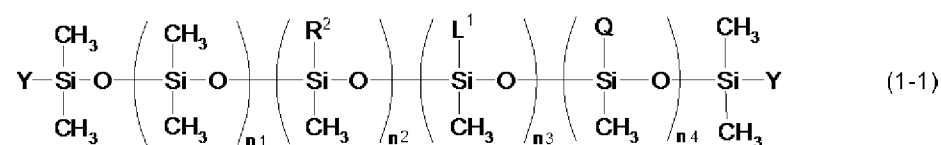
[0155] 前記多価アルコール誘導体基(−Q)の結合位置は、主鎖であるポリシロキサンの側鎖又は末端のいずれであってもよく、多価アルコール誘導体変性シリコン1分子中に2以上の多価アルコール誘導体基を有する構造であってもよい。更に、これらの2以上の多価アルコール誘導体基は、同一又は異種の多価アルコール誘導体基であってもよい。これらの2以上の多価アルコー

ル誘導体基は、主鎖であるポリシロキサン側の側鎖のみ、末端のみ又は側鎖及び末端に結合する構造であってよい。

[0156] 一般式（１）で表される、多価アルコール誘導体基（－Ｑ）を有する多価アルコール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、低粘度の多価アルコール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）の多価アルコール誘導体変性シリコーンであっても、その不透明な外観を簡単に改善し、半透明～透明均一液状に安定化することが可能である。

[0157] 本発明に係る多価アルコール誘導体変性シリコーンは、特に、下記構造式（ $1-1$ ）：

[化35]



式中、

R^2 、 L^1 及び Q は、各々独立に、上記のとおりであり、

Yはメチル基、R²、L¹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、0～2，0 0 0 の範囲の数であり、n 1 + n 2 + n 3 + n 4 は 0～2，0 0 0 の範囲の数である。但し、n 4 = 0 のとき、Y 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多価アルコール誘導体変性シリコンであることが好ましい。

[0158] 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、25～1,500の範囲がより好ましく、50～1,000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、25～1,500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。

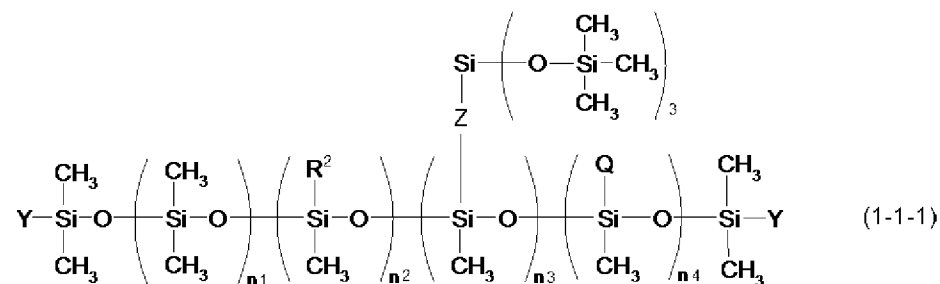
[0159] R^2 が前記の長鎖アルキル基である場合、シリコーン以外の油剤との相溶性、粉体分散安定性の点から、特に $n_2 > 1$ であることが好ましい。 n_3 は0～250の範囲の数であることが好ましく、特に $n_3 > 1$ であって側鎖部分に、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基（ $-L^1$ ）を1以上有することが粉体分散安定性及び使用感、シリコーン油剤との相溶性の点から特に好ましい。 n_4 は0～100の範囲の数であり、0～50の範囲の数であることが好ましい。但し、 $n_4 = 0$ のとき、 Y の少なくとも一方は Q であることが必要である。界面活性（乳化性）及び粉体分散性、粉体表面処理性の点から、多価アルコール誘導体基 Q を分子中に1以上有することが特に好ましい。

[0160] 上記構造式（1-1）において、 Q は各々独立に上記一般式（4-8）～一般式（4-11）のいずれかにより表されるグリセリン誘導体基であることが好ましく、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンにおいては、 Q が全て一般式（4-8）～一般式（4-11）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であってもよく、一分子中の Q の一部が上記一般式（4-8）～一般式（4-11）のいずれかにより表されるグリセリン誘導体基であり、残りの Q が、その他のグリセリン誘導体基であってもよい。

[0161] 更に、前記多価アルコール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種類以上の多価アルコール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種類以上の多価アルコール誘導体変性シリコーンの混合物であってもよい。

[0162] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンとしては、下記構造式（1-1-1）：

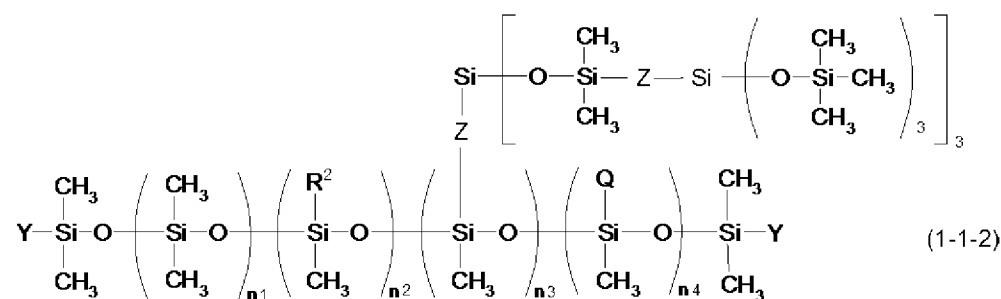
[化36]



(式中、

R^2 、 Q 、 Y 、 Z 、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は上記のとおりである)、又は、下記構造式(1-1-2)：

[化37]



(式中、

R^2 、 Q 、 Y 、 Z 、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 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。

[0163] グリセリン誘導体基等の多価アルコール誘導体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)で示される多価アルコール誘導体変性シリコーンにおいて、多価アルコール誘導体基による変性率(モル%)は下式：

変性率(モル%) = (1分子あたりの珪素原子に結合した多価アルコール誘導体基数) / {6 + 2 × (n₁ + n₂ + n₃ + n₄)} × 100

で示される。例えば、10個の多価アルコール誘導体基を有するドデシルシロキサンからなる多価アルコール誘導体変性シリコーンの場合には、26個の珪素原子結合官能基のうち、10個が多価アルコール誘導体基により変性されているから、グリセリン誘導体基による変性率は、38.5モル%である。

[0164] 非架橋の前記多価アルコール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) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体、(b) 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) 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) 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)により上記の-R¹が導入され、成分(d)により上記の-L¹が導入され、成分(e)により上記の-R²が導入される。

[0165] (a) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体は、オルガノポリシロキサンの変性剤であり、本発明における親水性不純物となる。

[0166] 前記多価アルコール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。

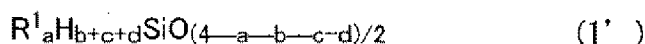
[0167] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、ケイ素-水素結合を有するオルガノポリシロキサンに対して、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和有機化合物、及び、分子中に炭素-炭素二重結合を有する多価アルコール誘導体の不飽和エーテル化合物を付加反応させることにより得ることができる。なお、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を

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。

[0168] 上記の場合、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、前記不飽和有機化合物、及び、前記多価アルコール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SiH基含有オルガノポリ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、有機基及び多価アルコール誘導体基、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。

[0169] 例えば、前記多価アルコール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38]



（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 ）オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（ a ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体を少なくとも反応させて得ることができる。

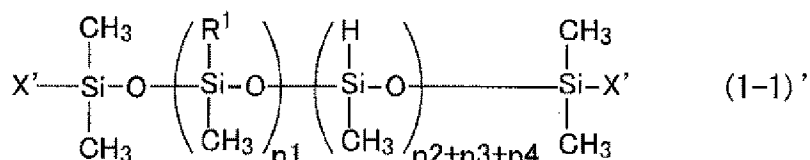
（ d ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び／又は、（ e ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンを更に反応させることが好ましい。

[0170] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンは、（ a ）反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体、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）成分、前記（d）成分及び／又は前記（e）成分、並びに、前記（b1）オルガノハイドロジェンポリシロキサンと一緒に反応させるか、或いは、前記（b1）オルガノハイドロジェンポリ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）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。

[0171] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンの合成に用いる、（b）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としては、例えば、下記構造式（1-1）'：

[化39]



（式中、

R¹は、各々独立に、上記のとおりであり、

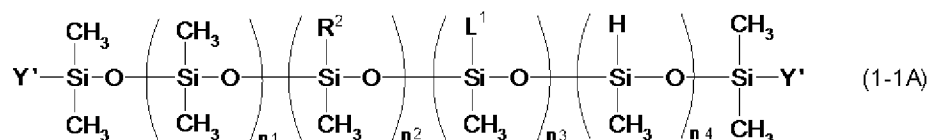
X'はR¹又は水素原子から選択される基であり、

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（b2）オルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。

[0172] 前記多価アルコール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多価アルコール誘導体と、（b2）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（b2）であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、逐次付加反応により、前記（d）成分、及び／又は、前記

(e) 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40]



(式中、

R^2 及び L^1 は、各々独立に、上記のとおりであり、

Y' 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、 Y' の少なくとも一方は水素原子である。)

[0173] 前記多価アルコール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つ有する多価アルコール誘導体は、好適には、(a1)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有する多価アルコール誘導体であり、より好ましく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。

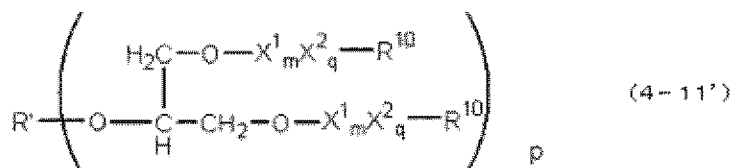
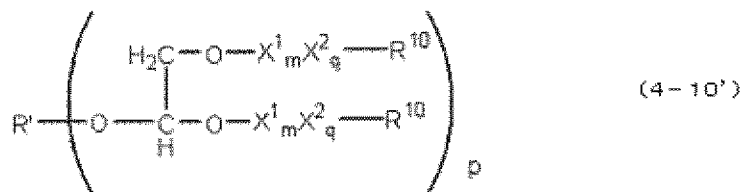
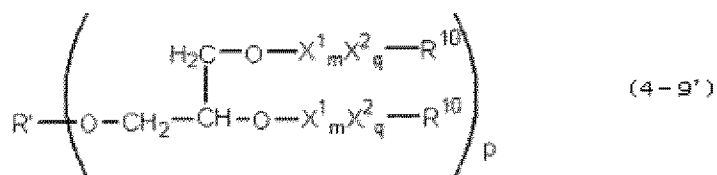
[0174] (a) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する多価アルコール誘導体、例えば、(a1)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有する多価アルコール誘導体は、オルガノポリシロキサンの変性剤であり、本発明における親水性不純物となりうる。

[0175] 本発明に係る多価アルコール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릴エーテル、（ポリ）グリセリルオイゲノール等のモノグリセリン、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ことが好ましい。

[0176] かかる成分（a）として、下記構造式（4-8'）～（4-11'）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' 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。

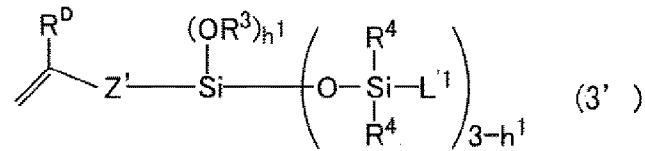
[化41]



[0177] 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42]



{式中、

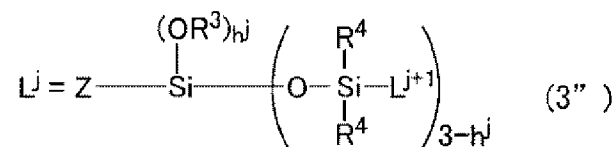
R^3 及び R^4 は上記のとおりであり、 R^{D} は水素原子又はメチル基であり、

Z' は Z と同様の二価有機基を表し、

h^1 は0～3の範囲の数であり、

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

[化43]



(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～ k' の整数であり、階層数 k' は1～9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^j は0～3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。

[0178] 本発明に係る多価アルコール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44]

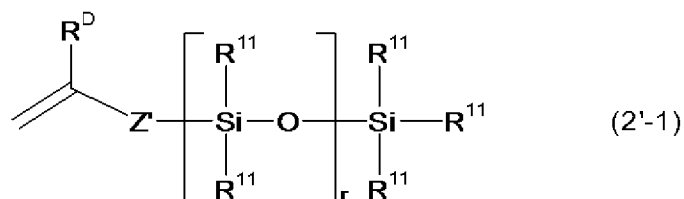


(2')

(式中、R' は不飽和有機基を表し、

R^{2'} は炭素原子数 7 ~ 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45]



(式中、

R^D、Z'、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。

[0179] (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。

[0180] 多価アルコール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、後述する油剤としても利用できる各種油剤（シリコン油、炭化水素油、エステル油等）を挙げることができる。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 上記のヒドロシリル化反応を行う際に、〔多価アルコール誘導体基含有化合物中の炭素-炭素二重結合の物質質量／オルガノハイドロジェンポリシロキサン中の、前記多価アルコール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、本発明に係る多価アルコール誘導体変性シリコン又はこれを含む組成物を合成する場合には、多価アルコール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多価アルコール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、多価アルコール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。

[0184] 一方、上記の比が0.8未満では、未反応のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが残存するおそれがある。このような多価アルコール誘導体変性シリコーン又はこれを含む組成物を外用剤又は化粧品原料として用いた場合には、残存するオルガノハイ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さう。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、安全にオルガノハイ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、多価アルコール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。

[0185] また、本発明を適用できる多価アルコール誘導体変性シリコーンは、液状の多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンであることができる。液状の多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンは、

(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多価アルコール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)成分が多価ア

ルコール誘導体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多価アルコール誘導体基を有し、且つ、架橋部に $\text{Si}-\text{C}$ 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好ましい。

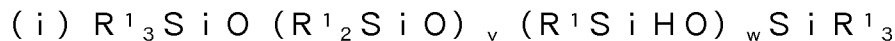
- [0186] （Ａ）オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子結合水素原子を有する限り、特に限定されるものではないが、１分子中に平均で１個より多くの、好ましくは１．０１～１００、より好ましくは１．１～５０、更により好ましくは１．２～２５の、特に好ましくは１．３～１０のケイ素原子結合水素原子を有するものが好ましく、直鎖状、分岐状又は網状のオルガノポリシロキサンを使用することができる。オルガノハイドロジェンポリシロキサン上のケイ素原子結合水素原子の位置についても制限はなく、主鎖上、又は、末端のいずれに位置してもかまわない。但し、架橋度の低減の点からは、末端に位置することが好ましい。（Ａ）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。
- [0187] （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。

[0188] (A) 成分は、平均組成式 (1 1) : $R^1_a H_b Si O_{(4-a-b)/2}$ (1 1)

(平均組成式 (1 1) において、 R^1 は、互いに独立して、一価有機基を表し、 $1. 0 \leq a \leq 3. 0$ 、及び、 $0. 001 \leq b \leq 1. 5$ である) で表されるものが好ましい。

[0189] (A) オルガノハイドロジェンポリシロキサン分子構造は限定されず、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。

[0190] 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



(構造式 (i) ～ (iii) において、 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。

[0191] 一価有機基は、特に限定されるものではないが、以下の (D 1) ～ (D 10)

(D 1) 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、

(D 2) $-R^{28} O (A O)_{z1} R^{29}$ (式中、 $A O$ は炭素原子数2～4のオキシアルキレン基を表し、 R^{28} 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^{29} 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、 $z = 1 \sim 100$ 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、

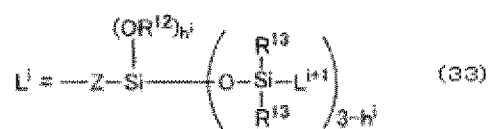
(D5) $-R^{30}-COOR^{31}$ (式中、 R^{30} は炭素原子数 2 ～ 20 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 R^{31} は炭素原子数 1 ～ 30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表す) で表されるエステル基、

(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^1

ここで、 L^1 は $i = 1$ のときの下記一般式 (33) :

[化46]



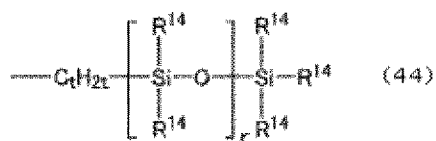
(一般式 (33) 中、

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 $0 \sim 3$ 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 (44) :

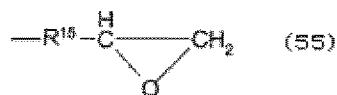
[化47]



(一般式 (44) 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 ~ 500 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 (55) :

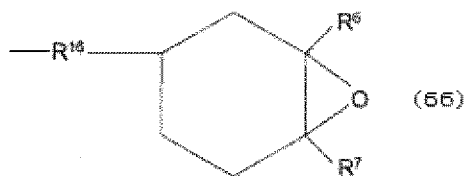
[化48]



(一般式 (55) 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 (66) :

[化49]



(一般式 (66) 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 は水素原子又はメチル基である) 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。

[0192] (D 1)、(D 2) 及び (D 5) ~ (D 8) 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。

[0193] (D 2)、(D 5)、(D 6)、(D 9) 及び (D 10) 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は既述のとおりである。

[0194] (D 3) 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。

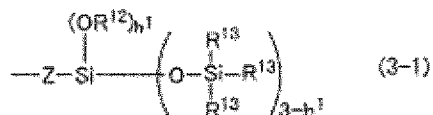
[0195] (D 7) における炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基のうち、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状或いは環状のアルキル基が挙げられる。

[0196] 一般式 (33) において、 $i = k$ のとき、 R^{13} 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。

[0197] 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。

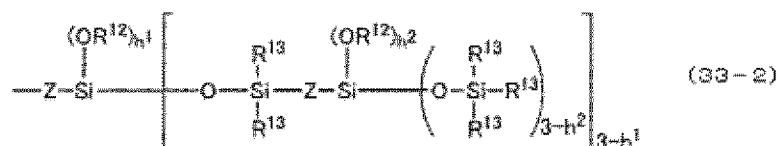
[0198] 階層数 $k = 1$ である場合、 L^1 は下記一般式 (33-1) で表される。

[化50]



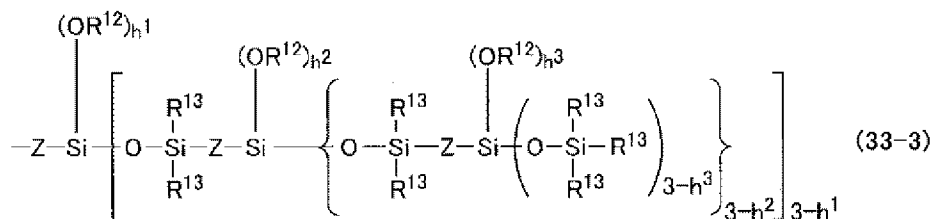
[0199] 階層数 $k = 2$ である場合、 L^1 は下記一般式 (33-2) で表される。

[化51]



[0200] 階層数 $k = 3$ である場合、 L^1 は下記一般式 (33-3) で表される。

[化52]

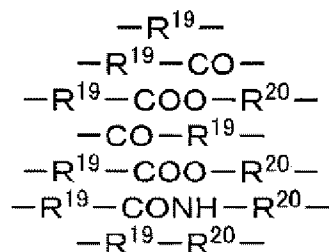


[0201] 階層数が 1～3 の場合における一般式 (33-1)～(33-3) で示される構造において、 h^1 、 h^2 及び h^3 は各々独立に 0～3 の範囲の数である。これらの h^i は特に 0～1 の範囲の数であることが好ましく、 h^i が 0 であることが特に好ましい。

[0202] 一般式 (33) 及び (33-1)～(33-3) 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53]

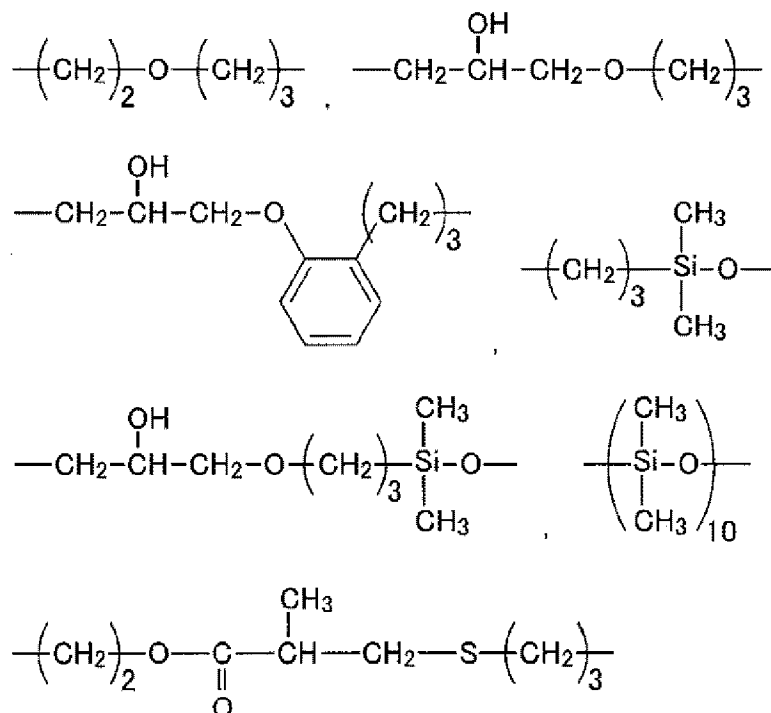


で示される二価の有機基から選ばれる基である。特に、 L^1 におけるZは、好適には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基の反応により導入される一般式 $-R^{19}-$ で示される二価の有機基である。同様に、Zはケイ素結合水素原子と、不飽和カルボン酸エステル基との反応により導入される $-R^{19}-COO-R^{20}-$ で示される二価の有機基が好適である。一方、階層数kが2以上であり、 $L^2 \sim L^k$ である L^i で示されるシリルアルキル基において、Zは炭素原子数2～10のアルキレン基であることが好ましく、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から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

[0203] 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。

[0204] 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ことが好ましい。

[化54]



[0205] (B) 反応性不飽和基を有する多価アルコール誘導体基含有有機化合物は、反応性不飽和基及び多価アルコール誘導体基をそれぞれ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、分子鎖の末端に炭素－炭素二重結合を有する多価アルコール誘導体が好ましく、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より好ましく、分子鎖の末端に炭素－炭素二重結合を有するモノー又はジ－又はトリ－又はテトラ－グリセリン誘導体が更により好ましい。これらは、例えば、アリルモノグリセロール（モノグリセリンモノアリルエーテル）、アリルジグリセロール（ジグリセリンモノアリルエーテル）、トリグリセリンモノアリルエーテル、トリグリセリンジアリルエーテル、テトラ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。

[0206] (B) 反応性不飽和基を有する多価アルコール誘導体基含有有機化合物は、本発明における親水性不純物となりうる。

[0207] (C) 成分としての(C1)1分子中に平均で1より大きい数の不飽和結合

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の不飽和結合、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、上の不飽和結合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。

[0208] 不飽和結合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。

[0209] (C1) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、不飽和結合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。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] 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。

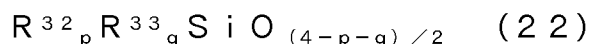
[0215] (C1) 成分としては、直鎖状、環状若しくは分岐状のポリシロキサンが好ましい。直鎖状の(C1)成分としては、ジオルガノシロキサン単位及びトリオルガノシロキシ単位を含む重合体であることが好ましく、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・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。

[0216] 分枝鎖状の(C 1)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、トリル基等のアリール基；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。

[0217] 環状ポリシロキサンである(C 1)成分としては、メチルビニルシクロシロキサン、メチルヘキセニルシクロシロキサン等が例示される。

[0218] (C 1)成分としては、例えば、平均組成式(22)：



(式(22)中、 R^{32} は、互いに独立してもよいが R^{33} とは異なる一価有機基を表し、 R^{33} 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(C 1-5)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。

[0219] 平均組成式(22)において、 R^{32} 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(E 1)～(E 6)：

(E 1) 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) $-R^{30}-COOR^{31}$ （式中、 R^{30} 及び R^{31} 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。

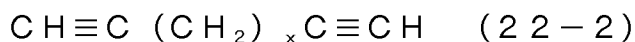
[0220] 一方、(C 1) 成分は、不飽和脂肪族炭化水素であってもよい。不飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、各種の、ジエン、ジイン、エンイン等の 2 以上の不飽和結合を有するが挙げられる。架橋の点ではジエン、ジイン、及びエンインが好ましい。ジエン、ジイン、及び、エンインは、少なくとも 2 つの不飽和結合が分子内で 1 以上、好ましくは 2 以上、の単結合によって隔てられた構造を有する化合物群である。これらの不飽和脂肪族炭化水素基は分子鎖末端に存在してもよく、分子鎖途中にペンダント基として存在しても

よい。

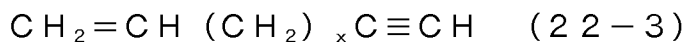
[0221] (C 1) 成分としての不飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、炭素原子数 2～30 の α , ω -不飽和アルケン及びアルキンが挙げられる。(C 1) 成分としては、例えば、一般式 (22-1) :



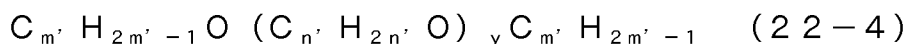
(一般式 (22-1) 中、 $1 \leq x \leq 20$ である) で表される (C 1-1) α , ω -ジエン、一般式 (22-2) :



(一般式 (22-2) 中、 $1 \leq x \leq 20$ である) で表される (C 1-2) α , ω -ジイン、一般式 (22-3) :



(一般式 (22-3) 中、 $1 \leq x \leq 20$ である) で表される (C 1-3) α , ω -エンーイン、一般式 (22-4) :



(一般式 (22-4) 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 (C 1-4) ビスアルケニルポリエーテル化合物が挙げられる。

[0222] (C 1) 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。

[0223] (C 1) 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、(C 1) 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 より大きい数の不飽和結合

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個より多くの不飽和結合を有するという意味である。

[0224] (C) 成分としての (C 2) 1分子中に1以上の不飽和結合及び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の不飽和結合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、上の不飽和結合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。

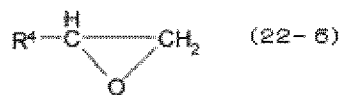
[0225] 不飽和結合は不飽和脂肪族炭化水素基中に存在することが好ましい。不飽和脂肪族炭化水素基としては既述したものを挙げることができる。

[0226] (C 2) 成分がオルガノポリシロキサンである場合は、不飽和結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基及び／又はエポキシ基はケイ素原子に結合することが好ましい。また、(C 2) 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。

[0227] (C 2) 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。

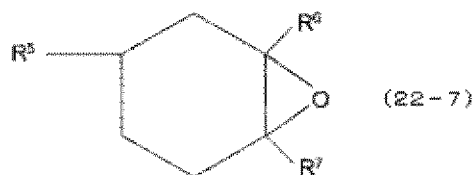
[0228] (C 2) 成分としては、例えば、一般式 (22-6) :

[化55]



(一般式 (22-6) 中、 R^4 は、1つの不飽和結合を有しており、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 (C2-1) 不飽和エポキシ化合物、一般式 (22-7) :

[化56]



(一般式 (22-7) 中、 R^5 は、1つの不飽和結合を有しており、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 は、水素原子又はメチル基を表し、 R^7 は水素原子又はメチル基を表す) で表される、(C2-2) 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不飽和結合、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。

[0229] (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。また、環状構

造を有する不飽和脂肪族炭化水素として、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロペンタジエン等が挙げられる。

[0230] (C 2) 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。

[0231] 前記多価アルコール誘導体変性架橋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。前記不飽和基と Si-H 基との反応はヒドロシリル化反応である。また、(C 2) 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。

[0232] 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、架橋反応後に、ケイ素原子に結合した多価アルコール誘導体基を有し、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多価アルコール誘導体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。

[0233] ヒドロシリル化反応は既述のとおり行うことができる。

[0234] 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) 成分由来の多価アルコール誘導体基を備える。このようにして、架橋構造を有する多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンを得ることができる。

[0235] なお、架橋構造を有する多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンは、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) 成分由来の多価アルコール誘導体基中の水酸基が (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。

[0236] 前記架橋構造を有する多価アルコール誘導体変性架橋シリコー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。

[0237] (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。

[0238] 前記架橋構造を有する多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンの製造にあたっては、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加えて、(Q) 1 分子中に 1 つの反応性不飽和基を有する有機化合物（但し、成分 (C2) を除く）を更に反応させてもよい。1 種類の (Q) 成分を使用してもよく、2 種類以上の (Q) 成分を使用してもよい。前記反応は、好ましくはヒドロシリル化反応触媒の存在下に、逐次的に実施することができる。なお、(Q) 成分

における反応性不飽和基の定義、種類等は既述のとおりである。

[0239] 例えば、(A)成分と(B)成分との反応後に(C)成分を(A)成分と更に反応させる場合は、(A)成分と(B)成分との反応前に(Q)成分を(A)成分と反応させるか、(A)成分と(B)成分との反応後に(Q)成分を(A)成分と反応させるか、又は、(C)の反応後に更に(Q)成分を(A)成分と反応させてもよい。

[0240] 例えば、(A)成分と(C)成分との反応後に(B)成分を(A)成分と更に反応させる場合は、(A)成分と(C)成分との反応前に(Q)成分を(A)成分と反応させるか、(A)成分と(C)成分との反応後に(Q)成分を(A)成分と反応させるか、又は、(B)の反応後に更に(Q)成分を(A)成分と反応させてもよい。

[0241] (Q)成分としては、例えば、(Q1)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、(Q2)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等が挙げられる。

[0242] (Q1)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上記一般式(3')の化合物が好ましい。

[0243] (Q2)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、上記一般式(2')又は上記一般式(2'-1)の化合物が好ましい。

[0244] (Q2)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、上記(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同様のものが例示される。

[0245] 本発明に係る透明乃至半透明の液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造において、所望により、透明化等を目的とする水添加工程を含んでもよい。ただし、高純度品を得る目的からは、製造時に、水を加えないことが望ましい。

[0246] [液状油剤添加工程]

本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造方法は、前記高純度化処理工程前及び／又は後に、及び／又は前記高純度化処理工程と同時に、前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物に液状油剤を添加する液状油剤添加工程を更に含むことができる。ここで、「液状」とは既述のとりの意味である。

[0247] 前記液状油剤は前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンと親和性を有することが好ましい。好適には、5～100℃で液状であるシリコーンオイル、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よい。前記多価アルコール誘導体により変性された多価アルコール誘導体変性シリコーンを含む組成物は、当該多価アルコール誘導体変性シリコーンが長鎖アルキル基を有する場合には非シリコーン系油剤に対しても優れた相溶性・分散性を示すので、炭化水素油及び脂肪酸エステル油等を安定に化粧料に配合でき、これらの非シリコーン系油剤による保湿特性をも活かすことができる。したがって、前記多価アルコール誘導体により変性された多価アルコール誘導体変性シリコーンを含む組成物は、これら非シリコーン系油剤の化粧料中における配合安定性を改善することができる。

[0248] また、炭化水素油及び／又は脂肪酸エステル油をシリコーンオイルと併用することにより、シリコー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ー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、非シリコーン系油剤（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、非シリコーン系油剤と共にシリコー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。

[0249] これらの油剤は、出願人らが上記特許文献 28（特開 2012-246446 号公報）の段落 0141～0150 等に関示したものと共通である。

[0250] 前記液状油剤添加工程における液状油剤の添加量は特に限定されるものではないが、前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物 100 質量部に対して 5～1000 質量部、好ましくは 10～500 重量部、より好ましくは 50～200 重量部の液状油剤を添加することができる。

[0251] 前記液状油剤添加工程においては、前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物及び前記液状油剤を、混合して均質化することが好ましい。混合均質化は、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、混合均質化は必ずしも常温下で行う必要は無く、組成や流動性等に応じて温度を加減できる。通常は 0～70℃付近までの範囲内で行うことが好ましい。

[0252] 本発明に係る多価アルコール誘導体変性シリコーン組成物は、従来のポリエーテル変性シリコーン等とは異なり、空気中の酸素により酸化されて変質する傾向が本質的に少なく安定である。したがって、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入れ、酸化安定性を増加させる操作は必須ではない。しかしながら、このような酸化防止剤、例えば、BHT（2，6-ジ-tert-ブチルー-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、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンに対し 10～1000 pp

m、好ましくは50～500 ppmとなる範囲である。

[0253] 前記液状油剤添加工程後の前記液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン組成物の可視光透過率は50%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更により好ましい。可視光としては、360～830 nmの波長の光が好適であるが、400～760 nmの波長の光がより好ましい。例えば、750 nmの波長光を使用することができる。また、透過率測定は1～30 mmの光路長が好適であるが、5～20 mmの光路長がより好ましい。例えば、10 mmの光路長にて行うことができる。特に、波長750 nmの光を用いて、光路長10 mmで測定される光透過率が50%以上であり、70%以上がより好ましく、80%以上が更により好ましい。

[0254] 前記液状油剤添加工程後の前記液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン組成物における多価アルコール誘導体変性シリコンの含有率は特に限定されるものではないが、組成物の全重量を基準として、10～99重量%が好ましく、25～90重量%が好ましく、50～80重量%がより好ましい。

[0255] (多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物の酸処理及び臭気低減)

本発明の製造方法において、前記混合物、或いは、前記多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物（以下、単に「多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物」という）は、酸性物質によって処理され、当該酸性物質の処理によって発生した臭気物質及び低沸点成分が加熱又は減圧により取り除かることが好ましい。この場合は、より高品質の多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物を得ることができる。前記処理は非極性溶媒及び／又は極性溶媒及び／又は水の存在下で実施することが可能であるが、酸性物質は、水等の極性溶媒に溶解あるいは分散させて使用することが好ましく、酸性水溶液を含む形態で前記処理に供するのがより好ましい。また、既述のとおり、酸処理工程は本発明の高純度化処理の前に行うと、よ

り優れた高純度化が達成されるため、好ましい。製造プロセスの合理性とコスト、得られる効果等を総合的に考慮すると、「多価アルコール誘導体変性シリコーンの合成」→「酸処理と臭気低減」→「高純度化処理」の順でステップを踏むのが最善である。但し、合成工程がヒドロシリル化反応以外の場合など酸処理の必要性が低い場合には、酸処理工程をスキップすることができる。そして、前述した「液状油剤添加工程」は、この3つの基本ステップの前後どのタイミングで実施してもよい。

[0256] 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。

[0257] また、前記酸性水溶液による処理は、前記液状の多価アルコール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、前記液状の多価アルコール誘導体変性シリコーンが前記液状の多価アルコール誘導体変性架橋シリコーンであっても好適に実施ができる。ここでは、簡単のため、多価アルコール誘導体変性シリコーン又はそれを含む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液状で架橋構造を含まない、多価アルコール誘導体変性シリコーンの場合を例として説明する。

[0258] 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多価アルコール誘導体、及び

(b x) オルガノハイ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、多価アルコール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、多価アルコール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、50 gをイオン交換水 1 L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。

[0259] 一例として、工程〔V〕において、(a x) 多価アルコールモノアリルエーテル等の多価アルコール誘導体、(b x) 前記構造式(1-1A)で示される直鎖状のオルガノハイ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)で示される多価アルコール誘導体変性シリコンが合成され、該多価アルコール誘導体変性シリコン及び未反応の成分(a x)を含有する、前記多価アルコール誘導体変性シリコンを主成分として含む反応混合物の粗製品が得られる。

[0260] 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、多価アルコール誘導体変性シリコン又はその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。

[0261] 前記工程(W)は、具体的には、加水分解により、多価アルコール誘導体変性シリコ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、50 gをイオン交換水 1 L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、試料水溶液のpHの値は、室温(25℃)下、ガラス電極を用いたpH計を用いて測定することが可能であり、具体的には、東亜電波工業株式会社製「HM-10P」を用いることができる。

[0262] 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、多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその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。

[0263] 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出来る。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。

[0264] 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。

[0265] 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、加水分解後の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその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、加水分解時に多価アルコール誘導体変性シリコーンのC-O結合やSi-O結合の切断が生じやすい。

[0266] 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 50 g をイオン交換水 1 L 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

[0267] 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多価アルコール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。

[0268] 特に、前記工程〔V〕の後、多価アルコール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応じて適宜選択することができるが、多価アルコール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。

[0269] 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多価アルコール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ので、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。

[0270] 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。

[0271] 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、多価アルコール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、多価アルコール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。

[0272] 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多価アルコール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、0.1～10.0kPa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。

[0273] 更に、前記酸処理工程後に、塩基性物質によって多価アルコール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。塩基性物質の量は多価アルコール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。

[0274] なお、前記酸処理工程後に得られた多価アルコール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。前記多価アルコール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、当該多価アルコール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、多価アルコール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、多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物、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多価アルコール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。これにより、経時での処方中の着臭を、更に有効に抑制することができる。

[0275] 前記多価アルコール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場合がある。

[0276] 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液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物を含む外用剤若しくは化粧品又は工業用材料である。

[0277] <外用剤・化粧品>

[0278] 本発明の製造方法により得られる液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、外用剤又は化粧品に好適に配合することができる。また、本発明の製造方法で得られる多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物を含む外用剤及び化粧品用の原料を製造し、外用剤又は化粧品に配合することもできる。

[0279] 特に、本発明の製造方法で得られる液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、透明性が高く、また、透明性が温度履歴に対して、また、長期保管後も安定であるので、透明又は半透明な外観が求められる外用剤又は化粧品に好適に配合することができる。また、本発明の製造方法で得られる多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は低臭性であり、処方中や経時による着臭もほとんどない。しかも、多価アルコール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多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は人体に使用される外用剤及び化粧料の原料として好適に利用することができる。

[0280] 外用剤又は化粧料用の原料中に占める、前記多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の割合は、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。外用剤又は化粧料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、外用剤又は化粧料の全重量（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。

[0281] 本発明の製造方法で得られる液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、その構造及び所有する官能基の種類に応じて、特許文献25（特開2011-246705号公報）、特許文献26（特開2011-246706号公報）に記載された新規なオルガノポリシロキサン、又は特許文献27（特開2012-246445号公報）に記載された低臭性糖アルコール変性シリコーン、又は特許文献28（特開2012-246446号公報）に記載された新規液状オルガノポリシロキサン、又は特許文献29（特開2012-046508号公報）に記載された糖アルコール変性シリコーン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液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン組成物は、任意の化粧料原料成分との組み合わせ、外用剤、特に化粧料の剤形、種類及び処方例においても、特許文献25、特許文献26に記載された新規なオルガノポリシロキサン、又は、特許文献27に記載された低臭性糖アルコール変性シリコーン、又は特許文献28に記載された新規オルガノポリシロキサン、又は特許文献29に記載された糖アルコール変性シリコーンと同様に使用でき、各種化粧料等に配合することができる。

[0282] 本発明に係る外用剤組成物は、化粧品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。本発明の化粧品は、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。

[0283] 前記の皮膚用化粧品は、頭皮、顔面（口唇、眉毛、頬を含む）、手指、爪、全身のいずれの部位についても用いることができる。具体的には、クレンジングジェル、クレンジングクリーム、クレンジングフォーム、クレンジングミルク、クレンジングローション、洗顔クリーム、アイメイクアップリムーバー、洗顔フォーム、液体石鹸（ボディソープ）、ハンドソープ、ゲル状石鹸、固形石鹸、フェイシャルリンス、ボディリンス、シェービングクリーム、除光液、アクネ対策化粧品等の皮膚洗浄剤製品；肌用クリーム、頭皮用トリートメント、スキンミルク、ミルクローション、乳液、化粧水、保湿液、美容液、フェイシャルパック、ボディパウダー、エッセンス、シェービングローション、マッサージ料等のスキンケア製品；ファンデーション、リキッドファンデーション、油性ファンデーション、メイクアップベース、白粉、フェースパウダー、コンシーラー、Blemish Balm (BB) クリーム、Color Control (CC) クリーム、リップスティック、リップクリーム、練紅、リップグロス、アイシャドウ、アイライナー、アイクリーム、眉墨、まつげ化粧品、アイブローペンシル、アイブローブラッシュ、マスカラ、頬紅、頬化粧品（チークカラー、チークルージュ）、マニキュア、ペディキュア、ネイルカラー、ネイルラッカー、エナメルリムーバー、ネイルポリッシュ等のメイクアップ製品；デオドラント等の制汗剤；サンスクリーン剤、日焼け用薬剤（サンタン剤）等の紫外線防御製品が例示される。

[0284] 前記の頭髪用化粧品は、シャンプー、リンスインシャワー等の毛髪用洗浄剤

；ヘアオイル、ヘアワックス、髪用カール保持剤、セット剤、ヘアクリーム、ヘアスプレー、ヘアリキッド等の整髪料製品；染毛料、ヘアカースプレー、ヘアカラーリンス、ヘアカースティック等の毛髪用着色料製品；ヘアトニック、ヘアトリートメントエッセンス、ヘアパック等の養毛料製品；オイルリンス、クリームリンス、トリートメントリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント等のヘアリンス又はヘアコンディショニング製品が例示される。また、前記の浴用化粧品は、バスオイル、バスソルト、フォームバスが例示される。

[0285] 本発明に係る外用剤組成物、特に化粧料の形態は特に限定されるものではなく、液状、W/O（油中水型）乳液状、O/W（水中油型）乳液状、W/Oクリーム状、O/Wクリーム状、固体状（スティック状等）、油中ポリオール型エマルション状、ポリオール中油型エマルション状、W/O/WやO/W/Oなどの多層エマルション状、二層分離状（使用前振り混ぜタイプ）、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、ミスト状、顆粒状、フレーク状、碎石状等に好ましく適用が可能である。特に好ましい形態は、W/O乳液状、W/Oクリーム状、固体状、ペースト状、ゲル状、粉末状である。

[0286] 本発明に係る外用剤組成物、特に化粧料の容器についても特に限定されるものではなく、ジャー、ポンプ、チューブ、ボトル、圧力缶吐出容器、耐圧エアゾール容器、遮光容器、コンパクト容器、金皿、スティック容器、繰り出し容器、噴霧容器、混合液吐出口を備えた仕切り付き容器等の任意の容器に充填することができる。チューブは、通常のシリコーン系製剤では分離が起きやすい傾向があるが、本発明にかかる外用剤組成物、特に化粧料は安定性に優れるため、かかるチューブ容器に充填されても安定に保管することが可能であるというメリットがある。

[0287] 本発明の外用剤又は化粧料は、本発明の効果を妨げない範囲で通常の外用剤又は化粧料に使用される成分、水、粉体又は着色剤、ヒドロキシ酸、蠟、繊維、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。

[0288] 本発明に係る化粧料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。

[0289] （油剤）

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。

[0290] 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。

[0291] これらの油剤は、出願人らが上記特許文献28（特開2012-246446号公報）の段落0141～0150等の開示したものと共通である。

[0292] （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1nm～100μm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1nm～20μm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。

[0293] 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ることができる。

[0294] これらの具体例は、特許文献28の段落0219～0226等の開示された粉体又は着色剤と共通である。

[0295] 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ハイ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、ヒドロシリ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多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物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、当該多価アルコール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多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物を化粧料に配合する場合は、化粧料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。

[0296] 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 μm 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。

[0297] 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28の段落0223に開示されたものと共通であり、同段落0224～0225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。

[0298] 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。

[0299] これらの界面活性剤は、特許文献28の段落0237～0242等を開示されたものと共通である。本発明にかかる多価アルコール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ため、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安定性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液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、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（ポリエーテル変性シリコーン）、（ポリ）グリセリン誘導体変性シリコーン、糖誘導体変性シリコーン等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。

[0300] 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28の段落0227等を開示されたものと共通である。

[0301] 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28の段落0248等を開示されたものと共通である。

[0302] 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２８の段落０２６２～０２８７等を開示されたものと共通である。

[0303] 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２８の段落０２２８～０２３２等を開示されたものと共通である。

[0304] 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２８の段落０２４３～０２４７等を開示された有機系及び無機系の紫外線防御剤と共通であるが、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〔INC I：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〔INC I：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。

[0305] 本発明の化粧料又は外用剤において、前記多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物と紫外線防御成分を併用することにより、化粧料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料中に安定に分散

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。

[0306] 本発明の化粧品又は外用剤には、上記の各成分の他に、ヒドロキシ酸、蝋、繊維、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、水膨潤性粘土鉱物、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 사용할ことができる。これらの化粧品用任意成分は、特許文献28の段落0235, 0233, 0249～0260等を開示されたものと共通である。

[0307] 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27の段落0254～0263等を開示されたものと共通である。同様に、本発明に係る化粧品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27の段落0264～0315等を開示されたものと共通である。

産業上の利用可能性

[0308] 本発明の液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造方法は、安価且つ簡便であり、廃棄物が少なく、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多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、製造後の相分離や未反応原料の沈降等が起こるリスクが極めて小さい。特に、本発明の製造方法により得られる液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物は、温度履歴に対して安定であり長期保管後も安定で透明性の高い外観が維持されるため、不透明な外観に由来する不都合がなく、しかも、透明性を維持しながら液状油剤による希釈も可能であるため、取り扱い性にも優れている。したがって、本発明は、従来の多価アルコール変性シリコーンが有してきた根本的課題を解決したものである。

[0309] 従って、本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又

はその組成物は、医薬品等の外用剤又は化粧品のみならず、一般工業用途に幅広く使用することが可能であり、多価アルコール誘導体変性シリコンが本来有する界面活性能、乳化・分散効果、表面処理効果、吸着効果、コーティング効果、保湿・水分保持効果、柔軟化効果、摩擦低減効果、潤滑効果、浸透能、可溶化・相溶化能、保護効果、粘着効果、増粘乃至粘度調整効果、或いは、これら効果の持続性等を、上記各種用途で享受することができる。

[0310] 具体的には、本発明により得られる液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物は、外用剤、医薬品又は化粧品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

[0311] 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、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0312] なお、以下の製造例、比較例においては、「多価アルコール誘導体変性シリコン 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。

[0313] 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。

[0314] [製造例 1]

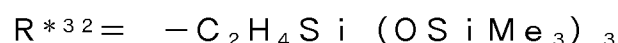
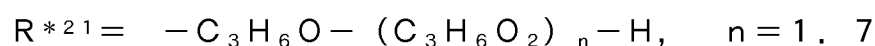
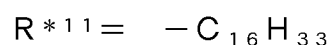
＜多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 1 の合成＞

反応器に平均組成式 $MD_{3.7}D^{H_{12.7}}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 31.5 g、平均組成式： $CH_2=CH-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ で表されるビニルトリストリメチルシロキシシラン 27.7 g、ヘキサデセン（ α オレフィン純度 91.7%） 67.1 g を仕込み、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 4.5 重量%）を 0.27 mL 添加し、60℃のオイルバスで加熱を行なった。20分後に反応液は発熱により最高温度の 68℃に到達した。

その後液温 40℃以下まで放冷し、前記のヘキサデセン 67.1 g 及び白金触媒 0.13 mL を追加し、40-70℃で2時間反応させた。反応液を 2 g 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）により反応が目標に達したことを確認した。

次いで、反応混合物にジグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の繰返し数の平均値 = 1.7） 55.9 g、IPA 336 g、ビタミン E 0.06 g を仕込み、40-45℃で前記白金触媒溶液 0.27 mL を添加し、40-60℃で2.5時間反応を行なった後、同様の方法により反応率が目標に達したことを確認した。

最後に、前記のヘキサデセン 67.1 g 及び白金触媒 0.40 mL を追加して 45-60℃で5時間反応を行い、同様の方法により確認したところ反応は完結しており、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R^{*11}}_{8.7}D^{R^{*21}}_3D^{R^{*32}}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンが生成していることが分かった。式中、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0315] 次いで、低沸分を 60-90℃減圧下で留去した後、硫酸水素ナトリウム-

水和物 0.090 g / イオン交換水 7.5 g からなる水溶液を添加して 70 – 75 °C で 20 分間の処理を行ない、更に、20 Torr まで減圧して発生した臭い成分と水とを留去した。この後、再度イオン交換水 7.5 g を添加して、同様に減圧して臭い成分と水とを留去する操作を 2 回繰り返し（最後の減圧操作では、-60 – 70 °C、10 Torr 以下で 1 時間維持）、復圧した。

別に、重曹 0.06 g をイオン交換水 3 g に溶解させたものを準備した。これを前記反応系に添加し、65 – 70 °C で 30 分間攪拌混合して中和を行なった後、再度減圧脱水操作を行うことにより、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R^{*1}1}_{8.7}D^{R^{*2}1}_3D^{R^{*3}2}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 1 を含む組成物 593 g を、淡褐色不透明粘性液体として得た。ここで、 R^{*1} 、 R^{*2} 及び R^{*3} は上述のとおりである。

[0316] [製造例 2]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 2 の合成＞

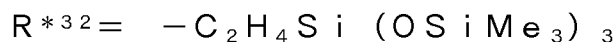
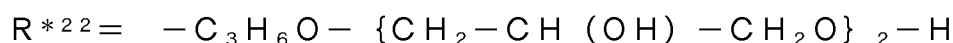
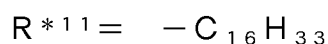
反応器に平均組成式 $MD_{3.7}D^{H12.7}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 313.8 g、平均組成式： $CH_2=CH-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ で表されるビニルトリメチルシロキシシラン 27.6 g、ヘキサデセン（ α オレフィン純度 91.7%） 66.8 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のヘキサメチルジシロキサン溶液（Pt 濃度 4.5 wt %）を 0.27 mL 添加し、60 °C のオイルバスで加熱を行なった。20 分後に反応液は発熱により最高温度の 74 °C に到達した。

その後液温 40 °C 以下まで放冷し、前記のヘキサデセン 66.7 g 及び白金触媒 0.13 mL を追加し、40 – 70 °C で 1.5 時間反応させた。反応液を 2 g 採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応が目標に達したことを確認した。

次いで、反応混合物に高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の繰り返し数 = 2） 58.3 g、IPA 336 g、ビタミン E

0.06 gを仕込み、40–45℃で前記白金触媒溶液0.27 mLを添加し、40–60℃で2.5時間反応を行なった後、同様の方法により反応率が目標に達したことを確認した。

最後に、前記のヘキサデセン66.9 g及び白金触媒0.40 mLを追加して45–60℃で5時間反応を行い、同様の方法により確認したところ反応は完結しており、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R*11}_{8.7}D^{R*22}_3D^{R*32}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコンが生成していることが分かった。式中、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0317] 次いで、製造例1と同様の条件で低沸分の除去、酸性物質による処理／減圧脱水・脱臭、中和／脱水の処理を行うことにより、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R*1}_{18.7}D^{R*22}_3D^{R*32}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 2を含む組成物595 gを、灰褐色不透明粘稠液体として得た。ここで、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は上述のとおりである。

[0318] [製造例3]

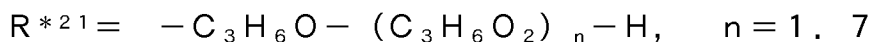
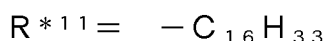
＜多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 3の合成＞

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401.1 g、平均組成式： $CH_2=CH-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ で表されるビニルトリメチルシロキシシラン 3.5 g、ヘキサデセン（ α オレフィン純度91.7%） 75.0 gを仕込み、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4.5 wt%）を0.40 mL添加した。30–75℃で1時間反応を行なった後、反応液を2 g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応が目標に達したことを確認した。

次いで、反応混合物にジグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の

繰り返し数の平均値＝1.7) 45.7 g、IPA 341 g、ビタミン E 0.07 g を仕込み、40–50℃で前記白金触媒溶液0.67 mLを添加し、40–60℃で2.5時間反応を行なった後、同様の方法により反応率が目標に達したことを確認した。

最後に、前記のヘキサデセン75.1 g及び白金触媒0.27 mLを追加して45–60℃で1.5時間反応を行い、同様の方法により確認したところ反応は完結しており、平均組成式： $MD_{43.4}D^{R*11}_{5.3}D^{R*21}_2D^{R*32}_{0.1}M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンが生成していることが分かった。式中、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0319] 次に、製造例1と同様の条件で低沸分の除去、酸性物質による処理／減圧脱水・脱臭、中和／脱水の処理を行うことにより、平均組成式： $MD_{43.4}D^{R*11}_{5.3}D^{R*21}_2D^{R*32}_{0.1}M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を含む組成物596 gを、淡褐色不透明粘性液体として得た。ここで、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は上述のとおりである。

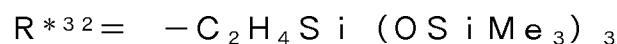
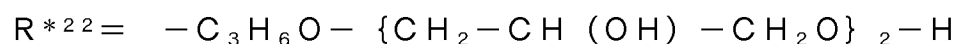
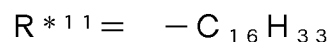
[0320] [製造例4]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4の合成＞

反応器に平均組成式 $MD_{43.4}D^{H7.4}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン399.7 g、平均組成式： $CH_2=CH-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ で表されるビニルトリメチルシロキシシラン 3.4 g、ヘキサデセン(αオレフィン純度91.7%) 74.7 gを仕込み、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4.5wt%)を0.40 mL添加した。40–60℃で1時間反応を行なった後、反応液を2 g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応が目標に達したことを確認した。

次いで、反応混合物に高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の繰り返し数＝2） 47.5 g、IPA 341 g、ビタミンE 0.06 gを仕込み、45－50℃で前記白金触媒溶液0.27 mLを添加し、45－60℃で1時間反応を行なった後、同様の方法により反応率が目標に達したことを確認した。

最後に、前記のヘキサデセン74.7 g及び白金触媒0.40 mLを追加して50－60℃で1時間反応を行い、同様の方法により確認したところ反応は完結しており、平均組成式： $MD_{43.4}DR^{*11}_{5.3}DR^{*22}_2DR^{*32}_{0.1}M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンが生成していることが分かった。式中、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0321] 次いで、製造例1と同様の条件で低沸分の除去、酸性物質による処理／減圧脱水・脱臭、中和／脱水の処理を行うことにより、平均組成式 $MD_{43.4}DR^{*11}_{5.3}DR^{*22}_2DR^{*32}_{0.1}M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4を含む組成物597 gを、灰褐色不透明粘稠液体として得た。ここで、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は上述のとおりである。

[0322] 更に、得られた組成物中の主成分（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4）と濁り原因となっている不純物グリセリン誘導体との質量比を概算した。製造例4では、高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテルのC＝C基のモル数は、それを反応させたいD^H基のモル数の1.10倍となるように処方された。従って、使用した47.5 gのうちヒドロシリル化により消費されたものは47.5 g / 1.10 = 43.2 g、余剰分が4.3 gと計算された。一方、2種類の疎水性変性剤（ビニルトリストリメチルシロキシラン及びヘキサデセン）もD^H基に対し若干過剰に仕込まれたが、これらは簡単のため無視する。そうすると、主成分たる変性シリコーンの質量は、原料メチルヒドロジェンポリシロキサンのモル数と各変性剤の分子量、付加モ

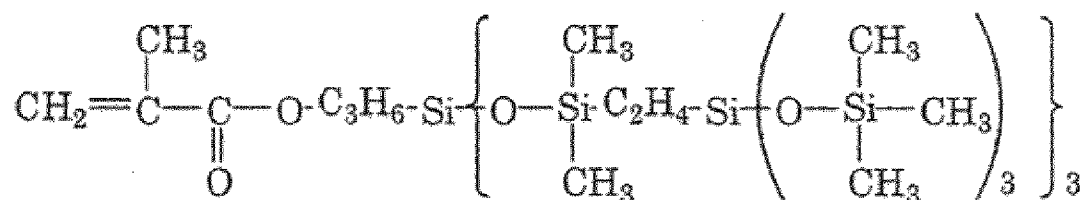
ル数より 582.1 g と計算された。以上から、主成分と濁り成分との存在比は 582.1 g : 4.3 g = 99.27 : 0.73 （濁り成分は主成分の 0.74 %）であり、この事例では僅か 1 % にも満たない親水性不純物が多価アルコール誘導体変性シリコン組成物に強い濁りをもたらしたということが分かる。

[0323] [製造例 5]

<多価アルコール誘導体変性シリコン No. 5 の合成>

反応器に平均組成式： $\text{MD}_{42.9}\text{DH}_{6.7}\text{M}$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 137.7 g、下記平均組成式：

[化57]

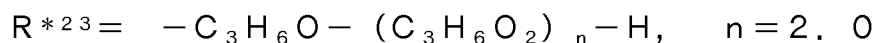
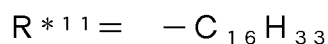


で表される 3-メタクリロキシプロピル（トリス（トリメチルシロキシ）シリルエチルジメチルシロキシ）シラン 14.9 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 80℃ まで加温した。白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のイソプロピルアルコール溶液（Pt 濃度 0.45 wt %） 0.12 ml を添加し、80-90℃ で 3 時間反応を行った。反応液を少量採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応率が目標に達したことを確認した。

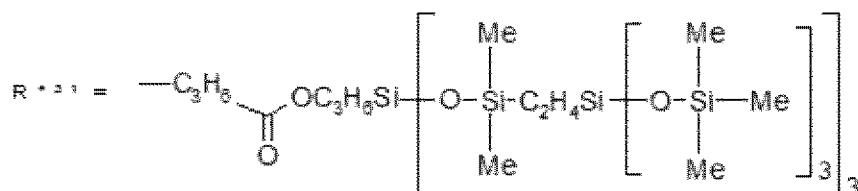
次いで、反応混合物にヘキサデセン（ α オレフィン純度 91.7 %） 38.4 g を添加し、85-105℃ で 1 時間反応を行った後、同様の方法で反応率が目標に達したことを確認した。

次いで、反応混合物にジグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の繰り返し数の平均値 = 2.0） 9.3 g とイソプロピルアルコール（IPA） 120 g を添加して、上記の白金触媒を 0.20 ml 投入した。70-85℃ で 1 時間反応を行った後にサンプリングを行い、反応率を計算した結

果、平均組成式： $\text{MD}_{4.2.9}\text{DR}^{*31}_{0.3}\text{DR}^{*23}_{0.8}\text{DR}^{*11}_{4.4}\text{DH}_{1.2}\text{M}$ で表される変性シリコン中間体が生成していることが分かった。ここで、 R^{*11} 及び R^{*23} 及び R^{*31} は下記のとおりである。



[化58]

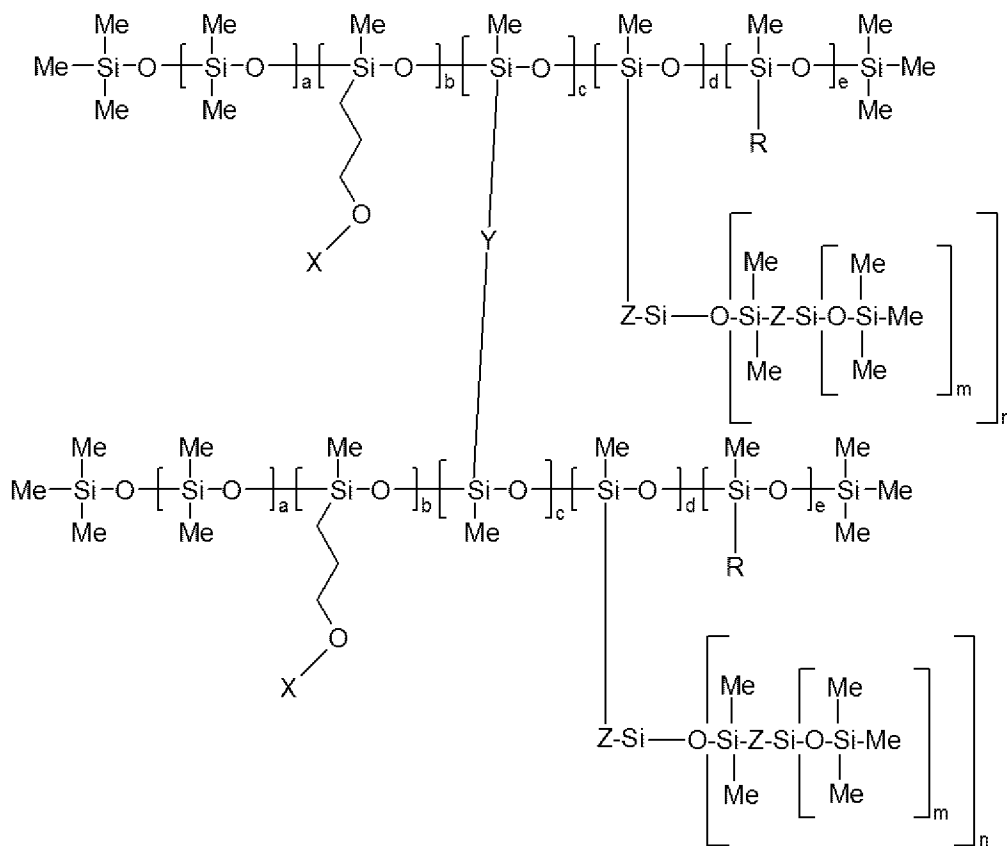


[0324] 反応液を50℃まで冷却し、ここに、1, 5-ヘキサジエン 2.1gを添加して50～75℃で4時間反応を行った。ここで、架橋時のVi/Hモル比は1.17であった。サンプリングを行い、反応率を計算したところ、反応はほぼ完結していた。引き続き、減圧下80～90℃で低沸分を溜去することによって、淡褐色～灰白色の粘稠液体190gを得た。

[0325] ここで得た淡褐色～灰白色の粘稠液体のうち66.5gを別の反応器に仕込み、カプリリルメチコン {東レ・ダウコーニング社製FZ-3196：平均組成式 $\text{MDR}^{*12}_1\text{M}$ 、2.9cst (25℃)} 66.5gと、硫酸水素ナトリウム一水和物 0.010g／イオン交換水 1.0gからなる水溶液とを添加して60～70℃で30分間の処理を行ない、更に、10Torr以下まで減圧して発生した臭い成分と水とを溜去した。この後、再度イオン交換水 1.0gを添加して、同様に減圧して臭い成分と水とを溜去する操作を2回繰り返す（最後の減圧操作では、-60～70℃、5Torr以下で45分間維持）ことにより、多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 5 {多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 5を主成分として含む組成物と、カプリリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物} 132gを白色の不透明液体として得た。ここで、上記シリコン組成物：希釈剤の重量（質量）比は1：1である。

[0326] 製造例 5 で得られた多価アルコール誘導体変性シリコーン（液状の多価アルコール誘導体変性架橋シリコーン）No. 5 の、平均的構造式（模式図）を以下に示す。

[化59]



（式中、Me = メチル基、 $[\]_n$ 中の $Z = -CH_2CH_2-$ 、 $[\]_n$ 外の $Z = -C_3H_6-COO-C_3H_6-$ 、 $R = -C_{16}H_{33}$ 、 $Y = -(CH_2)_6-$ 、 $a = 42.9$ 、 $b = 0.8$ 、 $c = 1.2$ 、 $d = 0.3$ 、 $e = 4.4$ 、 $m = 3$ 、 $n = 3$ である）、 $X = (C_3H_6O_2)_2H$

[0327] [製造例 6]

<多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 6 の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{330}D^{H_{80}}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 110.3 g、平均組成式 $CH_2=CH-Si(OSiMe_3)_3$ で表されるビニルトリストリメチルシロキシシラン 12.1 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 35℃ で白金-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0.4wt%）を0.25g添加した。発熱による温度上昇が収まったところで、ビニルトリストリメチルシロキシシラン（2回目）12.1gを添加して同様に反応させた。発熱による温度上昇が収まったところで、ビニルトリストリメチルシロキシシラン（3回目）12.1gを添加して同様に反応させた。反応液を2g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応率に問題がないことを確認した。

反応液にポリグリセリンモノアリルエーテル（グリセリン単位の繰り返し数の平均値=4.0）8.0g、天然ビタミンEを0.02g、IPAを60g添加し、上記と同じ白金触媒溶液を0.25g追加投入した。発熱による温度上昇が収まった後、65～80℃で2時間反応を行ない、同様の方法で反応率に問題ないことを確認した。

約65℃の反応液にヘキサデセン（ α オレフィン純度=91.7%）15.1gを添加した。発熱による温度上昇が収まったところで、ヘキサデセン（2回目）15.1gを添加して同様に反応させた。発熱による温度上昇が収まったところで、ヘキサデセン（3回目）15.2g及び白金触媒溶液0.25gを追加投入し、65～80℃で3時間反応を行なった。反応液を2g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ、反応は完結していた。

希釈剤のカプリリルメチコン（SS-3408）を200g添加して混合し溶解させた後、減圧下で加熱してIPA及び低沸分を溜去することにより、平均組成式 $MD_{330}DR^{*11}_{45}DR^{*32}_{30}DR^{*24}_5M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコンを含む組成物と、カプリリルメチコンとの50:50（wt比）混合物380gが得られた。この混合物は、室温では乳白色均一なガム状であった。

式中、 $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$

$R^{*32} = -C_2H_4Si(OSiMe_3)_3$

$R^{*24} = -C_3H_6O-(C_3H_6O_2)_n-H, \quad n=4.0$

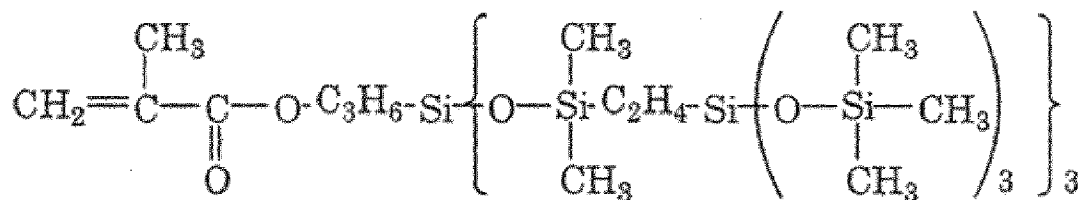
[0328] ここで得た乳白色均一なガム状物のうち200gを別の反応器に仕込み、IPA60g、硫酸水素ナトリウム一水和物0.21gを精製水20gに溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら70～80℃で1時間の酸処理を行った。その後、減圧下70℃でIPA及び低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した（酸処理1回目）。次いで、IPA60gと水20gを添加して同様に1時間の処理を行った後、IPA及び低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した（酸処理2回目）。再度同じ操作を繰り返す（酸処理3回目）、平均組成式 $MD_{3.30}DR^{*11}_{4.5}DR^{*32}_{3.0}DR^{*24}_5M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 6 {多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 6を主成分として含む組成物と、カプリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物} 194gを、乳白色均一なガム状流体として得た。ここで、上記シリコーン組成物：希釈剤の重量（質量）比は1：1である。式中、 R^{*11} 、 R^{*32} 、 R^{*24} は上記のとおりである。

[0329] [製造例7]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 7の合成＞

反応器に平均組成式 $MD_{4.5}DH_2M$ で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン124.1g、下記平均組成式：

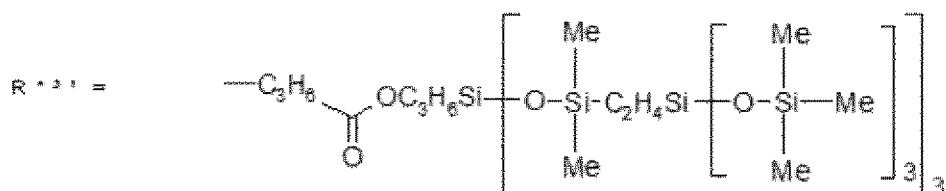
[化60]



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 60.2g、ポリグリセリンモノアリルエーテル15.9g、IPA193gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら30℃まで加温した。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4.5wt%）を0.117ml添加し、75～90℃で7時間反応を行なった。

反応液を2 g 採取しアルカリ分解ガス発生法により確認した結果、反応が完結していたことから、平均組成式： $MD_{4.5}DR^{*31}_1DR^{*24}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコンが生成していることが分かった。更に反応液を減圧下で加熱して低沸分を溜去することによって、乳白色均一な粘稠液体195 gを得た。式中、 R^{*31} 及び R^{*24} は下記のとおりである。

[化61]



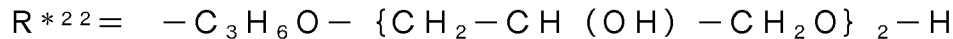
[0330] 次いで、ここで得た乳白色均一な粘稠液体のうち160 gを別の反応器に仕込み、硫酸水素ナトリウム一水和物0.024 gを精製水2.4 gに溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら70～80℃で30分間の酸処理を行った。その後、減圧下70℃で低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した（酸処理1回目）。次いで、水2.4 gを添加して同様に30分間の処理を行った後、低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した（酸処理2回目）。再度同じ操作を繰り返し（酸処理3回目）、平均組成式： $MD_{4.5}DR^{*31}_1DR^{*24}_1M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 7を含む組成物156 gを、乳白色粘稠液体として得た。ここで、 R^{*31} 及び R^{*24} は上述のとおりである。

[0331] [製造例8]

<多価アルコール誘導体変性シリコンNo. 8の合成>

反応器に平均組成式： $MD_{4.4.7}D^{H_2}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 879.5 g、高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテル 131.0 g、天然ビタミンE 0.10 g、IPA 703 gを仕込み、加熱した。常法に従って、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4.5%）を加え60～85

℃で反応を行った。反応液を採取してアルカリ分解ガス発生法により確認したところ、反応がほぼ完結していたことから、平均組成式： $MD_{4.7}D^{R*22}_2M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンが生成していることが分かった。更に反応液を減圧下で加熱して低沸分を溜去することによって、濃褐色液体を得た。式中、 R^{*22} は下記のとおりである。



[0332] 次いで、低沸分を50～95℃減圧下で溜去した後、硫酸水素ナトリウム水和物 0.15g / イオン交換水 15g からなる水溶液を添加して65～85℃で25分間の処理を行ない、更に、10 Torr 以下まで減圧して発生した臭い成分と水とを溜去した。この後、再度イオン交換水 15g を添加して、概ね同様の条件で処理と減圧とにより臭い成分と水とを溜去する操作を2回繰り返し（最後の減圧操作では1時間維持）、平均組成式： $MD_{4.7}D^{R*22}_2M$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 8 を含む組成物 1000g を土灰褐色の不透明粘性液体として得た。ここで、 R^{*22} は上述のとおりである。

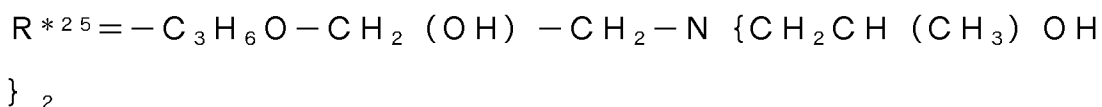
[0333] 更に、得られた組成物中の主成分（多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 8）と濁り原因となっている不純物グリセリン誘導体との質量比を概算した。製造例8では、131.0gのC=C基のモル数は、それを反応させたいD^H基のモル数の1.30倍となるように処方された。従って、使用した131.0gのうちヒドロシリル化により消費されたものは131.0g / 1.30 = 100.8g、余剰分が30.2gと計算された。そうすると、主成分たる変性シリコーンの質量は、原料メチルヒドロジェンポリシロキサン⁽¹⁾のモル数と変性剤の分子量、付加モル数より980.3gと計算された。以上から、主成分と濁り成分との存在比は980.3g : 30.2g = 97.0 : 3.0（不純物は主成分の3.1%相当）であり、本事例においては3%を超える余剰の親水性不純物が多価アルコール誘導体変性シリコーン組成物中に残存しており、強烈な濁りをもたらしていることが分かる。

[0334] [製造例9]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 9の合成＞

反応器に平均組成式 $\text{HMD}_{1.87}\text{M}^{\text{H}}$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン951.4g、アリルグリシジルエーテル19.8gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら65℃まで加温した。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4.5wt%）を0.07ml添加し、65-85℃で3時間反応を行なった。反応液を2g採取しアルカリ分解ガス発生法により確認した結果、反応が完結していたことから、分子鎖両末端にエポキシ基（グリシジルオキシプロピル基）を有する変性シリコーンが生成していることが分かった。更に反応液を減圧下で加熱して160℃として残余のアリルグリシジルエーテルを溜去することによって、淡黄色透明均一液体を得た。

[0335] 次いで、反応器の内容物を100℃以下まで放冷したのち、85重量%のジイソプロパノールアミン（DIPA）水溶液33.9gを添加し、100-110℃、10 Torr以下の減圧下にて脱水しながら反応を4.5時間にわたって実施した。これにより、平均組成式： $\text{R}^{*25}\text{MD}_{1.87}\text{M}^{\text{R}^{*25}}$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 9を含む組成物991gを、微黄色液体（透明部分が大半であるが少量の白濁ヘイズ部分も含有）として得た。ここで、 R^{*25} は下記のとおりである。



[0336] 製造例9では、中間体であるエポキシ基を有する変性シリコーンのエポキシ基に対して1.5倍モルのジイソプロパノールアミン（DIPA）が処方された。ここから逆算すると、主成分の多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 9と余剰DIPAとの存在比は99.0:1.0と見積もることができる。

[0337] [比較例1]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 1を含む比較用組成物RE-1＞

製造例 1 で得られた、淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 1 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0338] [比較例 1 - 2]

<多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 1 を含む比較用組成物 R E - 1 (- 2) >

反応器に製造例 1 で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 1 を主成分として含む組成物）200 g を仕込み、これに対してトレハロース二水和物（結晶状粉末、白色）6.0 g を精製水 12.0 g に溶解させた水溶液 18.0 g を添加し、50℃で50分間攪拌混合を行なった。次いで、系内を10 Torr 以下まで減圧して40分間の脱水を行ったところ、系内の水滴が消失した。攪拌しながら40℃まで放冷したのち、復圧した。反応器の内容物は強い白濁を有する不透明液状であった。

加圧濾過器の目皿に、直径110 mm（当該加圧濾過器の内径よりやや大きい）のADVANTEC N o. 424 濾紙（保留粒子径4 μm）の縁を均等に折り、緊密に敷き詰めた後、本濾過器を台座にセットした。この時、濾過器は垂直に立っており、目皿の位置より下部の口径の狭くなった濾液出口部の下には受け器を設置した。

前記白濁分散液100 g をカップに取り、これに中間粒度30.6 μm の珪藻土粉末10 g を加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした前記濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧をかけることにより、主として中間粒度30.6 μm の珪藻土粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記白濁分散液の残部と濾層形成時に回収した濾液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧をかけたところ、強い白濁を有する不透明液体177 g が得られた。これは、処理前（即ち、比較例 1 の試料）と比べて外観の濁りが更に増大していた。これを、比較用組成物 R E

－ 1（－ 2）の試料として用いた。

[0339] [比較例 2]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 2 を含む比較用組成物 R E－2 の調製＞

製造例 2 で得られた、灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 2 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0340] [比較例 3]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 3 を含む比較用組成物 R E－3 の調製＞

製造例 3 で得られた、淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 3 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0341] [比較例 4]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 4 を含む比較用組成物 R E－4 の調製＞

製造例 4 で得られた、灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 4 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0342] [比較例 5]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 5 を含む比較用組成物 R E－5 の調製＞

製造例 5 で得られた、白色の不透明液体 {多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 5 を主成分として含む組成物と、カプリリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物} を、そのまま試料として用いた。

[0343] [比較例 6]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 6 を含む比較用組成物 R E－6 の調製＞

製造例 6 で得られた、乳白色均一なガム状流体 {多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 6 を主成分として含む組成物と、カプリリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物} を、そのまま試料として用いた。

[0344] [比較例 7]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 7 を含む比較用組成物 R E - 7 の調製＞

製造例 7 で得られた乳白色粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 7 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0345] [比較例 8]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 8 を含む比較用組成物 R E - 8 の調製＞

製造例 8 で得られた、土灰褐色の不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 8 を主成分として含む組成物）を、そのまま試料として用いた。

[0346] [比較例 8 - 2]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 8 を含む比較用組成物 R E - 8（- 2）の調製＞

タンク付きステンレスホルダー A D V A N T E C K S T - 9 0 に、直径 9 0 m m のガラス繊維濾紙 G C - 9 0（保留粒子径 0. 5 μ m）をセットし、漏れの起こらないようタンク部とベースプレート（O - リング、濾紙、サポートスクリーンを置く部分）とを専用のボルト、ワッシャー、ナットにより締め付けて固定した。これにより、濾紙の縁部全体が上下から締め付けられ、漏れを防ぐ構造となる。

タンク上部の開口部より、製造例 8 で得られた土灰褐色の不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o. 8 を主成分として含む組成物）1 5 0 g を投入したのち、開口部をタンクキャップで閉じ、窒素圧 0. 4 M P a をかけて濾過を行った。この結果、灰土褐色の不透明粘稠液体 1 4 4 g が得られたが、濾過前と比べ外観の濁りは全く低減されていなかった。これ

を、比較用組成物 R E - 8 (- 2) の試料として用いた。

なお、濾過終了後にタンク付きステンレスホルダーを分解し、ベースプレート部の漏れの有無を確認したところ、漏れは全く無く、濾液の全量が濾紙中央部のみを通過したことが分かった。

[0347] [比較例 9]

＜多価アルコール誘導体変性シリコーン N o . 9 を含む比較用組成物 R E - 9 の調製＞

製造例 9 で得られた、透明部分が大半であるが少量の白濁ヘイズ部分も含有する微黄色液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o . 9 を主成分として含む組成物）を振り混ぜて均質化し、そのまま試料として用いた。

[0348] [実施例 1]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン N o . 1 の調製＞

反応器に製造例 1 で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン N o . 1 を主成分として含む組成物）150 g、トルエン 151 g、トレハロース二水和物（結晶状粉末、白色）4.5 g を仕込み、50 - 60℃で40分間攪拌混合を行なうことにより淡褐色～白濁分散液を得た。これを室温まで放冷した。

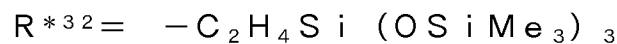
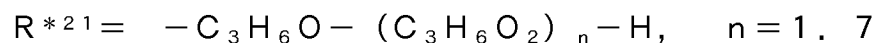
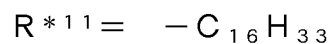
加圧濾過器の目皿に、直径 110 mm（当該加圧濾過器の内径よりやや大きい）の A D V A N T E C N o . 424 濾紙（保留粒子径 4 μm）の縁を均等に折り、緊密に敷き詰めた後、本濾過器を台座にセットした。この時、濾過器は垂直に立っており、目皿の位置より下部の口径の狭くなった濾液出口部の下には受け器を設置した。

前記白濁分散液 100 g をカップに取り、これに中間粒度 30.6 μm の珪藻土粉末 10 g を加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした前記濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧 0.02 MPa をかけることにより、主として中間粒度 30.6 μm の珪藻土粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記淡褐色～白濁分散液の残部と濾層形成時に回収した濾液とを再

度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧をかけたところ、驚いたことに濾液の全量が淡黄色半透明の均一液体であり、その重量は228gであった。

この濾液を清浄なフラスコに仕込み、窒素ガス流通下トルエンを80～100℃減圧下に留去することにより、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R*11}_{8.7}D^{R*21}_3D^{R*32}_1M$ で表される液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 1を淡黄褐色半透明粘性液体として得た。（収量132g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



このものは、実施例1に示す処理を行う前の外観と比べると遥かに透明性が改善されていたが、以下の他の実施例で得られた試料と比べると、未だヘイズが大きいことが分かった。

[0349] [実施例1-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 1の調製＞

反応器に製造例1で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 1を主成分として含む組成物）150g、*n*-ヘプタン 156g、グアニン（微黄白色粉末）4.5gを仕込み攪拌混合したところ、白黄色濁り液状となった。45～60℃に加温して110分間攪拌混合を行なったのち、攪拌下に室温まで放冷した。

前記実施例1の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットした。

前述の処理で得られた濁り液100gをカップに取り、これに中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末5gを加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.1～0.2MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記濁り液の残部（微黄白色粉末も含む）と濾層形成時に回収した濾液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.2～0.3 MPaをかけたところ、驚いたことに濾液の全量が微黄色かなり透明な液体であった。

この濾液を清浄なフラスコに仕込み、窒素ガス流通下n-ヘプタンを68～100℃減圧下に留去することにより、平均組成式： $\text{MD}_{3.7}\text{D}^{\text{R}*11}_{8.7}\text{D}^{\text{R}*21}_3\text{D}^{\text{R}*32}_1\text{M}$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 1を微黄色半透明均一な粘性液体として得た。（収量140 g）式中、 $\text{R}^{\text{R}*11}$ 、 $\text{R}^{\text{R}*21}$ 及び $\text{R}^{\text{R}*32}$ は前記したとおりである。

[0350] [実施例2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 2の調製＞

反応器に製造例2で得られた灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 2を主成分として含む組成物）150 g、トルエン152 g、トレハロース二水和物（結晶状粉末、白色）4.5 gを仕込み50～60℃に加温して55分間攪拌混合したところ、淡褐色濁り液中に白色結晶塊が転がるように回っている状況となっているのに気が付いた。{驚いたことに、固体粒子のサイズは日本スタイルのパン粉（Japanese style bread crumbs）並みまで成長していた} 攪拌しながら40℃以下まで放冷したのち、停止した。翌日見たところ、半透明な上澄み液と結晶状沈殿物とに分離していた。

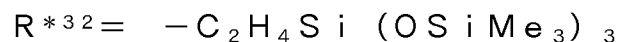
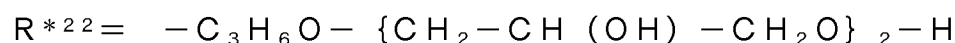
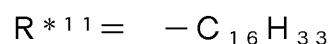
前記実施例1の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットした。

前述の処理で得られた上澄み液100 gをカップに取り、これに中間粒度10.9 μmの珪藻土微粉末5 gを加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.2 MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9 μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記上澄み液の残部と結晶状沈殿物、及び濾層形成時に回収した濾

液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧 0.2 MPa をかけたところ、驚いたことに濾液の全量が淡褐色透明均一液体であり、その重量は 267 g であった。

この濾液を清浄なフラスコに仕込み窒素ガス流通下にトルエンを 80～100℃減圧下に留去することにより、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R*11}_{8.7}D^{R*22}_3D^{R*32}_1M$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 2 を淡黄褐色の半透明～かなり透明な均一粘稠液体として得た。（収量 138 g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0351] [実施例 2-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 2 の調製＞

反応器に製造例 2 で得られた灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 2 を主成分として含む組成物）150 g、*n*-ヘプタン 151 g、没食子酸一水和物（結晶状微粉末、白黄色）4.5 g を仕込み 50～60℃ に加温して 40 分間攪拌混合した後、室温まで放冷した。

前記実施例 2 の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし、同様の手法により主として中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 5 g からなる濾層を形成、及び前記処理で得られた濁液状混合物をこの濾層に通すことにより、半透明均一な濾液 269 g を得た。

次いで、前記実施例 2 と同様の手法でこの濾液から *n*-ヘプタンを留去し、再度形成した中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 5 g よりなる濾層に通すことによって、平均組成式： $MD_{3.7}D^{R*11}_{8.7}D^{R*22}_3D^{R*32}_1M$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 2 を淡黄褐色透明均一な粘稠液体として得た。（収量 115 g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は前記のとおりである。

[0352] [実施例 3]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3の調製＞

反応器に製造例3で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を主成分として含む組成物）150g、トルエン150g、グリシン（白色粉末状結晶）4.5gを仕込み、45～65℃に加温して50分間攪拌混合した後、室温まで放冷した。

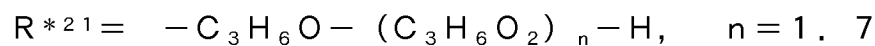
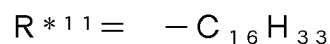
前記実施例1の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットした。

前述の処理で得られた濁り液100gをカップに取り、これに中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末3gを加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.06MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記濁り液の残部（白色粉末も含む）と濾層形成時に回収した濾液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.06MPaをかけたところ、驚いたことに、得られた濾液の全量が微～淡黄色透明均一液体であった。

この濾液を清浄なフラスコに仕込み、窒素ガス流通下トルエンを80～100℃減圧下に留去することにより、平均組成式： $MD_{4.3.4}D^{R*11}_{5.3}D^{R*21}_2D^{R*32}_{0.1}M$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を淡黄色ほぼ透明均一な粘性液体として得た。（収量140g）

式中、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は下記のとおりである。



[0353] [実施例3-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3の調製＞

反応器に製造例3で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を主成分として含む組成物）150g、トルエン

150 g、無水硫酸ナトリウム（白色粉末状結晶）4.5 gを仕込み、45－60℃に加温して40分間攪拌混合したところ、灰白褐色濁り液状となった。攪拌を止めて室温まで放冷した。

前記実施例3の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし、同様の手法により主として中間粒度10.9 μmの珪藻土微粉末3 gからなる濾層を形成、及び前記処理で得られた濁液状混合物をこの濾層に通すことにより、淡黄色透明均一な濾液を得た。

次いで、前記実施例3と同様の手法でこの濾液からトルエンを留去することにより、平均組成式： $MD_{43.4}DR^{*11}_{5.3}DR^{*21}_2DR^{*32}_{0.1}M$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を淡黄色ほぼ透明均一な粘性液体として得た。（収量141 g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*21} 及び R^{*32} は前記のとおりである。

[0354] [実施例3－3]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3の調製＞

反応器に製造例3で得られた淡褐色不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3を主成分として含む組成物）134 g、トルエン134 g、中間粒度10.9 μmの珪藻土微粉末4 gを仕込み、45－60℃に加温して40分間攪拌混合したのち、室温まで放冷した。

前記実施例1の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットした。

前述の処理で得られた濁り液全量を、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.02 MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9 μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。次いで、濾層形成時に回収した濾液を再度前記濾層上に注ぎ、同様にして通過させたところ、驚いたことに、得られた濾液の全量が微黄色ほぼ透明均一液体であった。

次いで、前記実施例3と同様の手法でこの濾液からトルエンを留去することにより、平均組成式： $MD_{43.4}DR^{*11}_{5.3}DR^{*21}_2DR^{*32}_{0.1}M$ で表される

、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 3を微黄色かなり透明均一な粘性液体として得た。（収量123g） 式中、R*¹¹、R*²¹及びR*³²は前記のとおりである。

[0355] [実施例4]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 4の調製＞

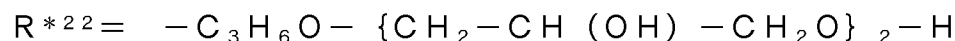
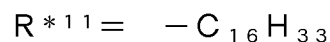
反応器に製造例4で得られた灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 4を主成分として含む組成物）150g、トルエン149g、ポリビニルアルコール（重合度1500、白色粉粒状）4.5gを仕込み、45～60℃に加温して55分間攪拌混合したのち、室温まで放冷した。

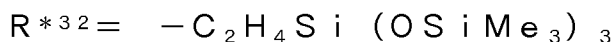
前記実施例1の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットした。

前述の処理で得られた濁り液100gをカップに取り、これに中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末5.5gを加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリーとした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.03～0.1MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記濁り液の残部（白色沈殿も含む）と濾層形成時に回収した濾液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.03～0.1MPaをかけたところ、驚いたことに、得られた濾液の全量が淡褐色透明均一液体であった。

この濾液を清浄なフラスコに仕込み、窒素ガス流通下トルエンを80～100℃減圧下に留去することにより、平均組成式： $\text{MD}_{43.4}\text{DR}^{*11}_{5.3}\text{DR}^{*22}_2\text{DR}^{*32}_{0.1}\text{M}$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 4を微黄色ほぼ透明～半透明の均一粘稠液体として得た。（収量140g） 式中、R*¹¹、R*²²及びR*³²は下記のとおりである。





[0356] [実施例 4-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 4 の調製＞

反応器に製造例 4 で得られた灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 4 を主成分として含む組成物）150 g、トルエン 165 g、マロン酸（白色粉粒状）4.5 g を仕込み、50-70℃に加熱して1時間攪拌混合したのち、室温まで放冷した。

前記実施例 4 の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし、同様の手法により主として中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 5.3 g からなる濾層を形成、及び前記処理で得られた濁液状混合物をこの濾層に通すことにより、微黄色透明均一な濾液を得た。

次いで、前記実施例 4 と同様の手法でこの濾液からトルエンを留去することにより、平均組成式： $MD_{43.4}D^{R^{*11}}_{5.3}D^{R^{*22}}_2D^{R^{*32}}_{0.1}M$ で表される、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 4 を淡黄色ほぼ透明均一な粘稠液体として得た。（収量 142 g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*22} 及び R^{*32} は前記のとおりである。

[0357] [実施例 4-3]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 4 の調製＞

反応器に製造例 4 で得られた灰褐色不透明粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 4 を主成分として含む組成物）150 g、トルエン 150 g、クエン酸 3Na 二水和物（無色粒状結晶）4.5 g を仕込み、50-65℃に加熱して40分間攪拌混合したのち、室温まで放冷した。

前記実施例 4 の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし、同様の手法により主として中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 5 g からなる濾層を形成、及び前記処理で得られた濁液状混合物をこの濾層に通すことにより、淡褐色透明均一な濾液を得た。

次いで、前記実施例 4 と同様の手法でこの濾液からトルエンを留去することにより、平均組成式： $MD_{43.4}D^{R^{*11}}_{5.3}D^{R^{*22}}_2D^{R^{*32}}_{0.1}M$ で表される

、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 4を淡黄色ほぼ透明均一な粘稠液体として得た。（収量140g） 式中、R*¹¹、R*²²及びR*³²は前記のとおりである。

この後、乾燥した珪藻土の濾層上を観察したところ、使用前にはおよそ0.5mm四方の結晶状であったクエン酸3Naが凝集して直径数mm程度の大きな塊状となり残っているのが分かった。このことから、濁り原因物質である親水性不純物（この場合は主としてジグリセリン）が、クエン酸3Naと一体化して分離されたものと思われる。

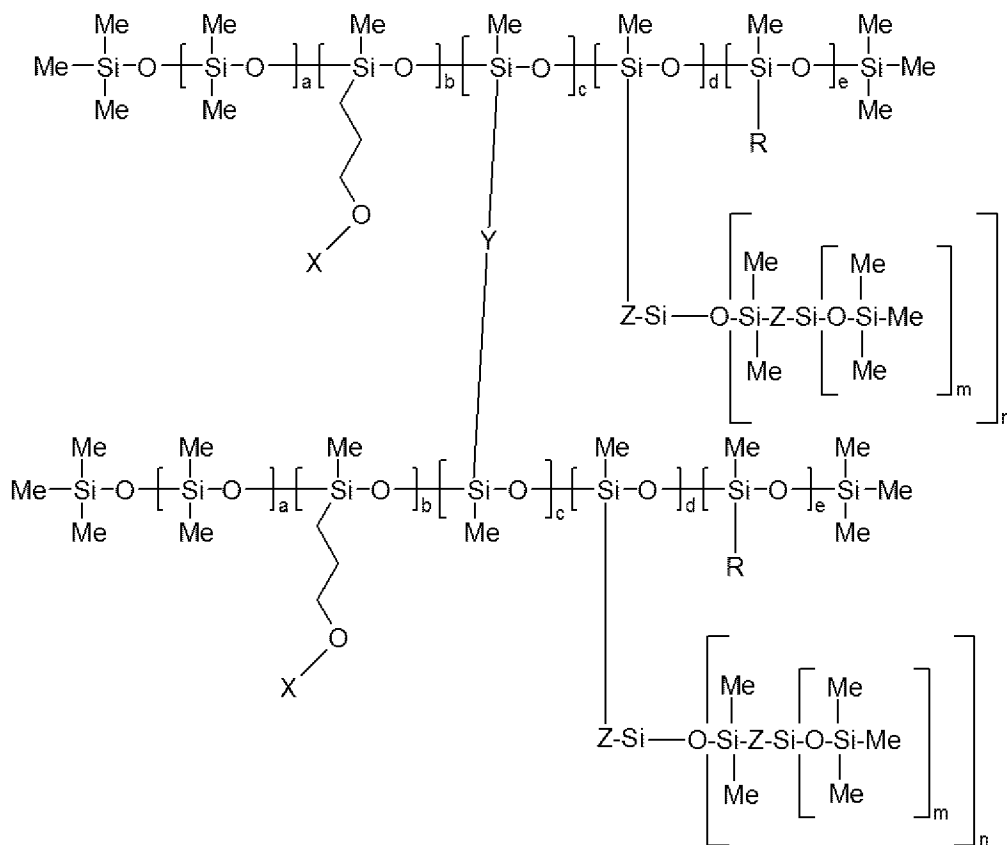
[0358] [実施例5]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 5を含む組成物の調製＞

製造例5で得られた白色の不透明液体〔多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 5を主成分として含む組成物と、カプリリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物〕を126g、中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末1.23gをカップに仕込み、スパチュラでよくかき混ぜてスラリー状とした。

前記実施例1の場合と同様に（但し、ここでは加圧ろ過器と濾紙の内径あるいは直径が95mmの小型タイプに変更し）、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットしたのち、前述のスラリー全量を加圧濾過器にセットした濾紙上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧0.3MPaをかけることにより、主として中間粒度10.9μmの珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。次いで、濾層形成時に回収した濾液を再度前記濾層上に注ぎ、同様にして通過させることにより、「以下の平均的構造式（模式図）に示される液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 5と、カプリリルメチコン（希釈剤）とからなる組成物」〔上記シリコーンN o. 5：希釈剤の重量（質量）比は1：1〕を、かなり透明～半透明な均一液体として得た。（収量112g）

[化62]



(式中、Me = メチル基、 $[\]_n$ 中の $Z = -CH_2CH_2-$ 、 $[\]_n$ 外の $Z = -C_3H_6-COO-C_3H_6-$ 、 $R = -C_{16}H_{33}$ 、 $Y = -(CH_2)_6-$ 、 $a = 4.2, 9$ 、 $b = 1.1$ 、 $c = 1.3$ 、 $d = 0.3$ 、 $e = 4.0$ 、 $m = 3$ 、 $n = 3$ である)、 $X = (C_3H_6O_2)_2H$

[0359] [実施例 6]

<液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 6 を含む組成物の調製>

反応器に製造例 6 で得られた乳白色均一なガム状流体 {多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 6 を主成分として含む組成物と、カプリルメチコン (希釈剤) とからなる組成物} 130 g、トルエン 142 g、カルボキシビニルポリマー (別名: カルボマー、白色微粉末) 2.0 g を仕込み、65-80℃ に加温して 40 分間攪拌混合したのち、室温まで放冷した。前記実施例 5 の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし

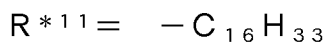
た。

前述の処理で得られた濁り液 100 g をカップに取り、これに中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 3 g を加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。このスラリーを、加圧濾過器にセットした濾紙上に注いだ後、濾過器に蓋をして上部より窒素圧 0.1 ~ 0.2 MPa をかけることにより、主として中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末からなる濾層を形成した。

次いで、前記濁り液の残部（白色沈殿も含む）と濾層形成時に回収した濾液とを再度前記濾層上に注ぎ、濾過器に蓋をして上部より窒素圧 0.05 ~ 0.1 MPa をかけたところ、驚いたことに、得られた濾液は全量が微黄色ほぼ透明均一液体であり、その重量は 248 g であった。

次いで、前記実施例 1 と同様の手法でこの濾液からトルエンを留去することにより、平均組成式 $\text{MD}_{330}\text{DR}^{*11}_{45}\text{DR}^{*32}_{30}\text{DR}^{*24}_5\text{M}$ で表される液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 6 とカプリリルメチコンとからなる組成物を、白黄色半透明均一の非常に粘稠な液体として得た。

（収量 123 g） 式中、 R^{*11} 、 R^{*32} 及び R^{*24} は下記のとおりである。



[0360] [実施例 7]

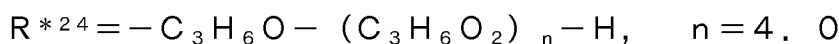
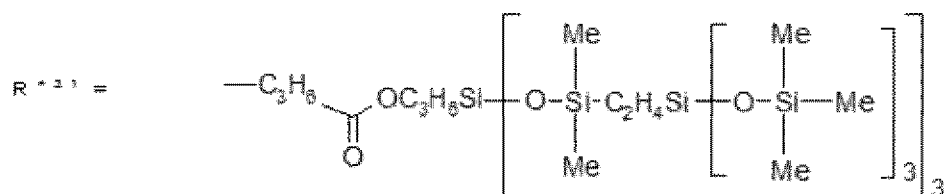
<液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 7 を含む組成物の調製>

反応器に製造例 7 で得られた乳白色粘稠液体（多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 7 を主成分として含む組成物） 150 g、トルエン 120 g、ポリビニルアルコール（PVA：重合度 1500、白色粉粒状）4.5 g を仕込み、70 ~ 80 °C に加温して 40 分間攪拌混合したのち室温まで放冷した。

前記実施例 6 の場合と同様に、加圧濾過器、目皿、濾紙、受け器をセットし、同様の手法により主として中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 3 g から

なる濾層を形成、及び前記処理で得られた濁液状混合物をこの濾層に通すことにより、淡黄色半透明均一な濾液を得た。従って、このものは、平均組成式： $MD_{4.5}D^{R^{*31}}_1D^{R^{*24}}_1M$ で表される液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 7とトルエン（希釈剤）とからなる組成物と考えられ、上記変性シリコーンN o. 7：希釈剤の重量（質量）比は5：4であり、前記式中、 R^{*31} 及び R^{*24} は下記のとおりである。

[化63]



[0361] [実施例8]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 8の調製＞

反応器に製造例8で得られた土灰褐色の不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 8を主成分として含む組成物）を180g、カルボキシビニルポリマー（別名：カルボマー、白色微粉末）5.4gを仕込み、60～85℃に加温して1時間攪拌混合した。その後、攪拌下に35℃まで放冷し、乳濁粘性液状物を得た。

タンク付きステンレスホルダーADVANTEC KST-90に、直径90mmのガラス繊維濾紙GC-90（保留粒子径0.5μm）をセットし、漏れの起こらないようタンク部とベースプレート（Oリング、濾紙、サポートスクリーンを置く部分）とを専用のボルト、ワッシャー、ナットにより締め付けて固定した。これにより、濾紙の縁部全体が上下から締め付けられ、漏れを防ぐ構造となる。

タンク上部の開口部より、前述の処理で得られた濁り液を投入したのち、開口部をタンクキャップで閉じ、窒素圧0.4MPaをかけて濾過を行なった。比較例8-2のケースとは異なり褐色ほぼ透明な濾液が得られたが、およ

そ5 g 出たところで目詰まりが生じ、濾液の落下が止まっていた。この現象は、濁り成分である液状の親水性不純物が、本発明における親水性不純物を捕捉可能な固体粒子（ここではカルボマー粉体）に取り込まれ固体化された結果、これらがフィルター上に密に堆積して目詰まりを起こしたと理解できる。そして、分離された主成分の液は、当初の濁りが大幅に低減されほぼ透明な外観であった。したがって、本発明の動作原理が証明されたと考えられる。これに対して比較例8-2は、本発明における親水性不純物を捕捉可能な固体粒子による処理を行っていない点を除き、実施例8と全く同じ条件で濾過を行なったものであるが、濾過の前後で濁りは全く低減できていなかった。このことは、濁り成分がフィルターの細孔（0.5 μ m未満）を全く目詰まり無く通過したことを意味し、組成物中の濁り成分が液として存在していることを示している。

[0362] [実施例8-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 8の調製＞

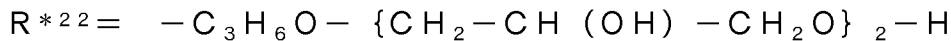
反応器に製造例8で得られた土灰褐色の不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 8を主成分として含む組成物）を180 g、カルボキシビニルポリマー（別名：カルボマー、白色微粉末）5.4 gを仕込み、60-85℃に加温して1時間攪拌混合した。その後、攪拌下に35℃まで放冷し、乳濁粘性液状物を得た。

前記実施例8の場合と同様に、タンク付きステンレスホルダーADVANTECK ST-90に、直径90 mmのガラス繊維濾紙GC-90（保留粒子径0.5 μ m）をセットし、漏れの起こらないようタンク部とベースプレート（Oリング、濾紙、サポートスクリーンを置く部分）とを専用のボルト、ワッシャー、ナットにより締め付けて固定した。

前記処理で得られた乳濁粘性液状物に、濾過時の目詰まりを抑制する目的で中間粒度46.5 μ mの珪藻土粉末5 gを加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。

タンク上部の開口部より前記スラリーを投入したのち、開口部をタンクキャ

ップで閉じ、窒素圧 0.4 MPa をかけて濾過を行った。この結果、平均組成式： $\text{MD}_{4.4,7}\text{DR}^{*22}_2\text{M}$ で表される液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン No. 8 を、濃褐色ほぼ透明均一粘性液体として得た。（収量 149 g）ここで、前記式中、 R^{*22} は下記のとおりである。



[0363] [実施例 8-3]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン No. 8 の調製＞

反応器に製造例 8 で得られた土灰褐色の不透明粘性液体（多価アルコール誘導体変性シリコン No. 8 を主成分として含む組成物）を 157 g、コーンスターチ（白色微粉末）3.8 g、カルボキシビニルポリマー（別名：カルボマー、白色微粉末）0.9 g を仕込み、60-85℃ に加温して 1 時間攪拌混合した。その後、攪拌下に 35℃ まで放冷し、乳濁粘性液状物を得た。濾過時の目詰まりを防止する目的で、これに中間粒度 46.5 μm の珪藻土粉末 5 g を加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。

前記実施例 8 と同様にして、タンク付きステンレスホルダーに直径 90 mm のガラス繊維濾紙 GC-90（保留粒子径 0.5 μm）をセットし、タンク部とベースプレートとを締め付けて固定した。タンク上部の開口部より前記スラリーを投入したのち、開口部をタンクキャップで閉じ、窒素圧 0.4 MPa をかけて濾過を行った。この結果、濃褐色でやや半透明感ある粘性液体 139 g が得られた。

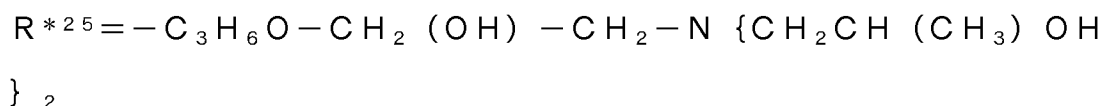
[0364] [実施例 9]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン No. 9 の調製＞

反応器に製造例 9 で得られた微黄色液体（多価アルコール誘導体変性シリコン No. 9 を主成分として含む組成物）を 180 g、アルギン酸（白黄色微粉末）5.4 g を仕込み、60-80℃ に加温して 50 分間攪拌混合した。その後、50℃ 以下まで攪拌下に放冷し、停止して室温に戻したところ黄白色の沈殿物と白黄色ヘイズ上澄み液とに分離していた。濾過時の目詰まりを防止する目的で、これに中間粒度 30.6 μm の珪藻土粉末 5 g を加え、

ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。

前記実施例 8 と同様に、タンク付きステンレスホルダーに直径 90 mm のガラス繊維濾紙 GC-90 (保留粒子径 0.5 μm) をセットし、タンク部とベースプレートとを締め付けて固定した。タンク上部の開口部より前記スラリーを投入したのち、開口部をタンクキャップで閉じ、窒素圧 0.4 MPa をかけて濾過を行った。この結果、平均組成式： $R^{*25}MD_{1.87}MR^{*25}$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 9 を、無色透明均一液体として得た。(収量 161 g) ここで、 R^{*25} は下記のとおりである。

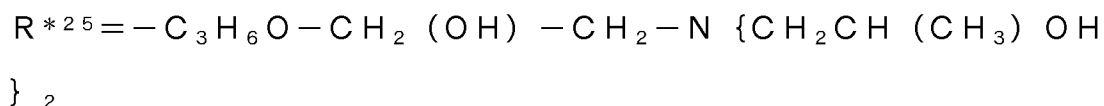


[0365] [実施例 9-2]

＜液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 9 の調製＞

反応器に製造例 9 で得られた微黄色液体 (多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 9 を主成分として含む組成物) を 180 g、カテキン水和物 (茶白色粉末状) 1.1 g を仕込み、70-80℃ に加温して 55 分間攪拌混合した。その後、40℃ 以下まで攪拌下に放冷し内容物を確認したところ、透明と思われる液中に朱色の粉末が分散した状況であった。濾過時の目詰まりを防止する目的で、これに中間粒度 10.9 μm の珪藻土微粉末 3 g を加え、ヘラでよくかき混ぜてスラリー状とした。

前記実施例 8 と同様に、タンク付きステンレスホルダーに直径 90 mm のガラス繊維濾紙 GC-90 (保留粒子径 0.5 μm) をセットし、タンク部とベースプレートとを締め付けて固定した。タンク上部の開口部より前記スラリーを投入したのち、開口部をタンクキャップで閉じ、窒素圧 0.4 MPa をかけて濾過を行った。この結果、平均組成式： $R^{*25}MD_{1.87}MR^{*25}$ で表される多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 9 を、微黄色透明均一液体として得た。(収量 166 g) ここで、 R^{*25} は下記のとおりである。



[0366] 上記の方法で調製された、本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコンである「多価アルコール誘導体変性シリコンN o. 1～4及びN o. 7～9」、本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコンを含む組成物である「多価アルコール誘導体変性シリコンN o. 5又はN o. 6を含む組成物」、比較例に係る「多価アルコール誘導体変性シリコンN o. 1～9を含む比較用組成物R E - 1～R E - 9」の内容を、以下の表2（2 Aおよび2 B）に示す。

[0367]

[表2A]

No.	試験例番号 処理剤	外観（透明性）	希釈油剤	主成分の化学構造*1)
1	実施例 1 トレハロース 珪藻土	半透明	無し	$\text{MD}_{3.7}\text{D}^{\text{R}*11}_{8.7}\text{D}^{\text{R}*21}_{3}\text{D}^{\text{R}*32}_{1}\text{M}$
	実施例 1-2 グアニン 珪藻土	半透明		
RE-1	比較例 1	不透明（濁り大）	無し	
	実施例 1-2 水溶液としたトレハロース 珪藻土	不透明、強い濁り		
2	実施例 2 トレハロース 珪藻土	半透明～かなり透明	無し	$\text{MD}_{3.7}\text{D}^{\text{R}*11}_{8.7}\text{D}^{\text{R}*22}_{3}\text{D}^{\text{R}*32}_{1}\text{M}$
	実施例 2-2 没食子酸 珪藻土	透明		
RE-2	比較例 2	不透明（濁り大）	無し	
3	実施例 3 グリシン 珪藻土	ほぼ透明	無し	$\text{MD}_{43.4}\text{D}^{\text{R}*11}_{5.3}\text{D}^{\text{R}*21}_{2}\text{D}^{\text{R}*32}_{0.1}\text{M}$
	実施例 3-2 Na_2SO_4 珪藻土	ほぼ透明		
	実施例 3-3 珪藻土	かなり透明		
RE-3	比較例 3	不透明（濁り大）	無し	
4	実施例 4 PVA 珪藻土	ほぼ透明～半透明	無し	$\text{MD}_{43.4}\text{D}^{\text{R}*11}_{5.3}\text{D}^{\text{R}*22}_{2}\text{D}^{\text{R}*32}_{0.1}\text{M}$
	実施例 4-2 マロン酸 珪藻土	ほぼ透明		
	実施例 4-3 クエン酸 3Na 珪藻土	ほぼ透明		
RE-4	比較例 4	不透明（濁り大）	無し	
5	実施例 5 珪藻土	かなり透明～半透明	FZ- 3196*	$\text{MD}_{42.9}\text{D}^{\text{R}*31}_{0.3}\text{D}^{\text{R}*23}_{0.8}\text{D}^{\text{R}*11}_{4.4}\text{D}^{\text{H}*1}_{2}\text{M}$ を1 ，5-ヘキサジエンで架橋
RE-5	比較例 5	白色不透明	FZ- 3196*	

*FZ-3196：カプリリルメチコン（東レ・ダウコーニング製）

注*1) 主成分である多価アルコール誘導体変性シリコンの化学構造を平均組

成式により示す。

[表2B]

No.	試験例番号 処理剤	外観（透明性）	希釈油剤	主成分の化学構造* ¹⁾
6	実施例6 カルボマー 珪藻土	半透明	FZー 3196＊	$MD_{330}D^{R*11}_{45}D^{R*32}_{30}$ D^{R*24}_5M
RE-6	比較例6	乳白色不透明	FZー 3196＊	
7	実施例7 PVA 珪藻土	半透明	トルエン	$MD_{45}D^{R*31}_1D^{R*24}_1M$
RE-7	比較例7	乳白色 不透明（濁り大）	無し	
8	実施例8 カルボマー	ほぼ透明	無し	$MD_{44.7}D^{R*22}_2M$
	実施例8－2 カルボマー	ほぼ透明		
	実施例8－3 コーンスターチ／カルボマー	やや半透明感あり		
RE-8	比較例8	不透明（強い濁り）	無し	
9	実施例9 アルギン酸 珪藻土	透明	無し	$R^{*25}MD_{187}M^{R*25}$
	実施例9－2 カテキン 珪藻土	透明		
RE-9	比較例9	大部分は透明、 少量の白濁ヘイズ部も 混在	無し	

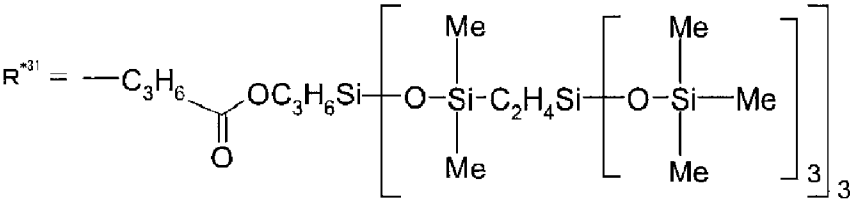
＊FZー3196：カプリリルメチコン（東レ・ダウコーニング製）

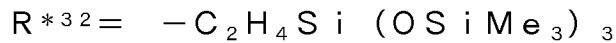
注*¹⁾ 主成分である多価アルコール誘導体変性シリコンの化学構造を平均組成式により示す。

[0368] 表中、官能基の構造及びその分類は、以下の通りである。

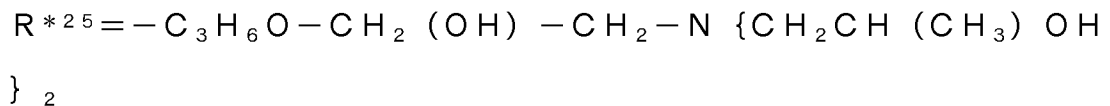
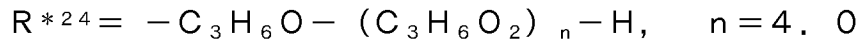
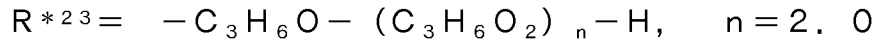
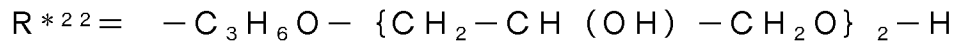
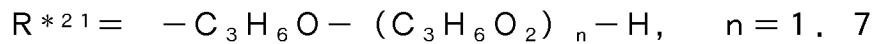
＜シロキサンデンドロン構造を有する基：R*³＞

[化64]

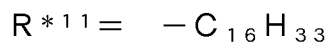




<多価アルコール誘導体基： R^{*2} >



<その他の有機基： R^{*1} >



[0369] [光透過率の測定]

実施例 1、実施例 2-2、実施例 3-3、実施例 4、実施例 4-3、実施例 6、実施例 8-2、及び、比較例 1-2、比較例 2、比較例 3、比較例 4、比較例 6、比較例 8-2 の試料について、20～25℃における光透過率 T % (波長 750 nm、セル厚 10 mm) を測定した。結果を表 3 に示す。

[0370] [表3]

試験例	処理剤	外観 (色調と透明性)	光透過率 T %
実施例 1	トレハロース 珪藻土	淡黄褐色半透明	40
比較例 1-2	水溶液としたトレハロース 珪藻土	強い白濁を有する不透明	0.02
実施例 2-2	没食子酸 珪藻土	淡黄褐色透明均一	94.5
比較例 2	無し	灰褐色不透明 (濁り大)	0.2
実施例 3-3	珪藻土	微黄色かなり透明均一	92.8
比較例 3	無し	淡褐色不透明 (濁り大)	0.3
実施例 4	PVA 珪藻土	微黄色ほぼ透明～ 半透明均一	88.6
実施例 4-3	クエン酸 3Na 珪藻土	淡黄色ほぼ透明均一	85.3
比較例 4	無し	灰褐色不透明 (濁り大)	0.3
実施例 6	カルボマー 珪藻土	白黄色半透明均一	64.5
比較例 6	無し	乳白色均一 (不透明)	9.5
実施例 8-2	カルボマー	濃褐色ほぼ透明均一	62.5
比較例 8-2	無し (濾紙によるろ過)	灰土褐色不透明 (強い濁り)	0.02

[0371] 以上より、比較例の試料は全て不透明であるが、これらには主成分の多価アルコール誘導体変性シリコンと相溶しない親水性不純物が多量に含まれるため、これが濁りとなって現れているのに対し、本発明の高純度化処理を行なった実施例試料は全て、外観の透明性と均一性が大きく改善していることが分かる。この事実は、本発明の高純度化処理によって、濁り原因であった親水性不純物の大部分が効果的に取り除かれたことを示している。また、本発明にかかる高純度化は固体粒子による処理によって成し遂げられるものであり、固体粒子を溶液化して処理を行なう手法によっては、たとえその後で溶媒を除去したとしても、高純度化の達成は極めて困難である。

[0372] [GPCによる組成分布の測定]

実施例4-3及び比較例4の試料、実施例8-2及び比較例8-2の試料、実施例9、実施例9-2及び比較例9の試料について、前処理により水酸基をトリメチルシリル化(TMS)封鎖したのち、トルエンを溶離液としてGPC測定を行なうことにより、主成分の多価アルコール誘導体変性シリコンに由来するピークと残存親水性不純物に由来するピークとの面積比を求めた。

但し、実施例9、実施例9-2及び比較例9の試料については活性アミノ基(GPCカラムに吸着する)を含有する可能性があるため、前記水酸基のTMS封鎖の後、更にアミノ基のエトキシカルボニル化封鎖を行なってから、GPC測定に供した。

また、このとき親水性不純物に由来するピーク位置決定の参考とするため、原料である高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテル(グリセリン単位の繰返し数=2)についても同様に水酸基を封鎖して、同様にGPC測定を行なった。以下に前処理及びGPC測定の条件を示す。また、結果を表4に示す。

[0373] 「前処理」

試料約0.5g(高純度鎖状ジグリセリンモノアリルエーテルは約0.1g)を試験管に精秤し、試薬特級グレードのトルエン1mLで希釈した。

試料中に含まれる水酸基のモル数の3倍モルに相当する、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミドを添加し、軽く振り混ぜ混合した。この段階では、混合液は白濁ないしは不均質であった。

試験管に冷却管を取り付けてトルエン還流下で1時間処理を行った。この反応液の外観を確認した所、ほとんど透明均一な液体に変化していた。

試験管内の反応液を適量バイアル瓶に精秤し、試薬特級グレードのトルエンを添加し希釈することによって、計算上の試料濃度1重量%であるGPC測定用サンプル溶液を得た。

実施例9、実施例9-2及び比較例9に対応する前記GPC測定用サンプル溶液に対しては、試料中に含まれるアミノ基のモル数の6倍モルに相当する、ジエチルピロカルボナートを添加し、振り混ぜ混合均一化したものをGPC測定用サンプル溶液とした。

[0374] 「GPC測定条件」

溶離液： トルエン（試薬特級）

測定温度： 40℃

検出器： 屈折率計（マイナス側にピーク検出）

流速： 1.0 mL/min

校正： 標準ポリスチレンにより実施

サンプル溶液の注入量： 15 μL （試料濃度1重量%）

[0375] 「主成分と親水性不純物のピーク面積比」

本発明に係る高純度化処理前後の試料（未処理：比較例4、比較例8-2、比較例9、処理後：実施例4-3、実施例8-2、実施例9及び実施例9-2）を前述のとおりGPC測定に供し、得られた分子量分布曲線の解析により、主成分たる多価アルコール誘導体変性シリコン由来のピーク面積に対する残存親水性不純物由来のピーク面積の比率を求め、下表4にまとめた。

[0376]

[表4]

試料	処理剤	主成分のピーク数、形状	主成分のピークトップ分子量	主成分に対する親水性不純物のピーク面積比 (%)
実施例4-3 (高純度化処理)	クエン酸3Na 珪藻土	1つの山型ピーク	12,300	0.41
比較例4 (未処理)	無し	1つの山型ピーク	12,100	2.4
実施例8-2 (高純度化処理)	カルボマー	1つの山型ピーク	10,100	1.4
比較例8-2 (未処理)	無し (濾紙によるろ過)	1つの山型ピーク	10,100	5.9
実施例9 (高純度化処理)	アルギン酸 珪藻土	1つの山型ピーク	22,700	0.27
実施例9-2 (高純度化処理)	カテキン 珪藻土	1つの山型ピーク	22,800	0.33
比較例9 (未処理)	無し	1つの山型ピーク	23,000	1.10

[0377] 以上のGPC分析の結果より、比較例4の試料には確かに親水性不純物が含まれていることが分かる（仕込み比からの計算によると、当該不純物は主成分の0.7質量%強に相当）。更に、この比較例4の試料に対し本発明の高純度化処理を適用して得られた実施例4-3の試料は、親水性不純物が効果的に低減されていることが分かる。即ち、表4のピーク面積比から概算すると、本発明の高純度化処理により、親水性不純物は処理前の「1/6」にまで低減されたことが分かる。

[0378] また、製造例8で得られた組成物を単に濾紙を用いて濾過して得られた比較例8-2の試料は、確かに親水性不純物を多く含んでいることが分かる（仕込み比からの計算によると、当該不純物は主成分の3.1質量%に相当）。一方、製造例8で得られた組成物に対して本発明の高純度化処理を適用して得られた実施例8-2の試料は、親水性不純物の含有量が大幅に低減されたことが分かる。即ち、表4のピーク面積比から概算すると、本発明の高純度化処理により、親水性不純物は処理前（未処理品）の「1/4」以下にまで低減されたことが分かる。この事例では、実施例4のケースと比較すると不純物の低減率としては小さい数値となったが、元々多量に含まれていた不純

物を一気に2質量%近くも減らすことが出来た点は、工業的規模での大量生産への適用という観点から有用である。

[0379] また、比較例9の試料は、仕込み比から計算すると余剰の親水性不純物を1.0質量%含有していると考えられるが、前記GPC測定におけるピーク面積の比較から、本発明の高純度化処理を行なった実施例9及び実施例9-2の試料では親水性不純物の含有量が処理前（未処理品）の「 $1/3 \sim 1/4$ 」以下まで低減されたことが分かる。

[0380] 以上のとおり、本発明の高純度化処理は、各種多価アルコール誘導体変性シリコーンの親水性変性剤である多価アルコール誘導体に由来する親水性不純物の除去或いは低減に幅広く優れた効果を有し、一回の処理により当該不純物の量が7割近く削減された高純度の多価アルコール誘導体変性シリコーンを製造できることが分かった。従って、当該高純度化処理を二回繰り返せば、当該不純物を含まない超高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンを得ることも、可能であると考えられる。

[0381] [安定性試験1]

200mLガラス瓶に入れた実施例1、実施例1-2、実施例2、実施例2-2、実施例3、実施例3-2、実施例3-3、実施例4、実施例4-2、実施例4-3、及び、比較例1~4の試料を、室温（夏場は30℃付近～冬場は15℃付近まで変化）で1年間静置した後、各試料の外観変化を観察した。結果を表5に示す。

[0382]

[表5]

No.	試験例	初期の外観（透明性）	室温、1年後の外観変化
1	実施例 1	淡黄褐色半透明	変化なし
	実施例 1-2	微黄色半透明均一	
RE-1	比較例 1	淡褐色不透明（濁り大）	白色沈殿物の発生
2	実施例 2	淡黄褐色の半透明～かなり透明で均一	変化なし
	実施例 2-2	淡黄褐色透明均一	
RE-2	比較例 2	灰褐色不透明（濁り大）	変化なし
3	実施例 3	淡黄色ほぼ透明均一	変化なし
	実施例 3-2	淡黄色ほぼ透明均一	
	実施例 3-3	微黄色かなり透明均一	
RE-3	比較例 3	淡褐色不透明（濁り大）	僅かに白色沈殿物の発生
4	実施例 4	微黄色ほぼ透明～半透明均一	変化なし
	実施例 4-2	淡黄色ほぼ透明均一	
	実施例 4-3	淡黄色ほぼ透明均一	
RE-4	比較例 4	淡褐色不透明（濁り大）	変化なし

[0383] [安定性試験 2]

より極端な温度変化に対する外観の安定性（透明性への影響）を確認するため、実施例 3-3、実施例 4、実施例 2-2、実施例 6、実施例 8-2、実施例 9、実施例 9-2、比較例 9 の試料を 5 0℃恒温槽中に入れて 1 晩静置した。一方、実施例 2-2、実施例 4-3、実施例 6、実施例 8-2、実施例 9、実施例 9-2、比較例 9 の試料は 0℃冷蔵庫中に入れて 1 晩静置した。結果を表 6 に示す。

[0384] [表6]

試験例	初期の外観	5 0℃	0℃
実施例 3-3	微黄色かなり透明均一	透明性、均一性を維持	データ無し
実施例 4	微黄色ほぼ透明～半透明で均一	透明性、均一性を維持	データ無し
実施例 2-2	淡黄褐色透明均一	透明性、均一性を維持	0℃で不透明化した、室温に戻すと淡黄褐色透明均一に回復
実施例 4-3	淡黄色ほぼ透明均一	データ無し	透明性、均一性を維持
実施例 6	白黄色半透明均一	透明性、均一性を維持	透明性、均一性を維持
実施例 8-2	濃褐色ほぼ透明均一	透明性、均一性を維持	透明性、均一性を維持
実施例 9	無色透明均一	透明性、均一性を維持	透明性、均一性を維持
実施例 9-2	微黄色透明均一	透明性、均一性を維持	透明性、均一性を維持
比較例 9	淡黄色ほぼ透明均一	透明性、均一性を維持	白色針状結晶が析出。 室温に回復後も結晶残存

[0385] 以上の結果より、実施例の試料は比較例の試料よりも親水性不純物の含有量の少なさという点で遥かに高純度であり、外観上の透明性と均質性という点でも遥かに優れており、高温でも低温でも長期保管下でもその優位性は変わ

らないことが確認された。

[0386] 本発明の高純度化処理法は、容易・低エネルギー消費・高効率であり、高温ストリッピング法等の非効率な方法や液状不純物を単なるろ過の繰り返し等で除去しようとする非合理的なプロセスに代表される、従来法のジレンマを新しい視点で解決したものである。従って、経済・社会の発展への貢献は極めて大である。

[0387] 以下、本発明に係る化粧料及び外用剤についてその処方例を示して説明するが、本発明に係る化粧料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。

[0388] 本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン或いはこれを含む組成物は、様々な外用剤、化粧料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 WO 2011/049248号公報）に記載した実施例等の開示された各種化粧料・外用剤の処方例中の「シリコーン化合物No.1～No.16」に相当する成分を、上記の本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo.1～No.9で置き換えたものが挙げられる。また、例えば、特許文献15（特開2013-151660号公報）に記載された各種化粧料・外用剤の処方例1～62中の「シリコーン化合物No.1」に相当する成分を、本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo.1～No.9で置き換えたものも挙げられる。

[0389] 本発明の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンは、当該変性シリコーンとは極性の大きく異なる親水性変性剤の残存量が低減されているため、化粧料・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多価アルコール誘導体変性シリコーン組成物と比較して、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多価アルコール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多価アルコール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。

[0390] また、本発明に係る化粧料及び外用剤の処方例として以下のものが挙げられる。なお、下記ポリエーテル変性シリコーンの全量を本発明に係る液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン（例えばN o. 1）で置換すれば、P E G - F R E E 処方も設計可能である。なお、下記において「部」は（重量）質量部を表す。

[0391] [処方例：炭化水素系の化粧料基材を主体とするリキッドファンデーション（W／O）]

（成分）

1. イソドデカン 20部
2. イソヘキサデカン 10部
3. イソノナン酸イソトリデシル 3部
4. トリカプリルカプリン酸グリセリル 2部
5. ポリエーテル変性シリコーン（注1） 0.5部
6. 高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンN o. 5 1.5部
7. 有機変性粘土鉱物（ベントン38V） 1.5部
8. メトキシケイ皮酸オクチル 5部
9. オクチルシラン処理酸化チタン 8.5部
10. オクチルシラン処理赤酸化鉄 0.4部
11. オクチルシラン処理黄酸化鉄 1部

12. オクチルシラン処理黒酸化鉄 0.1部
13. ジメチコン、ジメチコンクロスポリマー（注2） 2部
14. イソドデカン／（アクリレーツ／メタクリル酸ポリトリメチルシロキシ）コポリマー（注3） 1部
15. トリメチルシロキシケイ酸 1部
16. 1,3-ブチレングリコール 5部
17. グリセリン 3部
18. 塩化ナトリウム 0.5部
19. 防腐剤 適量
20. 精製水 残量
21. 香料 適量

注1）東レ・ダウコーニング社製ES-5300

注2）Dow Corning社製DC9045

注3）東レ・ダウコーニング社製FA-4002ID

[0392]（製造方法）

工程1： 成分1、2、5、6、7、8、13、14、15を攪拌混合する。

工程2： 成分3、4、9～12を、3本ロールを用いて混練混合する。

工程3： 攪拌下、工程1で得られた混合物に工程2の混合物を加え、更に攪拌混合する。

工程4： 成分16～21を均一に溶解した水相を、工程3で得られた混合物に攪拌下に加えて乳化し（乳化機を使用）、容器に充填して製品を得る。

[0393] 得られるW／O型リキッドファンデーションは、不快な着臭がなく、使用時に、乳化安定性に優れ、耐水性、化粧持続性に優れ、肌理、シワが目立ちにくい。炭化水素系の化粧料基材を主体としているにもかかわらず、しっとりとした保湿感に優れる感触を持ち、密着性にも優れている。

[0394] [処方例：W／O乳化型サンスクリーン乳液]

（成分）（重量％）

1. D5（デカメチルシクロペンタシロキサン） 26.6
2. カプリリルメチコン（注4） 5.0
3. BY 11-018（注5） 5.0
4. ミリスチン酸オクチルドデシル 10.0
5. トリイソステアリン酸PEG-20水添ヒマシ油 0.3
6. ポリエーテル変性シリコーン（注6） 1.2
7. 本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4
0.8
8. ジステアリルジモニウムヘクトライト 0.3
9. ジメチコン／メチコンポリマー処理酸化亜鉛 15.0
10. ステアリン酸アルミニウム処理酸化チタン 13.0
11. メチルパラベン 0.1
12. 95%エタノール 5.0
13. 硫酸マグネシウム 0.7
14. 香料 適量
15. 精製水 17.0

注4）東レ・ダウコーニング社製FZ-3196

注5）東レ・ダウコーニング社製、トリメチルシロキシケイ酸30%含有のD5希釈液

注6）東レ・ダウコーニング社製ES-5300

[0395]（製造方法）

A：成分1～11をよく混合して均一な分散体とする。

B：成分12～15を混合し、均一な溶液とする。

C：Aを攪拌下、Bを徐々に添加して乳化する（乳化機を使用）。

[0396]（効果）

べたつきやきしみがなく、非常に軽く良く伸び広がる。また、密着性に非常に優れながらも皮膚感覚の違和感は少なく、さらっとしたシリコーン的な肌触りが得られる。乳液の安定性に優れ、温度や経時に対しても増粘等の粘度

変化が少ない。サンカット効果とその持続性にも優れる。

[0397] [処方例：2層分離型（使用前振り混ぜタイプ）サンカットローション]

（成分）（重量％）

1. D5（デカメチルシクロペンタシロキサン） 23.6
2. カプリリルメチコン（注4） 7.5
3. DC 670 Fluid（注7） 5.0
4. 流動パラフィン 3.0
5. メトキシ桂皮酸エチルヘキシル 7.5
6. ポリエーテル変性シリコーン（注6） 1.0
7. 本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 3
1.0
8. 有機変性ベントナイト（ベントン38） 0.2
9. メチルハイドロジェンポリシロキサン処理酸化亜鉛 22.5
10. 95%エタノール 5.0
11. 1,3-ブチレングリコール 3.0
12. クエン酸ナトリウム 0.2
13. 塩化ナトリウム 0.5
14. 香料 適量
15. 精製水 20.0

注4）東レ・ダウコーニング社製FZ-3196

注6）東レ・ダウコーニング社製ES-5300

注7）ダウコーニング社製、ポリプロピルシルセスキオキサン50%含有の
D5希釈液

[0398]（製造方法）

A：成分1～9をよく混合して均一な分散体とする。

B：成分10～15を混合し、均一な溶液とする。

C：Aを攪拌下、Bを徐々に添加して乳化する（乳化機を使用）。

[0399]（効果）

水のさわやかな感触が活きており非常に軽く良く伸び広がる。また、本発明品の優れた粉体分散効果によって微粒子酸化亜鉛を安定に微分散できるので、塗布後に肌が白っぽくなりにくい利点がある。更に、突っ張り感等の違和感もなく紫外線防御効果も優れている。

[0400] [処方例：W／O乳化型サンカットクリーム]

(成分) (重量%)

1. EL-8040 ID (注8) 5.0
2. MQ-1640 FLAKE RESIN (注9) 1.0
3. 本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 2
1.0
4. イソノナン酸イソトリデシル 2.0
5. イソヘキサデカン 1.7
6. 油中粉体分散物 (本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4／D5／微粒子酸化チタン＝3／15／12の重量比の混合物)
22.5
7. 油中粉体分散物 (本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 4／D5／微粒子酸化亜鉛1.5／10.5／18の重量比の混合物)
31.5
8. 1, 3-ブチレングリコール 2.0
9. 食塩 0.5
10. 精製水 32.8

注8) ダウコーニング社製、ジメチコンクロスポリマー16%含有のイソドデカン希釈物

注9) ダウコーニング社製、トリメチルシロキシケイ酸とポリプロピルシルセスキオキサンのブレンド物

[0401] (製造方法)

A：成分2～5を混合して均一な溶液とした後、成分1を加えて良く混合し、均質な分散体とする。

B：成分8～10を混合し、均一な溶液とする。

C：Aを攪拌下、Bを徐々に添加して乳化（乳化機を使用）の後、成分6及び7を加えて混合し均質なクリームを得る。

[0402]（効果）

独特のベルベットのような厚みのあるスムーズな塗布感が得られる。べたつきや油っぽさのない自然な使用感で、保湿効果や紫外線防御効果、その耐汗性にも優れている。

[0403] [処方例：P o l y o l / O 乳化型ビタミンC 配合スキンケアクリーム]

（成分）（重量％）

1. D5（デカメチルシクロペンタシロキサン） 17.9
2. ジメチコン（5cst） 5.0
3. 本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーンNo. 8
4. 0
4. 9040 Silicone Elastomer Blend（注10） 10.0
5. プロピレングリコール 7.6
6. グリセリン 45.0
7. ビタミンC 10.5

注10）ダウコーニング社製、ジメチコンクロスポリマー12%含有のD5希釈物

[0404]（製造方法）

A：成分1～4をよく混合して均一な分散体とする。

B：成分5～7を混合し、70℃で加熱と攪拌とを行い、均一な溶液とする。

C：Aを攪拌下、Bを徐々に添加して乳化し（乳化機を使用）、均質なクリームを得る。

[0405]（効果）

非水系の安定な乳化物が得られるため、ビタミンCの安定性も良好に保持さ

れる結果、生理活性物質であるビタミンC 固有の効果が皮膚上又は皮内にて温和かつ持続的に発揮されると期待される。

[0406] [処方例：P o l y o l / O 乳化型ビタミンC 配合皮膚外用剤]

(成分) (重量%)

1. カプリリルメチコン (注4) 3. 0
2. ミネラルオイル 3. 0
3. トリ (カプリル・カプリン酸) グリセリル 3. 0
4. 本発明に係る高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン No. 5
1. 0
5. ポリエーテル変性シリコーン (注6) 1. 0
6. EL-8050 ID Silicone Organic Elastomer Blend (注11) 8. 0
7. ジプロピレングリコール 3. 0
8. グリセリン 60. 0
9. ビタミンC 15. 0

注4) 東レ・ダウコーニング社製FZ-3196

注6) 東レ・ダウコーニング社製ES-5300

注11) ダウコーニング社製 (ジメチコン/ビスーイソブチルPPG-20) クロスポリマー 15%含有のイソドデカン希釈物

[0407] (製造方法)

A: 成分1～6をよく混合して均一な分散体とする。

B: 成分7～9を混合し、70℃で加熱と攪拌とを行い、均一な溶液とする。

C: Aを攪拌下、Bを徐々に添加して乳化し (乳化機を使用)、均質なクリームを得る。

[0408] (効果)

非水系の安定な乳化物が得られるため、ビタミンC の安定性も良好に保持される結果、生理活性物質であるビタミンC 固有の効果が皮膚上又は皮内にて

温和かつ持続的に発揮されると期待される。

請求の範囲

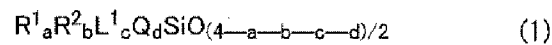
- [請求項1] 液状の多価アルコール誘導体変性シリコーン及び該多価アルコール誘導体変性シリコーンの親水性変性剤である多価アルコール誘導体由来する親水性不純物を含有する不純物含有組成物を、該親水性不純物を捕捉可能な固体粒子と接触させて該親水性不純物を該固体粒子に捕捉させる捕捉工程、及び、
前記多価アルコール誘導体変性シリコーン及び前記固体粒子を分離する分離工程
を含む、液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコーン又はその組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンが、糖誘導体変性シリコーン以外の多価アルコール誘導体変性シリコーンである、請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 前記固体粒子が、ケイ素原子不含低分子有機化合物、ケイ素原子不含の非架橋型親水性高分子有機化合物、ケイ素原子不含の架橋型親水性高分子有機化合物、塩類、鉱物由来材料、及び、活性炭から選ばれる1以上の物質を含む、請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] 前記固体粒子がケイ素原子不含の架橋型親水性高分子有機化合物を含む、請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記固体粒子が多孔質である、請求項1乃至4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記固体粒子が二酸化ケイ素を含む、請求項1乃至5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記固体粒子が、少なくとも1種の水素結合形成性物質及び／又は少なくとも一種のイオン結合形成性物質及び／又はこれらの水和物を含む、請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記分離工程が、濾過材を用いる濾過工程を含む、請求項1乃至7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記不純物含有組成物を、前記多価アルコール誘導体変性シリコーンの良溶媒且つ前記親水性不純物の貧溶媒である溶媒により希釈後に、前記捕捉工程において前記固体粒子と接触させる、請求項1乃至8のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 前記分離工程後の前記組成物を加熱及び／又は減圧して前記溶媒を除去する工程を含む、請求項9記載の製造方法。

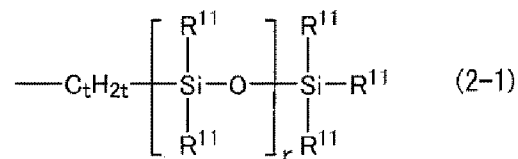
[請求項11] 前記多価アルコール誘導体変性シリコーンが、下記一般式(1)：

[化65]



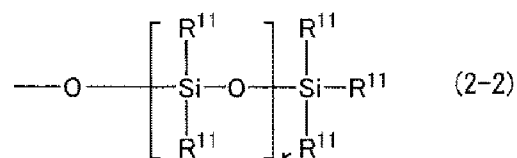
{式中、 R^1 は一価有機基（但し、 R^2 、 L 及び Q を除く）、水素原子又は水酸基を表し、 R^2 は炭素原子数9～60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、下記一般式(2-1)；

[化66]

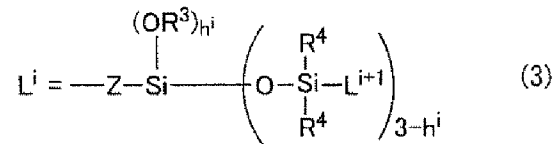


(式中、 R^{11} はそれぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素原子数1～30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子であり、 R^{11} のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 t は2～10の範囲の数であり、 r は1～500の範囲の数である)若しくは下記一般式(2-2)；

[化67]



(式中、 R^{i+1} 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^i は $i = 1$ のときの下記一般式(3)；
[化68]



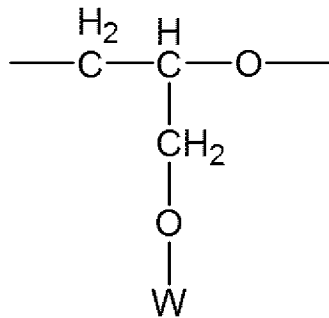
(式中、 R^3 はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、 R^4 はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、 Z は二価有機基を表し、 i は L^i で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が k のとき1～ k の整数であり、階層数 k は1～10の整数であり、 L^{i+1} は i が k 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i = k$ のときは R^4 であり、 h^i は0～3の範囲の数である)で表される、シロキサンデンドロン構造を有するシ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

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、多価アルコール誘導体変性シリコンである、請求項1乃至10のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 前記多価アルコール誘導体基がグリセリン誘導体基である、請求項1記載の製造方法。

[請求項13] 前記多価アルコール誘導体基が、二価の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ下記構造式(4-1)～(4-3)：

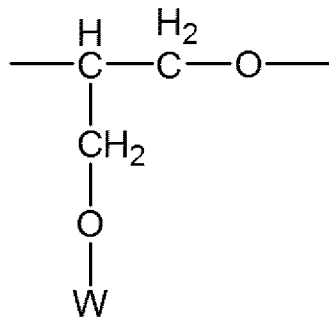
[化69]



(4-1)

(式中、Wは水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表す)

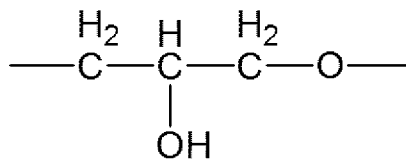
[化70]



(4-2)

(式中、Wは前記と同様の基を表す)

[化71]



(4-3)

で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の単位を、その繰り返し数が平均して1～10の範囲で含有してなるグリセリン誘導体基である、請求項11又は12記載の製造方法。

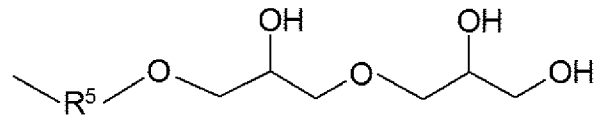
[請求項14]

前記多価アルコール誘導体基が、親水性基として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せず、且つ、グリセリン単位の繰り返し数の平均値が1～5の範囲内にある

グリセリン誘導体基のみを有し、その他の親水性基を有しない、請求項 11 乃至 13 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項15] 前記多価アルコール誘導体基が、下記一般式 (5-1) :

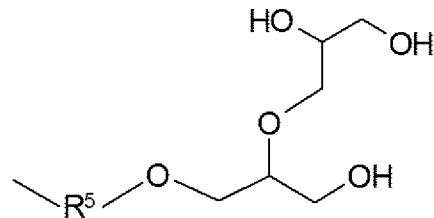
[化72]



(5-1)

(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73]



(5-2)

(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である、請求項 11 乃至 14 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項16] 前記多価アルコール誘導体変性シリコンが、多価アルコール誘導体変性架橋シリコンである、請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の製造方法により得られた、透明乃至半透明の液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物。

[請求項18] 請求項 17 記載の透明乃至半透明の液状の高純度多価アルコール誘導体変性シリコン又はその組成物を含有する、外用剤若しくは化粧料、又は、工業用材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/06(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, C08G77/38(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)

C08G77/06, A61K8/894, A61Q1/02, C08G77/38

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2013-10935 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims 1 to 29; paragraph [0007] & US 2014/0161758 A1 & US 2014/0193353 A1 & US 2014/0194532 A1 & WO 2012/165228 A1 & EP 2716686 A1 & EP 2716687 A1 & EP 2716688 A1 & CN 103619914 A & CN 103619915 A & CN 103619916 A & KR 10-2014-0035430 A & KR 10-2014-0035432 A & KR 10-2014-0035433 A	1-18
A	JP 2013-151656 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1 to 18; paragraph [0027] & US 2015/0004107 A1 & WO 2013/103147 A1 & EP 2797992 A1 & CN 104136502 A & KR 10-2014-0127231 A	1-18

☒ 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
11 June 2015 (11.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/002154

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 2013-151660 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1 to 21; paragraph [0019] & US 2014/0364394 A1 & WO 2013/100207 A1 & EP 2797991 A1 & CN 104136498 A & KR 10-2014-0116888 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G77/06(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i, A61Q1/02(2006.01)i, C08G77/38(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. C08G77/06, A61K8/894, A61Q1/02, C08G77/38

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2013-10935 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2013.01.17, [請求項1]-[請求項29], 段落[0007] & US 2014/0161758 A1 & US 2014/0193353 A1 & US 2014/0194532 A1 & WO 2012/165228 A1 & EP 2716686 A1 & EP 2716687 A1 & EP 2716688 A1 & CN 103619914 A & CN 103619915 A & CN 103619916 A & KR 10-2014-0035430 A & KR 10-2014-0035432 A & KR 10-2014-0035433 A	1-18
A	JP 2013-151656 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2013.08.08,	1-18

☒ 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

1 1 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	[請求項 1]-[請求項 18], 段落[0027] & US 2015/0004107 A1 & WO 2013/103147 A1 & EP 2797992 A1 & CN 104136502 A & KR 10-2014-0127231 A JP 2013-151660 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2013.08.08, [請求項 1]-[請求項 21], 段落[0019] & US 2014/0364394 A1 & WO 2013/100207 A1 & EP 2797991 A1 & CN 104136498 A & KR 10-2014-0116888 A	1-18