

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6105920号
(P6105920)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int.Cl.		F I
C O 8 G 77/38	(2006.01)	C O 8 G 77/38
A 6 1 K 8/894	(2006.01)	A 6 1 K 8/894
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00
C O 8 L 83/06	(2006.01)	C O 8 L 83/06

請求項の数 13 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2012-277499 (P2012-277499)	(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(22) 出願日	平成24年12月19日(2012.12.19)	(72) 発明者	田村 誠基 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
(65) 公開番号	特開2013-151659 (P2013-151659A)	(72) 発明者	澤山 さゆり 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
(43) 公開日	平成25年8月8日(2013.8.8)	(72) 発明者	堀 誠司 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
審査請求日	平成27年12月16日(2015.12.16)	審査官	小森 勇
(31) 優先権主張番号	特願2011-286975 (P2011-286975)		
(32) 優先日	平成23年12月27日(2011.12.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共変性オルガノポリシロキサン、それを含有してなる油中水型エマルション用乳化剤、外用剤および化粧料

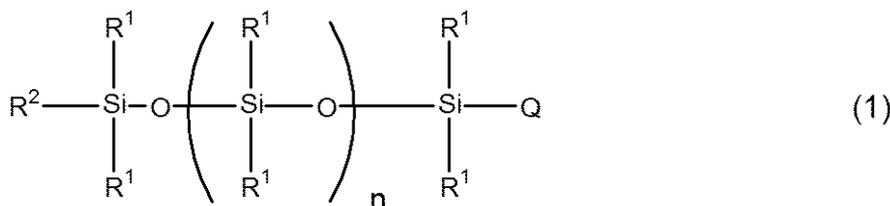
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示され、オキシアリキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアリキレン構造を分子中に有しない、共変性オルガノポリシロキサン。

一般式(1)：

【化1】



10

{式中、R¹は独立に置換もしくは非置換の炭素原子数1~12の一価炭化水素基(オキシアリキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアリキレン構造を有するものを除く)であり、

R²は置換もしくは非置換の炭素原子数13~30の一価炭化水素基(オキシアリキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアリキレン構造を有するものを除く)であり、Qは二価以上の連結基(オキシアリキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアリキレン構造を有するものを除く)を介してケイ素原子に結合した、下記構造式(3

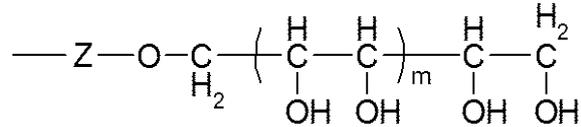
1)~(3-2)で表される糖アルコール基含有有機基または下記構造式(4 1)~(

20

4 - 3) で表されるグリセリン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を、その繰り返し数が平均して 1 . 5 ~ 2 . 4 の範囲で含有してなるジグリセリン誘導体基含有有機基 (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するものを除く) であり、 n は 0 ~ 1 0 0 の範囲の数である。

構造式 (3 - 1) ~ (3 - 2) :

【化 2】

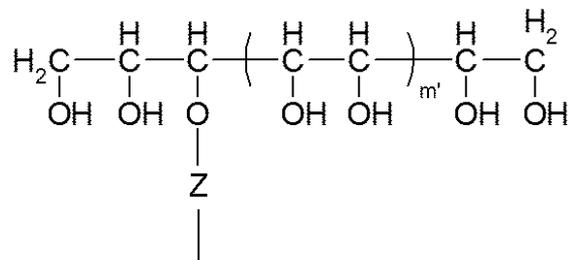


10

(3 - 1)

(式中、Z は二価有機基 (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するものを除く) を表し、 m は 1 又は 2 である)

【化 3】

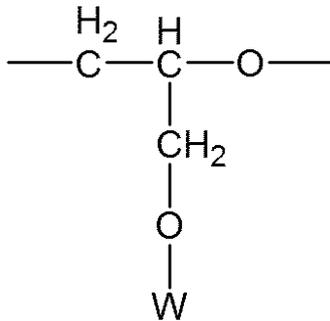


20

(3 - 2)

(式中、Z は上記のとおりであり、 m' は 0 又は 1 である)

【化 4】

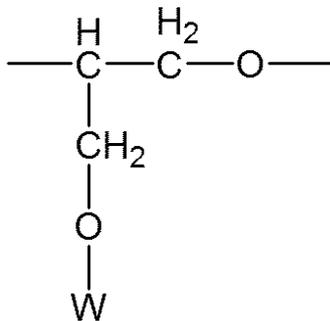


30

(4 - 1)

(式中、W は水素原子または炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基。)

【化 5】

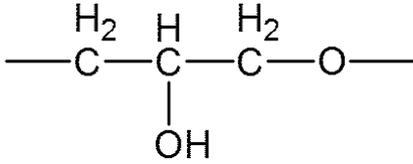


40

(4 - 2)

(式中、W は前記同様の基)

【化 6】

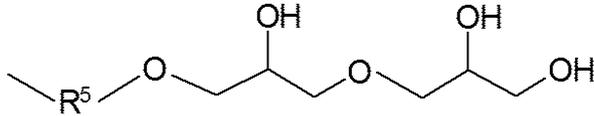


(4 - 3) }

【請求項 2】

前記のジグリセリン誘導体基含有有機基が、下記一般式 (5 - 1)

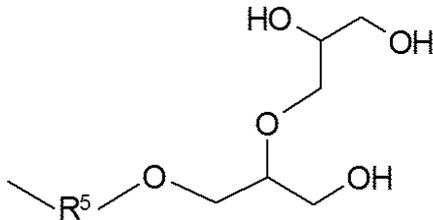
【化 7】



(5 - 1)

(式中、 R^5 は二価有機基 (オキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が 2 以上のオキシアルキレン構造を有するものを除く) を表す)、又は、下記一般式 (5 - 2)

【化 8】



(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含有有機基を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

【請求項 3】

上記一般式 (1) において、 R^1 がメチル基またはフェニル基であり、 R^2 がハロゲン原子置換もしくは非置換の炭素原子数 14 ~ 24 のアルキル基であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する界面活性剤または分散剤。

【請求項 5】

油剤を連続相とする組成物の調製に用いる界面活性剤または分散剤である、請求項 4 に記載の界面活性剤または分散剤。

【請求項 6】

油中水型エマルション用乳化剤である、請求項 4 または請求項 5 に記載の界面活性剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する、油中水型エマルション組成物。

【請求項 8】

(S) 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の共変性オルガノポリシロキサン、
 (T) 水、及び、
 (U) シリコン油、非極性有機化合物及び低 ~ 高極性有機化合物からなる群から選択される 5 ~ 100 で液状の少なくとも 1 種の油剤を含む油中水型エマルション組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

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する化合物を含有しないことを特徴とする、請求項7または請求項8に記載の油中水型エマルション組成物。

【請求項10】

請求項1～3のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する、外用剤または化粧品。

【請求項11】

請求項7～9のいずれか1項に記載の油中水型エマルション組成物を含有する、外用剤または化粧品。

【請求項12】

油中水型エマルションの形態である、請求項10または請求項11に記載の外用剤または化粧品。

【請求項13】

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する化合物を含有しないことを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載の外用剤または化粧品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子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せず、且つ、直鎖状のポリシロキサン鎖の一方の分子鎖末端がジグリセリン誘導体基または糖アルコール基含有有機基である親水性基により変性され、他方の分子鎖末端が炭素原子数13～30の一価炭化水素基により変性された、いわゆる「トリブロック型」の共変性オルガノポリシロキサン、それを含有する界面活性剤・分散剤、特に油中水型エマルション用乳化剤に関する。また、本発明は、前記の共変性オルガノポリシロキサン、それを含有してなる油中水型エマルション、およびそれらを含有する外用剤ないしは化粧品に関する。さらに、本発明は、単独での油相中への乳化・分散性に著しく優れるため、ジグリセリン誘導体基または糖アルコール基含有有機基により変性された非ポリエーテル変性シリコンによる感触改善効果を損なうことなく、処方全体として、ポリオキシエチレン(PEG)フリー処方を設計可能な共変性オルガノポリシロキサン、それを含有する界面活性剤・分散剤、油中水型エマルション用乳化剤、外用剤ないし化粧品に関する。

【背景技術】

【0002】

親水性基を有するシリコンは、疎水性、柔軟性、潤滑性、化学的安定性等の特性を発揮するシリコン部分と、親水性、保湿性、付着性等の特性を発揮する親水性基部分とを併せ持つことによる優れた界面活性能を有している。このため、親水性基を有するシリコンは食品、樹脂、塗料、化粧品等に広く使用されており、これまでに様々な親水性シリコン化合物が知られている。特に、化粧品においては使用感向上の目的から低分子環状シロキサン等のシリコン油が配合される場合が多く、シリコン油との相性の良さから、界面活性剤等の化粧品用原料として、ポリエーテル変性シリコン(ポリエーテル変性ポリシロキサン)が広く使用されている。

【0003】

化粧品の分野においては、ポリエーテル変性シリコンの価値が最も発揮される用途は、油中水型エマルション用乳化剤である。油中水型エマルションの剤系は、水中油型エマルションと比べて耐水性に優れ、化粧持ちなど効果を持続できる特長がある。しかし、歴史的には、油中水型エマルションの安定化は水中油型エマルションの安定化に比べて難しく、約30年前までは外相である油相をワックスで固化する(蜜蝋-硼砂系乳化剤)ことにより何とか安定化する方法しかなく、これが化粧品としての使用性・使用感の悪さにつながっていた。加えて、この技術は広い温度幅領域での安定性維持が難しく、また、油相ノ

10

20

30

40

50

水相比を変えて感触を調節する事も困難という問題があった。

【0004】

その後、1977年にアミノ酸ゲル乳化法（非特許文献1）及びそれを利用した高内相W/Oエマルションの技術が開発され、油相を少なくできることから油っぽい使用感を改善すると共に、アミノ酸と界面活性剤の規則的な配列によるラメラ構造により油相をゲル化し、エマルションの安定性をも向上させるというブレークスルーを果たした。更には、4級アンモニウム塩型有機カチオン等で疎水化・油膨潤化した粘土鉱物を用いて得られる油性ゲル中に、水相を添加して安定なW/Oエマルションを得る方法（非特許文献2）も開発され、油中水型エマルション化粧料のテクスチャーや感触に応じて処方幅を広げること
10

【0005】

低粘度で流動性を有しながらも安定性に優れたW/Oエマルションを製造する技術があれば、感触が柔らかく、滑らかで軽く伸びのよい実用的なW/Oエマルション化粧料を得ることができる。すなわち、従来からの安定なクリームを与える処方技術と併せて用いれば、消費者の嗜好や化粧料の目的に応じて化粧料のテクスチャーや感触を自由に調節できることとなり、大きな価値があると考えられた。そこで、油相にシリコン油を加えた処方に前記技術を適用し、感触を改善する試みがなされた。しかしながら、前記の技術によっ
20

【0006】

このような状況のなか、油を固めるという視点ではなく純粋に乳化性能に着目して、ポリエーテル変性シリコンを油中水型エマルション用乳化剤に応用する研究が主に米国、欧州において進められた（特許文献1～5）。そして、概ね1985年までに、シリコン油主体の油相に対してはポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンが有用な乳化剤として機能すること、シリコン油と有機油の混合油乃至は有機油主体の油相に対しては長鎖アルキル・ポリエーテル共変性ジメチルポリシロキサンが有用な乳化剤として機能すること、
30

【0007】

その後、ポリヒドロキシステアリン酸ポリグリセリルやイソステアリルグリセリル等の低粘度で安定性の良好な油中水型エマルションを与える有機系乳化剤も開発されてきたが、これらの材料は構造中にシリコン部分を有しないため、油相中のシリコン油の割合が多い処方では安定なエマルションが得られないという課題がある。また、感触面においてもポリエーテル変性シリコンには及ばない。従って、これら有機系のW/Oエマルション用乳化剤は、油相の有機油の割合が多い処方などでポリエーテル変性シリコンと併用される場合が多い。
40

【0008】

以上が、化粧品用の油中水型エマルション用乳化剤の分野において、現在なおポリエーテル変性シリコンが重要な地位を占めている理由の一つである。

【0009】

一方で、ポリエーテル変性シリコンとは異なるノニオン系の親水性シリコンとして、古くからグリセリン変性シリコンが知られており（特許文献6～19）、それらの化粧料への応用検討も数多くなされてきた。しかし、グリセリン変性シリコンは安定製造の技術的難易度が高く、またその原料となる不飽和基含有グリセリン誘導体も高価であり商業的規模での入手が難しい等の問題がある。このため、市販されているグリセリン変性シリコンの製品数はポリエーテル変性シリコンと比べて非常に少なく、また高価である事からも、実際の利用は限られていた。
50

【 0 0 1 0 】

最近は、グリセリン変性シリコンがポリエーテル変性シリコンに比べて酸化安定性に優れると考えられることから、より安全性の高い界面活性剤として注目され始めている。例えば、ドイツでは、ポリオキシエチレン（PEG）を含有する商品に関して、消費者向けの情報提供雑誌社による検査によって安全性に否定的な認識が得られた事がきっかけとなり、ポリエーテル基を含有する原料を非ポリエーテル原料に置き換える需要が高まっている。また韓国では、ポリオキシエチレン（PEG）の酸化劣化によってホルマリンが生成し得ることから、これを含有する商品は皮膚刺激性を有する可能性があるとの懸念により、非ポリエーテル系のシリコン界面活性剤への関心が高まっている。

【 0 0 1 1 】

このような背景により、化粧品など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が見えており、それに呼応してシリコン系界面活性剤の分野においても旧来のポリエーテル変性シリコンから非ポリエーテル系親水性シリコンへと技術を進化させることが求められていた。しかしながら、従来のグリセリン変性シリコンはコストが高いこと以外にも、特許文献調査では表れてこない大きな問題点を有していた。それは、油中水型エマルジョン用乳化剤としてグリセリン変性シリコンを使用したくとも、能力が低いために化粧料の実処方での使用に耐えないという点であった。従って、より信頼のおける乳化剤であるポリエーテル変性シリコンを当該グリセリン変性シリコンと併用せざるを得ず、化粧料を全体としてPEG-FREE処方に改めるという目標は到底達成できなかったのである。

【 0 0 1 2 】

より具体的に説明すると、特許文献11の技術に示されたウンデシルグリセリルエーテル変性オルガノポリシロキサンは、油相がシリコン油である場合には安定なW/Oエマルジョンを形成できるが、油相が有機油とシリコン油の混合系乃至は有機油が主体の処方では、安定なエマルジョンが得られないという問題がある。このため、こうした処方において乳化剤として単独で立つことができず、有機系の乳化剤や長鎖アルキル・ポリエーテル共変性ジメチルポリシロキサンの助けを借りる必要があった。

【 0 0 1 3 】

また、特許文献14の技術に示された多価アルコール変性シリコンは、構造中に親油基としてリニアシロキサン分岐部を有することを特徴とし、親水基としてはトリグリセリン基、任意に第二の親油基として中鎖アルキル基を有するタイプが市販されている。この材料は、構造中に2種類の親油基を持たせたことにより、特許文献11の材料よりも幅広い油剤に対応できている。具体的には、シリコン油、アルキル鎖長の長くないエステル油やトリグリセライド、シリコン油と各種有機油の混合油に対しては、安定なW/Oエマルジョンを形成できる。しかし、油相がミネラルオイルやイソドデカンなど非極性の有機油からなる場合、及びこれら非極性油の割合の高い混合油系に対しては、乳化性能が弱いために乳化粒子径を小さくすることができず、経時や熱により粒子合一が進みエマルジョンが分離するという問題があった。このため、こうした処方において乳化剤として単独で立つことができず、有機系の乳化剤や長鎖アルキル・ポリエーテル共変性ジメチルポリシロキサン、あるいは4級アンモニウム塩型有機カチオン等で疎水化・油膨潤化した粘土鉱物などオイルゲル化剤の助けを借りる必要があった。

【 0 0 1 4 】

特許文献15の技術に示された分岐ポリグリセロール変性シリコンは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基及びエポキシ基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有するシリコンに、酸性又は塩基性触媒の存在下、2,3-エポキシ-1-プロパノールを添加/グラフト重合させて製造される。しかし、この技術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、品質変動や精製工程など課題が多い。従って、油-水共存系の安定性やエマルジョン粘度の維持等に対する責任を負う最も重要な位置づけの材料、すなわち乳化剤という役割を果たすには不向きであった。また、分岐ポリグリセロール基

10

20

30

40

50

は親水基1つ当たりの水酸基の数が非常に多いため、該親水基をシリコーンに変性する場合に反応条件や原料事情による変性数の少しのばらつきによってHLB等の親水性・親油性バランスが崩れやすく、結果としてW/Oエマルションの安定性や粘度等が分岐ポリグリセロール変性シリコーンのロットにより大きく変動するという課題があった。更に、分岐ポリグリセロール基は自己凝集力が強すぎるため、分岐ポリグリセロール変性シリコーンの粘度を非常に高くする傾向があり、これにより油相と変性シリコーンとの相溶性を低下させ、また機械乳化時のエネルギー伝達の効率を落とし、粒子径の細かい安定なW/Oエマルションを得るのが非常に難しい。

【0015】

特許文献18、19の技術に示された両末端シリコーン変性グリセリンは、化粧品の分野 10
に関して説明すると、油相がシリコーン油の場合に油中粉体分散剤として優れた性能を発揮する材料であり、油中水型エマルション用乳化剤としての機能は、本質的に、また幅広い油剤種への対応力という観点からも、少ない材料である。

【0016】

グリセリン変性シリコーンに関する特許文献6～19のうち、化粧品原料として現在市販 10
されている製品に対応する技術は上記した4つである。従って、これら以外の技術は、出願人によって商品化するほどの価値や効果は無いと判断されたものと考えられる。

【0017】

このような背景の中、本発明者らは次のような事実に気がついた。すなわち、モノグリセ 20
リン変性シリコーン、トリグリセリン変性シリコーン、更にグリセリン単位の多いポリグリセリン変性シリコーンについては、多くの特許文献により化粧料への応用検討が報告されており、そしてそれらの油中水型エマルション用乳化剤としての性能限界は市場調査の結果から明らかである。一方、ジグリセリン変性シリコーンに着目した研究は僅かであり(特許文献13)、これ以外のグリセリン変性シリコーンの化粧料への応用に関する過去の多くの特許文献の中で、実施例にジグリセリン変性シリコーンが登場する文献は僅か12例に過ぎない(特許文献14、特許文献20～30)。更に、ジグリセリン変性シリコーンを油中水型エマルション用乳化剤として検討した事例は特許文献13、26の2件のみであった。

【0018】

より詳しく説明すると、特許文献14では実施例のシロキサン化合物1がジグリセリン変 30
性シリコーンに該当するが、これを化粧料に配合した検討は実施例1の洗浄剤組成物、実施例8のメイクアップ除去剤、実施例11のメイク落としの3例であり、何れも剤系は水系であって油分を含んでいない。従って、当該文献は、ジグリセリン変性シリコーンを油中水型エマルション用乳化剤として検討した事例に当たらない。

【0019】

特許文献20～24、28、29は剤系が油中水型エマルションとは全く異なるため、ジ 40
グリセリン変性シリコーンの当該用途への検討を示したものではない。特許文献25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に関する技術であり、無臭化されたジグリセリン変性シリコーンの製法が実施例5において示され、これを用いた非水の油性ファンデーションの調製例が実施例14において開示されているのみである。従って、当該文献も、ジグリセリン変性シリコーンを油中水型エマルション用乳化剤として検討した事例には当たらない。また、特許文献30はシリコーン油を含む油剤の乳化安定性に優れた化粧料を提供するための技術とされているが、ジグリセリン変性シリコーンは合成例5に示されているのみであり、これを実際の化粧料に配合した実施例は示されていない。

【0020】

特許文献26は、特許文献14に開示された多価アルコール変性シリコーンと粘土鉱物を 50
含有することを特徴とする化粧料に関する技術であり、製造例6に特定の構造のジグリセリン変性シリコーンが示されている。また、これとジメチルジステアリルアンモニウムヘクトライトを配合した油中水型クリームが実施例14に開示されている。しかしながら、

製造例6のジグリセリン変性シリコーンを乳化剤として用いた場合、エマルションの粘度が低くなりすぎるため、粘土鉱物により油相を増粘させないかぎり、安定性を維持できないという問題があった。また、当該ジグリセリン変性シリコーンは各種有機油との相溶性が悪く、油相中の有機油の割合が高い処方では粘土鉱物を併用してもエマルションの安定性を維持できないという問題もあった。

【0021】

特許文献27は、特許文献14に開示された多価アルコール変性シリコーンのうちリニアシロキサン分岐型ポリグリセリン変性シリコーンと、粉体及び/又は着色剤とからなる粉体組成物、油中粉体分散物、並びにそれらを含む化粧料に関する発明であり、製造例1に特定の構造のジグリセリン変性シリコーンが示されている。実施例1は油中粉体分散物、実施例5は粉体組成物、実施例9、13はサンスクリーン剤、実施例17は水中油型クリーム、実施例21は油中水型クリーム、実施例23はファンデーション、実施例29はアイライナー、実施例37、38はサンカット乳液、実施例40はO/W型サンカット乳液が開示されており、これらに当該ジグリセリン変性シリコーンが配合されている。しかしながら、ここでの全ての油中水型エマルションベースの剤系(実施例9, 13, 21, 23, 29, 37, 38)において、当該ジグリセリン変性シリコーンは粉体分散剤乃至は粉体表面処理剤として用いられており、油中水型エマルション乳化剤としては、全てにおいてポリエーテル変性シリコーン及び/又は架橋型ポリエーテル変性シリコーンが使用されている。従って、当該文献も、ジグリセリン変性シリコーンを油中水型エマルション用乳化剤として検討した事例には当たらない。更には、当該ジグリセリン変性シリコーンは各種有機油との相溶性が悪く、油相中の有機油の割合が高い処方では安定な油中粉体分散物が得られないという問題もあった。

【0022】

特許文献13は、特定の構造を有するグリセリルエーテル変性オルガノ(ポリ)シロキサン、その製造方法及びそれを含有する化粧料に関する技術を開示しており、実施例2, 4, 6, 8にジグリセリン変性シリコーンに該当する化合物とその製法が示されている。また、試験例1においては実施例2の化合物、シリコーン油、水の3成分からなる単純処方での乳化力試験(油中水型エマルション)結果が、化粧料処方例1においては、実施例2の化合物を特定の組成のヘアリンス剤(水系)に配合した結果が報告されている。しかしながら、実施例2, 4, 6, 8に示されたジグリセリン変性シリコーンは各種有機油との相溶性が悪く、油相中の有機油の割合が高い処方では安定なW/Oエマルションが得られず、経時や温度により分離を起こす問題があった。このため、こうした処方において乳化剤として単独で立つことができず、有機系の乳化剤や長鎖アルキル・ポリエーテル共変性ジメチルポリシロキサンの助けを借りる必要があった。

【0023】

そこで、本件出願人は、特許文献31において、分子内にカルボシロキサンドロン構造を有する基とグリセリンあるいは多価アルコールなどの親水性基を持った共変性オルガノポリシロキサン共重合体を、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、表面処理剤として使用することを提案した。特に、その実施例13において、本件出願人らは、シロキサンドロン構造を有する基、テトラグリセリン誘導体基およびジグリセリン誘導体基を1分子中に有する新規なグリセリン誘導体変性シリコーンNo. 13を提案し、それらの油中水型乳化組成物(処方例5)およびW/Oエマルション型皮膚外用剤(処方例33)を提案した。ここで提案したグリセリン誘導体変性シリコーンは、油相がシリコーン油主体またはシリコーン油と有機油との混合系の場合に安定な油中水型エマルションを調製することができ、その化粧料としての感触にも優れるものであったが、ミネラルオイルなど非極性で比較的分子量の大きい有機油が油相の主体となる系に対しては、乳化自体が困難であり、その乳化安定性、特に高温下での長期保存安定性についても未だ改善の余地を残すものであった。

【0024】

一方、グリセリン誘導体以外の非ポリエーテル親水性シリコーンとしては、古くから糖変

10

20

30

40

50

性シリコーンが知られており（特許文献32～41）、それらの化粧品への応用検討も数多くなされてきた。しかし、特許文献32～36の技術で使用されている糖変性シリコーンは、その原料としてアミノ変性シリコーンを用いたものであるため、構造中に窒素原子を含んでいる。従って、化粧品に配合した場合に熱や光などの影響により経時で変色や異臭を発生する可能性や、また添加量によっては皮膚刺激性等の懸念も考えられ、外用剤等への応用展開にあたっては十分な安全性確認と検討が必要となる。更には、アミノ基と糖類との反応率を一定に制御すること、即ち乳化性能の安定化が難しいという問題があった。

【0025】

特許文献37～40の技術では、糖部分の構造中にグリコシド基やグリコシル基など不安定なアセタール結合が含まれる。そのため、化粧品等に配合した場合、水分や熱、僅かの酸性物質の影響等に弱く、構造変化が起きやすいという問題があった。糖変性シリコーンにおいては、特許文献37、39の技術を用いた商品が化粧品原料として市販されているが、実態はその構造中にポリオキシエチレン部（PEG）を含有している。従って、これらの材料は非ポリエーテル親水性シリコーンとは言えず、これらによって化粧料を全体としてPEG-FREE処方に改めるという目標は達成できなかった。

【0026】

最近、上述の様ないわゆる糖構造に特有の不安定性を軽減する視点から、糖の還元体である糖アルコールに着目し、これをシリコーン変性材料として利用するという新たな提案がなされた（特許文献41）。しかしながら、この材料は油相がシリコーン油である場合には安定なW/Oエマルジョンを形成できるが、油相が有機油とシリコーン油の混合系乃至は有機油が主体の処方では、安定なエマルジョンが得られないという課題があった。このため、こうした処方において乳化剤として単独で立つことができず、有機系の乳化剤や長鎖アルキル・ポリエーテル共変性ジメチルポリシロキサン（DMPS）の助けを借りる必要があり、未だその油中水型エマルジョン用乳化剤としての性能に改善の余地を残していた。

【0027】

そこで、本件出願人は、特許文献42において、分子内に炭素原子数9～30の炭化水素基と、糖アルコール基含有有機基を有する、新規な共変性オルガノポリシロキサンを、特に化粧品分野に好適に用いられる界面活性剤、粉体処理剤、表面処理剤として使用することを提案した。特に、その実施例1および実施例2において、本件出願人は、側鎖に炭素原子数10のアルキル基とキシリトール変性基を有する新規共変性シリコーンを提案し、これらを用いて、シリコーン油および有機油を用いた、化粧品としての感触に優れ、かつ40℃で1か月安定な油中水型乳化組成物を調製できることを提案した（同文献実施例3～11、その他実施例）。また、かかる共変性オルガノポリシロキサンは、比較実験の結果、テトラグリセリン誘導体基を有するポリグリセリン変性シリコーンや炭素原子数9～30の炭化水素基を有しない通常のキシリトール変性シリコーンより乳化安定性、感触に優れるものであった。

【0028】

しかしながら、本件出願人が特許文献42において提案した共変性オルガノポリシロキサンは、非ポリエーテル系の変性シリコーンとして、実用性のある乳化・分散性を示すものであり、化粧品としての感触改善効果に優れるものであったが、ポリエーテル変性シリコーンとその乳化・分散性のみを対比した場合、その乳化安定性、特に高温下での長期保存安定性については、未だ改善の余地を残すものであった。結果として、乳化処方によっては、感触面での不利やPEG-FREE処方を断念して、ポリオキシアルキレン構造を有する乳化剤を併用する場合があります、その優れた感触改善効果を維持しつつ、更なる乳化・分散性の改善が望まれていた。

【0029】

一方、本件出願人は、特許文献43において、従来のポリエーテル変性シリコーンや、分子中にポリオキシアルキレン構造を有するシリコーン系交互共重合体（ブロックコポリマー）に比して、化粧品への配合安定性および感触の改善特性に優れ、幅広い化粧品配合成

10

20

30

40

50

分と組み合わせて使用できる界面活性剤として、カルボシロキシデンドロン構造を有する基と親水性基（ポリグリセリン誘導体基または糖アルコール含有有機基等の親水性セグメント）を持った直鎖状ポリシロキサンの両末端に有するオルガノポリシロキサン共重合体を提案している。特に、その実施例 4 において、カルボシロキシデンドロン構造を有する基とジグリセリン誘導体基を有するオルガノポリシロキサン共重合体 P 4 が具体的に開示されている。しかしながら、特許文献 4 3 に記載のオルガノポリシロキサン共重合体は、油剤対応幅を含めた乳化能力面では必ずしも卓越した性能を示すものではなく、むしろ粉体分散性能に優れた特長を有するものである。また、シリコーン油主体の油剤に対しては良好な粉体分散性を示すものの、有機油主体の油相の場合には、油剤の種類によっては油相中への長期にわたる分散性が不十分となる場合があり、さらなる改善の余地を残していた。

10

【 0 0 3 0 】

以上述べたとおり、非ポリエーテル系の変性シリコーンに関しては油中水型エマルション用乳化剤への応用検討の報告例はあっても真に実用レベルに達しているものはほとんど無く、これまでに限られた構造のものが試験されたにすぎない。また、一般的なポリエーテル変性シリコーン類（ポリエーテル系の親水性シリコーン乳化剤）と対比した場合、油中水型エマルション用乳化剤として幅広い油剤に対して十分な乳化性能を有する非ポリエーテル系の変性シリコーンは知られていなかった。結果として、ポリエーテル変性シリコーンに比して感触の点で利点を有し、かつポリオキシエチレン（PEG）構造を有しないために酸化劣化の問題も生じないグリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンは、他の PEG 構造を有する親水性シリコーン乳化剤等の非イオン性の界面活性剤と併用しなければ十分な安定性を有する油中水型エマルション化粧料が調製できず、処方全体としてその感触の改善効果を十分に発揮することや化粧料を全体として 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）に改めるといった目標は達成できなかった。

20

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 3 1 】

非特許文献 1 : Y . K u m a n o , J . S o c . C o s m e t . C h e m . J a n . , 2 8 , 2 8 5 (1 9 7 7)

30

非特許文献 2 : 山口道広 , J . S o c . C o s m e t . C h e m . J a n . , 2 6 , 2 2 9 (1 9 9 3)

【 特許文献 】

【 0 0 3 2 】

特許文献 1 : 米国特許第 4 1 2 2 0 2 9 号

特許文献 2 : 米国特許第 4 2 6 8 4 9 9 号

特許文献 3 : 米国特許第 4 3 8 1 2 4 1 号

特許文献 4 : 米国特許第 4 8 5 3 4 7 4 号

特許文献 5 : 欧州特許第 1 7 6 8 8 4 号

特許文献 6 : 特公昭 6 2 - 3 4 0 3 9 号公報 (特開昭 5 7 - 1 4 9 2 9 0 号公報)

40

特許文献 7 : 特許 2 5 8 3 4 1 2 号公報 (特開昭 6 2 - 1 9 5 3 8 9 号公報)

特許文献 8 : 米国特許第 4 6 8 9 3 8 3 号

特許文献 9 : 米国特許第 4 9 0 8 2 2 8 号

特許文献 1 0 : 特公平 0 6 - 0 8 9 1 4 7 号公報 (特許 1 9 5 6 0 1 3 号公報)

特許文献 1 1 : 特許 2 6 1 3 1 2 4 号公報 (特開平 4 - 1 8 8 7 9 5 号公報)

特許文献 1 2 : 特許 2 8 4 4 4 5 3 号公報 (特開平 2 - 2 2 8 9 5 8 号公報)

特許文献 1 3 : 特許 3 3 8 9 3 1 1 号公報 (特開平 7 - 2 3 8 1 7 0 号公報)

特許文献 1 4 : 特許 3 9 7 6 2 2 6 号公報 (特開 2 0 0 2 - 1 7 9 7 9 8 号公報)

特許文献 1 5 : 特許 4 4 8 5 1 3 4 号公報 (特開 2 0 0 4 - 3 3 9 2 4 4 号公報)

特許文献 1 6 : 特開 2 0 0 5 - 0 4 2 0 9 7 号公報

50

特許文献 17 : 特開 2005 - 089494 号公報
 特許文献 18 : 特開 2005 - 344076 号公報
 特許文献 19 : 特開 2006 - 218472 号公報
 特許文献 20 : 特許 3513682 号公報 (特開平 9 - 71504 号公報)
 特許文献 21 : 特開平 10 - 316526 号公報
 特許文献 22 : 特開平 10 - 316527 号公報
 特許文献 23 : 特開平 10 - 316536 号公報
 特許文献 24 : 特開平 10 - 316540 号公報
 特許文献 25 : 特許 4187198 号公報 (国際公開特許 WO2002 / 055588 号公報)
 特許文献 26 : 特許 3678420 号公報 (国際公開特許 WO2003 / 041664 号公報)
 特許文献 27 : 特開 2004 - 169015 号公報
 特許文献 28 : 特開 2004 - 231605 号公報
 特許文献 29 : 特開 2004 - 231607 号公報
 特許文献 30 : 特開 2004 - 231608 号公報
 特許文献 31 : 国際公開特許 WO2011 / 049248 号公報
 特許文献 32 : 特開昭 62 - 068820 号公報
 特許文献 33 : 特開昭 63 - 139106 号公報
 特許文献 34 : 特開平 08 - 269204 号公報
 特許文献 35 : 国際公開特許 WO2006 / 127883 号公報
 特許文献 36 : 国際公開特許 WO2008 / 046763 号公報
 特許文献 37 : 特開平 05 - 186596 号公報
 特許文献 38 : 特開平 06 - 145023 号公報
 特許文献 39 : 欧州特許第 612759 号
 特許文献 40 : 欧州特許第 1004614 号
 特許文献 41 : 特開 2008 - 274241 号公報
 特許文献 42 : 国際公開特許 WO2011 / 136397 号公報
 特許文献 43 : 国際公開特許 WO2011 / 049246 号公報

10

20

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0033】

本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、特に油相を連続相とする場合の乳化分散性能に著しく優れた、共変性オルガノポリシロキサンを提供することを第1の目的とする。特に、本発明は、油相がシリコーン油、エステル油やトリグリセライドの場合だけでなく、従来のグリセリン変性シリコーンでは困難であったミネラルオイルやイソドデカンなど非極性有機油の場合であっても、水相や粉体を微細かつ安定に乳化ないしは分散できる結果、経時や熱によっても安定性に優れた組成物を与えることのできる、共変性オルガノポリシロキサンを提供することを第1の目的とする。

【0034】

40

また、本発明は、共変性オルガノポリシロキサン単独での乳化性能に著しく優れるため、様々な油剤を含むW/Oエマルション処方において、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設計が可能であるので、ポリオキシエチレン(PEG)の酸化劣化に伴う問題を本質的に改善することができ、かつ、共変性オルガノポリシロキサンの使用によるW/Oエマルションの感触改善効果を最大限に発揮することができる結果、感触が柔らかく自然であり、滑らかで軽く伸びのよい、しっとりとした保湿感に優れたW/Oエマルション型外用剤ないしは化粧品を与えることのできる、共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルション用乳化剤を提供することを第2の目的とする。

【0035】

50

更に、本発明は、各種油剤との相溶性および油剤中への乳化分散性に優れる共変性オルガノポリシロキサンであることから、幅広い油剤系に対して、油剤を連続相とする安定な組成物（油中水型エマルション組成物または油中粉体分散物等）を与えることのできる、界面活性剤または分散剤を提供することを第3の目的とする。

【0036】

更に、本発明は、そのような共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルション組成物を提供することを第4の目的とする。

【0037】

更に、本発明は、そのような共変性オルガノポリシロキサンを含有する外用剤ないしは化粧品を提供することを第5の目的とする。より詳細には、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンを用いることにより、優れた感触を有し、化粧品など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基またはポリオキシエチレン部を含有する化合物を含まない事の特徴とする外用剤ないしは化粧品を提供することを第5の目的とする。

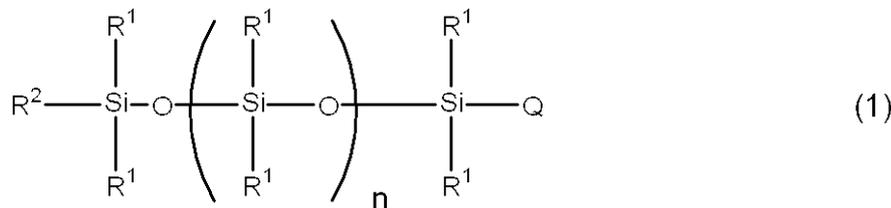
【課題を解決するための手段】

【0038】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記一般式(1)で示され、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、共変性オルガノポリシロキサンにより、上記第1の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

一般式(1)：

【化1】



{ 式中、R¹ は独立に置換もしくは非置換の炭素原子数1～12の一価炭化水素基（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するものを除く）であり、

R² は置換もしくは非置換の炭素原子数13～30の一価炭化水素基（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するものを除く）であり、

Qは糖アルコール基含有有機基（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するものを除く）またはグリセリン単位の繰り返し数の平均値が1.1～2.9の範囲内にあるグリセリン誘導体基（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するものを除く）である。

nは0～100の範囲の数である。

【0039】

また、本発明者らは、当該共変性オルガノポリシロキサンを含有してなる界面活性剤または分散剤、特に、油中水型エマルション用乳化剤、および油中水型エマルション組成物により上記第2～第4の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。さらに、本発明者らは、これらの共変性オルガノポリシロキサン等を含有する外用剤ないしは化粧品であって、好ましくはポリオキシアルキレン構造を有する化合物を含有しないものによって、上記第5の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

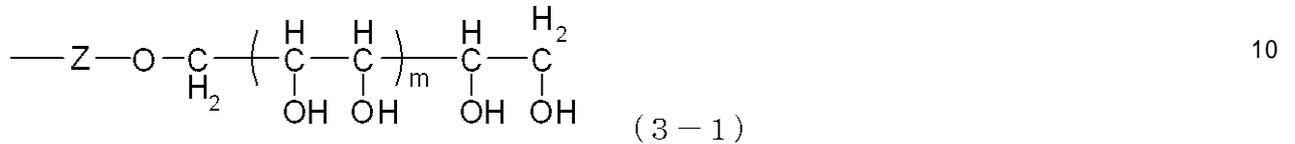
【0040】

また、本発明者らは、上記一般式(1)において、Qが二価以上の連結基（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するものを除く）を介してケイ素原子に結合した、下記構造式(3-1)～(3-2)で表される糖アルコー

ル基含有有機基または下記構造式(4-1)~(4-3)で表されるグリセリン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を、その繰返し数が平均して1.5~2.4の範囲で含有してなるジグリセリン誘導体基含有有機基(オキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有するものを除く)である共変性オルガノポリシロキサンである場合、より良く上記各課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

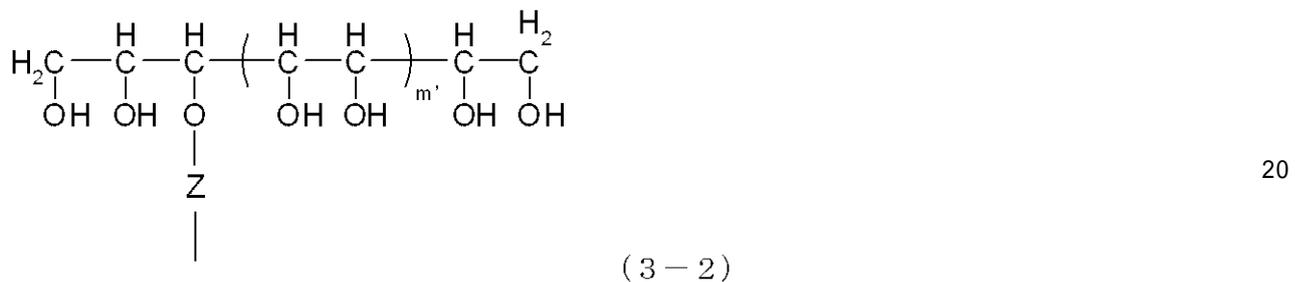
構造式(3-1)~(3-2):

【化2】



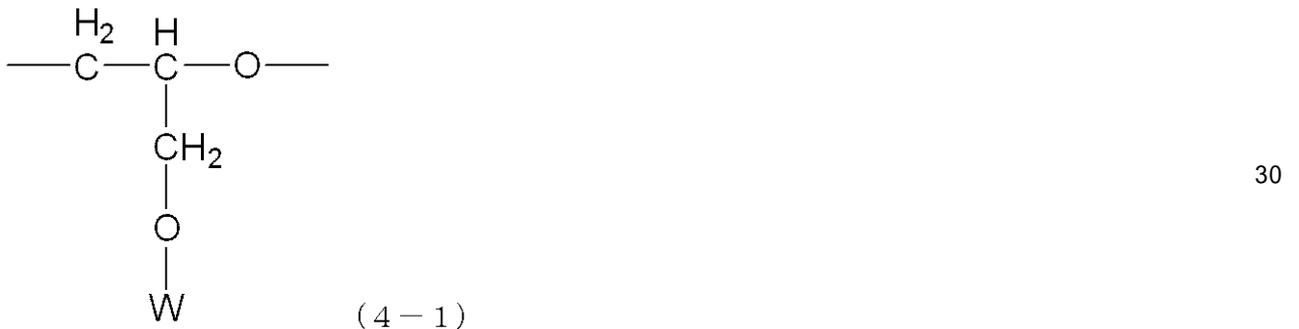
(式中、Zは二価有機基(オキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有するものを除く)を表し、mは1又は2である)

【化3】



(式中、Zは上記のとおりであり、m'は0又は1である)

【化4】



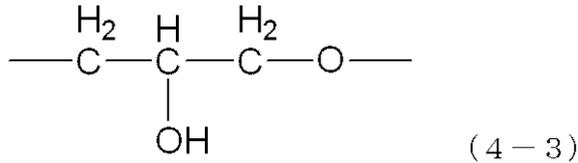
(式中、Wは水素原子または炭素原子数1~20のアルキル基。)

【化5】



(式中、Wは前記同様の基)

【化6】



【0041】

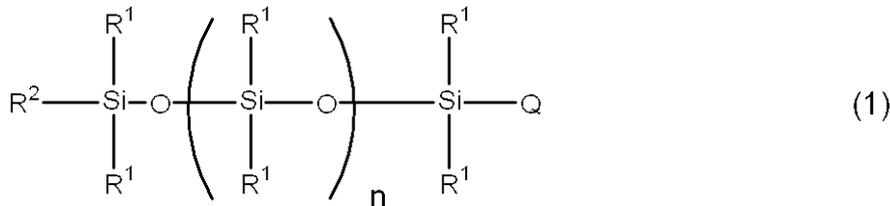
すなわち、上記目的は、

「[1] 下記一般式(1)で示され、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、共変性オルガノポリシロキサン。

10

一般式(1)：

【化7】



{式中、R¹は独立に置換もしくは非置換の炭素原子数1~12の一価炭化水素基(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するものを除く)であり、

20

R²は置換もしくは非置換の炭素原子数13~30の一価炭化水素基(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するものを除く)であり、

Qは糖アルコール基含有有機基(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するものを除く)またはグリセリン単位の繰り返し数の平均値が1.1~2.9の範囲内にあるグリセリン誘導体基(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するものを除く)である。

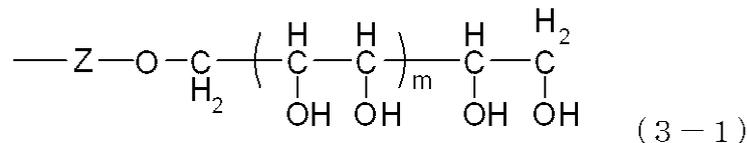
nは0~100の範囲の数である。

[2] 上記一般式(1)において、Qが、二価以上の連結基(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するものを除く)を介してケイ素原子に結合した、下記構造式(3-1)~(3-2)で表される糖アルコール基含有有機基または下記構造式(4-1)~(4-3)で表されるグリセリン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を、その繰り返し数が平均して1.5~2.4の範囲で含有してなるジグリセリン誘導体基含有有機基(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するものを除く)である、請求項1に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

30

構造式(3-1)~(3-2)：

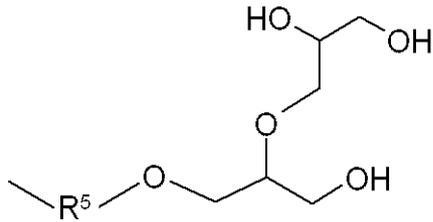
【化8】



40

(式中、Zは二価有機基(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するものを除く)を表し、mは1又は2である)

【化 1 4】



(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含有有機基を含むことを特徴とする、前記[1]または[2]に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

10

[4] 上記一般式(1)において、 R^1 がメチル基またはフェニル基であり、 R^2 がハロゲン原子置換もしくは非置換の炭素原子数14~24のアルキル基であることを特徴とする、前記[1]~[3]のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

[5] 前記[1]~[4]のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する界面活性剤または分散剤。

[6] 油剤を連続相とする組成物の調製に用いる界面活性剤または分散剤である、前記[5]に記載の界面活性剤または分散剤。

[7] 油中水型エマルション用乳化剤である、前記[5]または[6]に記載の界面活性剤。

[8] 前記[1]~[4]のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する、油中水型エマルション組成物。

20

[9]

(S) 前記[1]~[4]のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン、

(T) 水、及び、

(U) シリコン油、非極性有機化合物及び低~高極性有機化合物からなる群から選択される5~100で液状の少なくとも1種の油剤を含む油中水型エマルション組成物。

[10] 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する化合物を含有しないことを特徴とする、前記[8]または[9]に記載の油中水型エマルション組成物。

[11] 前記[1]~[4]のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する、外用剤または化粧品。

30

[12] 前記[8]~[10]のいずれか1項に記載の油中水型エマルション組成物を含有する、外用剤または化粧品。

[13] 油中水型エマルションの形態である、前記[11]または[12]に記載の外用剤または化粧品。

[14] 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する化合物を含有しないことを特徴とする、前記[11]~[13]のいずれか1項に記載の外用剤または化粧品。」により達成される。

【発明の効果】

【0042】

40

本発明により、特に油相を連続相とする場合の乳化分散性能に著しく優れた、トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを提供することができる。特に、本発明の共変性オルガノポリシロキサンは油相がシリコン油、エステル油やトリグリセライドの場合だけでなく、従来のグリセリン変性シリコンでは困難であったミネラルオイルやイソドデカンなど非極性有機油の場合であっても、水相や粉体を微細かつ安定に乳化分散できる結果、経時や熱によっても安定性に優れた組成物を与えることのでき、ポリエーテル変性シリコンなどPEG含有化合物を用いること無く、幅広い油剤系に対して水相または粉体を安定に乳化分散させることができ、経時や熱によっても安定性に優れた組成物を得ることができるため、外用剤や化粧品など最終消費者向け商品の構成を全体として環境適合性の高いPEG-FREE処方に創りかえることができる。

50

【0043】

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを用いることにより、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設計が可能であるので、ポリオキシエチレン（PEG）の酸化劣化に伴う問題を本質的に改善することができ、かつ、ジグリセリン誘導体変性シリコーンないしは糖アルコール変性シリコーンの使用によるW/Oエマルションの感触改善効果を最大限に発揮することができる結果、感触が柔らかく自然であり、滑らかで軽く伸びのよい、しっとりとした保湿感に優れたW/Oエマルション型外用剤ないしは化粧料を与えることのできる、共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルション用乳化剤を提供することができる。

【0044】

さらに、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを用いることにより、幅広い油剤系に対して、油剤を連続相とする安定な組成物（油中水型エマルション組成物、油中ポリオール型エマルション組成物、油中極性溶媒型エマルション組成物または油中粉体分散物）を与えることのできる、界面活性剤または分散剤を提供することができる。

【0045】

さらに、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを用いることにより、共変性オルガノポリシロキサンの使用によるW/Oエマルションの感触改善効果を最大限に発揮することができ、かつ経時安定性に優れた油中水型エマルション組成物を提供することができる。

【0046】

さらに、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを用いることにより、優れた感触を有し、化粧品など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基またはポリオキシエチレン部を含有する化合物を含まない事の特徴とする外用剤ないしは化粧料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

以下、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサン、その界面活性剤または分散剤としての使用、特に油中水型エマルション用乳化剤としての使用について、詳細に説明する。また、本発明の共変性オルガノポリシロキサンを用いた外用剤または化粧料、特に好適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有する化合物を含有しないことを特徴とする外用剤または化粧料について詳細に説明する。本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、特定鎖長の直鎖状のポリシロキサン鎖の一方の分子鎖末端が特定の親水性基で変性され、他方の末端が炭素原子数13～30の一価炭化水素基により変性された構造を取り、以下、かかる構造をとる末端共変性オルガノポリシロキサンを、「トリブロック型共変性オルガノポリシロキサン」と表現することがある。

【0048】

なお、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載された共変性オルガノポリシロキサン、特許文献42（国際公開特許 WO2011/136397号公報）に記載された共変性オルガノポリシロキサン、および特許文献43（国際公開特許 WO2011/049246号公報）に記載されたオルガノポリシロキサン共重合体と共通の用途に適用することが可能であり、界面活性剤（乳化剤）、各種処理剤（粉体分散剤または表面処理剤）としての使用、特に乳化剤や粉体処理剤としての使用および化粧料原料としての使用、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、種類および処方例においても、各特許文献に開示された共変性オルガノポリシロキサンまたはオルガノポリシロキサン共重合体と同様に使用でき、各種化粧料に配合することができる。本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、優れた感触を有し、更に幅広い油剤に対しても、単独で水相を安定に乳化分散する能力や粉体を安定に分散する能力に著しく優れるため、前記特許文献に記載の共変性オルガノポリシロキサンまたはオルガノ

10

20

30

40

50

ポリシロキサン共重合体を使用した場合より、長期安定性に優れた乳化組成物形成しかつ優れた感触を付与する。このため、上記の特許文献31、42、43に開示された共変性オルガノポリシロキサンの各用途において、全体として経時安定性や感触をさらに改善し、かつ、必要に応じてPEG-FREE処方に改良した外用剤ないしは化粧品を提供することができる利点がある。

【0049】

本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、特に界面活性剤、乳化剤、(粉体)分散剤として優れた材料であるが、この他にも、感触改良剤、保湿剤、バインダー、表面処理剤、皮膚用の付着・粘着剤(Skin Adhesive)としての効果も有する。また、水と組み合わせることにより皮膜剤、粘度調整剤として機能させることもできる。

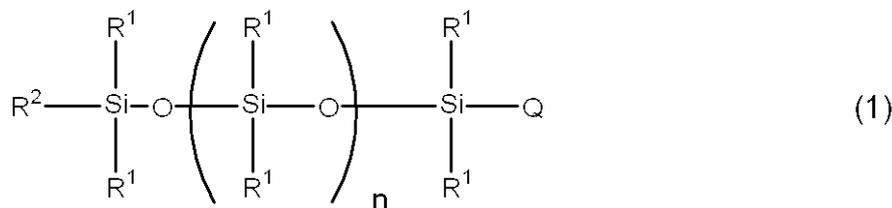
10

【0050】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、特定鎖長の直鎖状のポリシロキサン鎖の一方の分子鎖末端が特定の親水性基で変性され、他方の末端が炭素原子数13~30の一価炭化水素基により変性された構造を取り、具体的には、下記一般式(1)で示される共変性オルガノポリシロキサンである。

一般式(1)：

【化15】



20

{式中、R¹は独立に置換もしくは非置換の炭素原子数1~12の一価炭化水素基(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するものを除く)であり、

R²は置換もしくは非置換の炭素原子数13~30の一価炭化水素基(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するものを除く)であり、

Qは糖アルコール基含有有機基(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するものを除く)またはグリセリン単位の繰り返し数の平均値が1.1~2.9の範囲内にあるグリセリン誘導体基(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するものを除く)である。

30

nは0~100の範囲の数である。

【0051】

さらに、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、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を特徴とする。より好適には、分子内に、親水基として特定の糖アルコール基含有有機基またはグリセリン単位の繰り返し数の平均値が1.1~2.9(より好ましくは1.5~2.4)の範囲内にあるグリセリン誘導体基のみを有し、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するオキシアルキレン変性基またはこれに類する構造が存在しないことが好ましい。オキシアルキレン構造を含有するオキシアルキレン変性基またはこれに類する構造が分子中に存在すると、ポリオキシエチレン(PEG)の酸化劣化に伴う問題を本質的に改善するという本発明の目的が達成できず、また、ポリオキシアルキレン変性基を含むと、これを配合した化粧品、特に油中水型エマルジョン化粧品の油性感やべとつき等が抑制できず、親水性基として前記糖アルコール基含有有機基または前記グリセリン誘導体基のみを含む場合に比べ、その感触が顕著に悪化する場合がある。また、グリセリン単位の繰り返し数の平均値が前期下限未満、あるいは上限を超えると、グリセリン誘導体変性シリコーンの乳化分散性能が悪化し、特に、有機油を含む油相への対応が困難となり、長期間に亘って安定な油中水型エマルジョン組成物を得ることができな

40

50

い点で好ましくない。

【0052】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、上記一般式(1)で示されるものであり、式中、 R^1 は、独立に置換もしくは非置換の炭素原子数1~12の一価炭化水素基であって、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しないものである。本発明において、 R^1 は、本発明の目的に反しない限り、親水性基以外の有機基、例えば、アルコキシ基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、アシル基、エステル基、メルカプト基等を含む有機基により置換された炭素原子数1~12の一価炭化水素基であっても良いが、トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化・分散性
10
の見地から、ハロゲン原子置換もしくは非置換の直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1~8の一価炭化水素基であることが好ましく、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。最も好適には、全ての R^1 は、メチル基またはフェニル基である。

【0053】

上記一般式(1)において、 R^2 は置換もしくは非置換の炭素原子数13~30の一価炭化水素基であって、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しないものであり、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの特徴的な官能基の一つである。本発明に係る R^2 は炭素原子数13以上の長鎖炭化水素基であり、特定鎖長の直鎖状のポリシロキサン鎖の一方の分子鎖末端にかかる構造の一価炭化水素基を有することにより、トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの分子内における R^2 側の有機系油相との親和性が改善される。これにより、他方の分子鎖末端に
20
有する特定の親水性官能基との相乗効果が生じ、油相がシリコーン油の場合だけでなく、特に、油相が有機油とシリコーン油の混合系乃至は有機油が主体の油相に対する、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化・分散性を大きく改善することができる。乳化・分散性の観点からは、 R^2 は炭素原子数14~30の長鎖炭化水素基である
30
ことが好ましく、炭素原子数14~24の長鎖炭化水素基であることが特に好ましい。一方、炭素原子数が前期下限未満の一価炭化水素基を用いた場合、例え類似した構造および親水性官能基を分子鎖末端に有するトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンであっても、その乳化・分散性を十分改善することはできない。なお、炭素原子数が上記上限を超えるものは、共変性オルガノポリシロキサンの固形性(ワックス性)が顕著となり特にスキンケア用途では感触面の不利が生じるほか、市場において工業的な規模での入手が困難であり、量産性に乏しい。

【0054】

R^2 は、本発明の目的に反しない限り、親水性基以外の有機基、例えば、アルコキシ基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、アシル基、エステル基、メルカプト基等を含む有機基
40
により置換された炭素原子数13~30の一価炭化水素基であっても良いが、トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化・分散性
の見地から、ハロゲン原子置換もしくは非置換の炭素原子数14~30の一価炭化水素基であることが好ましく、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13~30、より好ましくは炭素原子数14~30、特に好ましくは炭素原子数14~24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、ハロゲン原子置換一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数13~30、より好ましくは炭素原子数14~30のパーフルオロアルキル基が挙げられる。このような一価炭化水素基は、特に、炭素原子数14~30のアルキル基であることが好ましく、一般式： $-(CH_2$
50

) ν -CH₃ (ν は12~29の範囲の数)で表される基が例示される。トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化・分散性を見地から、炭素原子数14~24のアルキル基が特に好ましい。

【0055】

上記一般式(1)において、Qは糖アルコール基含有有機基またはグリセリン単位の繰り返し数の平均値が1.1~2.9の範囲内にあるグリセリン誘導体基であって、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しない特定の親水性基である。特定鎖長の直鎖状のポリシロキサン鎖の一方の分子鎖末端に前記糖アルコール基含有有機基または前記グリセリン誘導体基である親水基を有することにより、他方の分子鎖末端に有する長鎖炭化水素基(R^2)との相乗効果が生じ、油相がシリコーン油の場合だけでなく、特に、油相が有機油とシリコーン油の混合系乃至は有機油が主体の油相に対する、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化・分散性を大きく改善することができる。

10

【0056】

以下、Qであるグリセリン誘導体基と糖アルコール基含有有機基について、より具体的に説明する。

【0057】

Qであるグリセリン誘導体基は、グリセリン単位の繰り返し数の平均値が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。すなわち、Qであるグリセリン誘導体基は、ジグリセリン誘導体基を主として含有する。グリセリン単位の繰り返し数の平均値が前期下限未満、あるいは上限を超えると、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの乳化分散性能が悪化することがあり、特に、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ない場合がある。

20

【0058】

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30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。すなわち、本発明のジグリセリン誘導体変性シリコーンは、グリセリン単位の繰り返し数の平均値が上記範囲にあり、かつ、その繰り返し数が2であるものが主たる親水性基であってもよいし、高純度のジグリセリン部のみが主たる親水基であってもよい。一方、グリセリン単位の繰り返し数が3である精製トリグリセリン誘導体変性シリコーンと1であるモノグリセリン誘導体変性シリコーンを1:1の物質量比で混合したようなグリセリン誘導体変性シリコーンの混合物は、各成分の乳化分散性能がそもそも悪いから、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンとして好適に用いることができない。

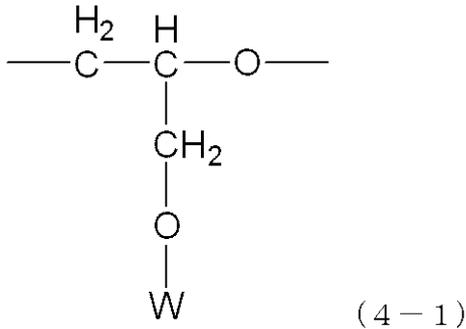
30

【0059】

かかるグリセリン誘導体基は、好適には、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種以上のグリセリン単位を、平均して1.5~2.4の範囲で含有してなるジグリセリン誘導体基含有有機基(但し、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)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。

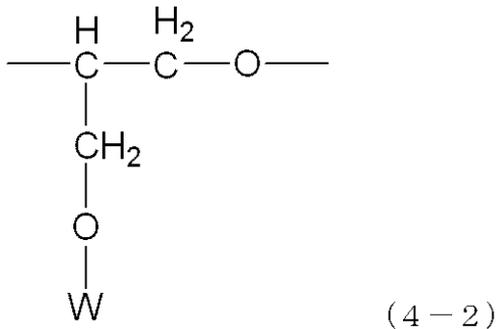
40

【化 1 6】



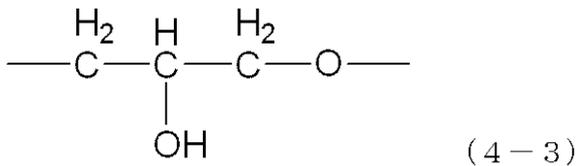
(式中、Wは水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基。)

【化 1 7】



(式中、Wは前記同様の基)

【化 1 8】



【0060】

式(4-1)～(4-3)中、Wは水素原子または炭素原子数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。

【0061】

ジグリセリン誘導体基は、グリセリン単位の繰り返し数が平均して1.5～2.4の範囲であり、より好適には平均して2であって、グリセリン単位の繰り返し構造が分岐を有しないことが好ましいが、その一部がポリグリセロール基またはポリグリシジルエーテル基のように、一部に分岐構造を有する構造であっても良い。

【0062】

2価の連結基は、前記ジグリセリン誘導体基に含まれる、ケイ素原子への結合部位であって、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含有しない二価有機基である。具体的には、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または分岐鎖状のアルキレン基；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などのアルキレノキシベンジレン基が例示される。好適には、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。

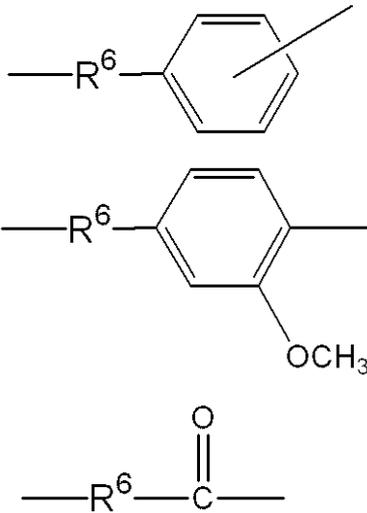
10

20

30

40

【化19】



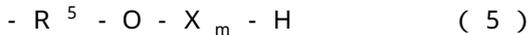
10

(式中、 R^6 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。)

20

【0063】

前記ジグリセリン誘導体基は、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。

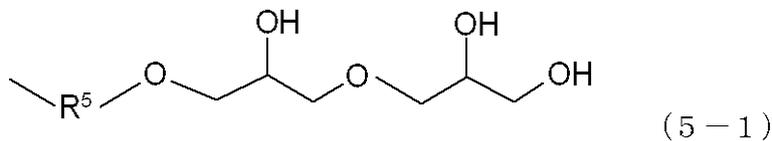
式中、 R^5 はオキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が 2 以上のオキシアルキレン構造を含有しない二価有機基であり、上記の 2 価の連結基と同様の基が例示される。 X は前記の構造式(4-1) ~ (4-3) で表される親水性単位から選択される少なくとも 1 種以上のグリセリン単位である。 m はグリセリン単位の繰返し数であり、平均して 1.5 ~ 2.4 の範囲の数である。なお、各グリセリン単位の繰返し数の好適範囲は、前記同様である。

30

【0064】

最も好適には、ジグリセリン誘導体基含有有機基は、下記一般式(5-1)

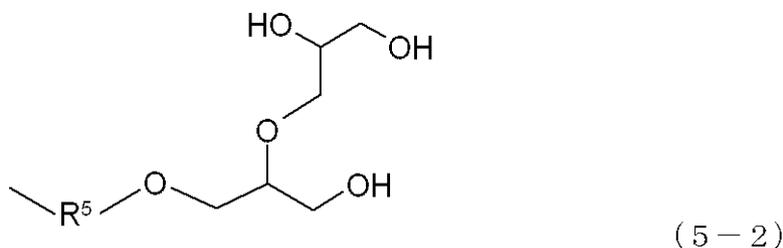
【化20】



(式中、 R^5 はオキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が 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)

40

【化21】



50

(式中、R⁵は上記のとおりである)で表わされるジグリセリン誘導体基含有有機基である。

【0065】

本発明に係る本発明のトリブロック型共変性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含有有機基は、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。

【0066】

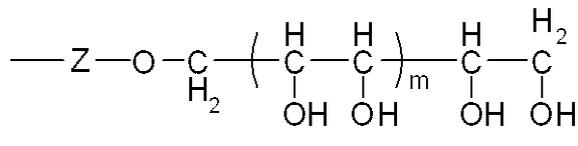
一般式(1)において、Qである糖アルコール含有有機基は、オキシアルキレン単位の繰り返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有さず、糖アルコール部位を有する限りその構造は限定されるものではないが、二価有機基(オキシアルキレン単位の繰り返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有するものを除く)を介して糖アルコール残基がケイ素原子に結合することが好ましい。

【0067】

したがって、Qは、好ましくは、下記構造式(3-1)~(3-2)で表される糖アルコール基含有有機基である。

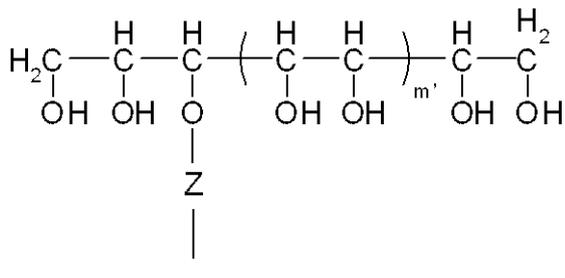
構造式(3-1)~(3-2)：

【化22】



(式中、Zは二価有機基(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するものを除く)を表し、mは1又は2である)

【化23】



(式中、Zは上記のとおりであり、m'は0又は1である)

【0068】

前記糖アルコール変性シリコーンは、上記構造式(3-1)又は(3-2)で表される糖アルコール含有有機基のうち、少なくとも1種がケイ素原子に結合していることを特徴とする。一般式(3-1)又は(3-2)のZで表される二価有機基は、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。

【0069】

Qである糖アルコール含有有機基は、糖アルコール含有有機基としては、一般式(3-1)において、Zがプロピレン基であり、m=1である場合が特に好ましい。同様に、糖アルコール含有有機基として、一般式(3-2)において、Zがプロピレン基であり、m'=0である場合が特に好ましい。この場合の糖アルコール含有有機基は構造式(3-1)又は(3-2)に対応して、構造式：-C₃H₆-OCH₂[CH(OH)]₃CH₂OH

又は、

構造式：-C₃H₆-OCH{CH(OH)CH₂OH}₂

で示されるキシリトール残基(以下、単に「キシリトール残基」或いは「キシリトール変性基」という)である。

10

20

30

40

50

【0070】

上記の通り、キシリトール残基は、構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、又は、構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示される基であるが、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンにおいて、これらのキシリトール残基は1種類であっても2種類であってもよい。したがって、上記一般式(1)において、Qの全てが、構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、又は、構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示されるキシリトール残基のみからなるものであってもよく、或いは、Qが、構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、及び、構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示される2種類のキシリトール残基から構成されてもよい。後者の場合は、その構成比(物質量比)が5:5~10:0の範囲であることが好ましく、8:2~10:0の範囲であることが、特に好ましい。なお、10:0の場合とは、Qが、実質的に構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ で示されるキシリトール残基のみからなるものである。

10

【0071】

また、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンが、2種類以上の糖アルコール変性オルガノポリシロキサンの混合物である場合には、該混合物は、上記一般式(1)中のQが構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ で示されるキシリトール残基のみからなるトリブロック型共変性オルガノポリシロキサン、上記一般式(1)中のQが構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示されるキシリトール残基のみからなるトリブロック型共変性オルガノポリシロキサン、並びに、上記一般式(1)中のQが、構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、及び、構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示される2種類のキシリトール残基から構成される糖アルコール変性オルガノポリシロキサン(構成比(物質量比)は5:5~10:0の範囲であることが好ましく、8:2~10:0の範囲であることが、特に好ましい)からなる群から選択される少なくとも2種類のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含むことができる。更に、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、上記一般式(1)中のQが、構造式： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、及び、構造式： $-C_3H_6-OCH\{CH(OH)CH_2OH\}_2$ で示される2種類のキシリトール残基から構成(構成比(物質量比)は5:5~10:0の範囲であることが好ましく、8:2~10:0の範囲であることが、特に好ましい)され、その構成比が異なる少なくとも2種類のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。

20

30

【0072】

本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、ジグリセリン誘導体基または糖アルコール基含有有機基である親水性基により変性され、他方の分子鎖末端が炭素原子数13~30の一価炭化水素基により変性されていることに加え、直鎖状のポリシロキサン鎖の重合度が特定の範囲にあることを、さらなる特徴とする。

【0073】

具体的には、一般式(1)において、nは0~100の範囲の数であり、0であるとき、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、両末端共変性ジシロキサンである。油中水型エマルション用乳化剤ないしは油中粉体分散剤として使用する場合の乳化ないしは分散性能の見地から、nは、0~80の範囲がより好ましく、0~60の範囲の数であることが特に好ましい。

40

【0074】

(トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの合成反応)

前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、分子鎖両末端に反応性官能基を有する特定鎖長の直鎖状オルガノポリシロキサンに対して、分子鎖の片末端に、反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭素原子数13~30の炭化水素および分子鎖の片末端に反応性官能基を有するジグリセリン誘導体または糖アルコール含有有機化合物を付加反応さ

50

せることにより得ることができる。付加反応の種類は、特に制限されるものではないが、反応のコントロール、純度および収率の点から、ヒドロシリル化反応触媒の存在下において付加反応させることが好ましい。

【0075】

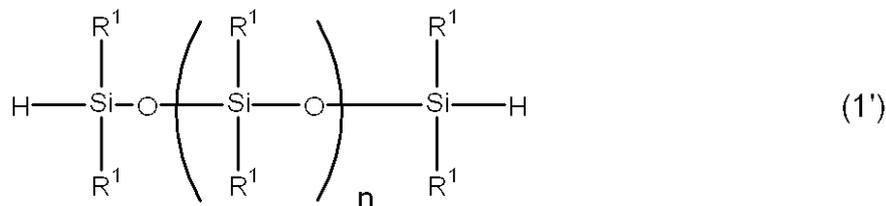
より具体的には、(A) 下記一般式(1')で示される分子鎖両末端に珪素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと、(B) 分子鎖の片末端に、反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭素原子数13~30の炭化水素 {成分(A)に対して概略1/2モル当量となる量} を(C) ヒドロシリル化反応触媒の存在下において付加反応させた後、(D) 分子鎖末端に1個のアルケニル基を有するジグリセリン誘導体または糖アルコール含有有機化合物 {成分(A)に対して概略1/2モル当量となる量} をさらに付加反応させる製造方法が例示される。

10

【0076】

一般式(1'):

【化24】



20

(式中、R¹は前記同様の基であり、nは前記同様の範囲の数である。)

【0077】

前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの合成に用いる、(B) 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13~30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-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。

【0078】

前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの合成に用いる、(C-1) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有するジグリセリン誘導体は、好適には、分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するジグリセリン誘導体である。これらは、アリルジグリセロール、アリルジグリシジルエーテル、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ジ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。

30

【0079】

本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンにおいて、特に油中水型エマルション用乳化剤としての使用等、油剤を連続相とする安定な組成物(油中水型エマルション組成物または油中粉体分散物)を与えることのできる、界面活性剤または分散剤としての使用および化粧品への使用の観点から、成分(a)は、具体的には、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である。

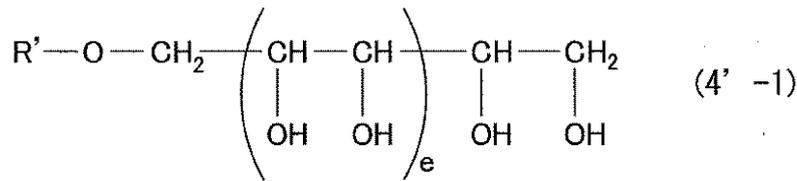
【0080】

同様に、トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの合成に用いる、(C-2) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する糖アルコール官能性有機化合物としては

40

下記一般式(4'-1):

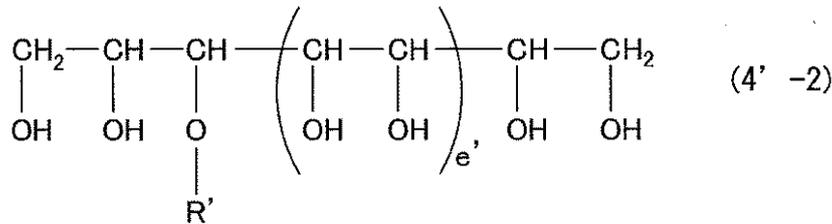
【化25】



(式中、R' は不飽和有機基を表し、e は 1 又は 2 であり、好ましくは 1 である)、又は、下記一般式(4'-2)：

10

【化26】



(式中、R' は不飽和有機基を表し、e' は 0 又は 1 であり、好ましくは 0 である)で表される糖アルコールのモノ不飽和エーテル化合物が好ましい。

20

【0081】

不飽和有機基は、不飽和基を有する限り特に限定されるものではないが、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。アリル基が好ましい。

【0082】

前記糖アルコールのモノ不飽和エーテル化合物としては、糖アルコールのモノアリルエーテルが好ましく、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH_2 [CH(OH)]_3 CH_2 OH$ 、又は、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH [CH(OH)CH_2 OH]_2$ で表されるキシリトールモノアリルエーテル(以下、「キシリトールモノアリルエーテル」という)がより好ましい。キシリトールモノアリルエーテルは、公知の方法により合成することができる。

30

【0083】

キシリトールモノアリルエーテルは、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH_2 [CH(OH)]_3 CH_2 OH$ 、又は、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH [CH(OH)CH_2 OH]_2$ で示される化合物のうち一方のみであってもよく、これらの混合物であっても特に制限なく用いることができる。特に、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH_2 [CH(OH)]_3 CH_2 OH$ 、又は、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH [CH(OH)CH_2 OH]_2$ で示されるキシリトールモノアリルエーテルのいずれかを精製して原料として使用するか、或いは、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH_2 [CH(OH)]_3 CH_2 OH$ 、及び、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH [CH(OH)CH_2 OH]_2$ で表されるキシリトールモノアリルエーテルを物質質量比で、5 : 5 ~ 10 : 0 の範囲で含有してなるキシリトールモノアリルエーテルを原料として使用することが好ましく、後者の場合は、8 : 2 ~ 10 : 0 の範囲で含有してなるキシリトールモノアリルエーテルの使用がより好ましい。なお、10 : 0 の場合には、原料は、実質的に、構造式： $CH_2 = CH - CH_2 - OCH_2 [CH(OH)]_3 CH_2 OH$ で表されるキシリトールモノアリルエーテルのみからなる精製物である。

40

【0084】

トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを合成するためのヒドロシリル化反応は、

50

溶媒の存在下または不存在下、公知の方法に従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などのアルコール系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；ジオキサン、THFなどのエーテル系溶剤；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などの脂肪族炭化水素系溶剤；四塩化炭素などの塩素化炭化水素系の有機溶剤を挙げることができる。

【0085】

ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に行うことにより低温で短時間に反応が進行するので好ましい。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、イリジウムなど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、カーボンブラックなど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、白金アルコラート触媒など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。

10

【0086】

ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常30~120度であり、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。

【0087】

その他、本願に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの合成にあたっては、出願人らが上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0110~0122により開示した反応、精製、および酸性物質による低臭化処理等と共通の方法を採用することができる。特に、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、その主たる用途が化粧料または外用剤であるから、安全性および臭気の観点から、精製、および酸性物質による低臭化処理等を行うことが特に好ましい。

20

【0088】

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、その低臭化の観点から、25度で固体であり、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度における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（好適には、硫酸水素ナトリウム等）で処理することが好ましい。例えば、上記の通り（1）ヒドロシリル化反応により合成されたジグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の反応系（例えば、フラスコなどの反応容器）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などを意味する。酸性無機塩を用いた処理工程は、水および/または親水性媒体の存在下に行うことが好ましい。

30

【0089】

上記の低臭化処理後には、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く、上記の酸性物質による処理および臭気の原因物質のストリッピングは、複数回行うことが好ましい。

40

【0090】

また、前記酸処理工程後に、特に、得られたトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンまたはそれを含む組成物に対して、さらに、100ppm~50000ppmに相当する量のアルカリ性緩衝剤（リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等）を添加することが、低臭化の観点から好ましい。

【0091】

〔トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの用途〕

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、単独での乳化性能に著しく優れるため、油相がシリコーン油、エステル油やトリグリセライドの場合だけでなく、従来グリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンでは困難であったミネラルオイルやイソ

50

ドデカンなど非極性有機油主体の油相の場合であっても、水相や粉体等を微細かつ安定に乳化分散できる結果、経時や熱によっても安定性に優れた組成物を与えることができる。特に、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、疎水性の長鎖アルキル基とシリコン主鎖と特定の親水基とを同一分子内に規則的な形態で有しており、それらのバランスが絶妙であることから、幅広い油剤系に対して、油剤を連続相とする安定な組成物（油中水型エマルション組成物、油中ポリオール型エマルション組成物、油中極性溶媒型エマルション組成物または油中粉体分散物）を与えることのできる、界面活性剤または分散剤として極めて有用である。特に、油中水型エマルション用乳化剤ないしは油中粉体分散剤として好適である。

【0092】

また、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、様々な油剤を含むW/Oエマルション処方において、有機系乳化剤やポリエーテル変性シリコン、4級アンモニウム塩型有機カチオン等で疎水化・油膨潤化した粘土鉱物などのオイルゲル化剤の助けを借りなくとも、幅広い油剤種を含む乳化系を安定化できるため、油剤および当該トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの感界面での相乗効果が最大限に発揮される結果、柔らかく自然であり、滑らかで軽く伸びのよい、しっとりとした保湿感に優れたW/Oエマルション型外用剤ないしは化粧品を提供することができる。

【0093】

その他、本発明に係る新規なトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの界面活性剤としての使用は、出願人らが上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0124～0147に開示した共変性オルガノポリシロキサンの界面活性剤としての使用および各乳化組成物の調製と共通であり、特に、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、油中水型エマルション化粧品に用いる界面活性剤として好適である。

【0094】

<界面活性剤、分散剤および油中水型エマルション用乳化剤>
本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、油剤を連続相とする安定な組成物（油中水型エマルション組成物、油中ポリオール型エマルション組成物、油中極性溶媒型エマルション組成物または油中粉体分散物）を与えることのできる、界面活性剤または分散剤として用いることができ、特に、油中水型エマルション用乳化剤は、通常油相中に水相が分散した油中水型エマルションだけでなく、油相中にポリオール相が分散した油中ポリオール型エマルションや、非極性の油相中に極性溶媒が分散した油中極性溶媒型エマルション等の乳化剤としても好適に使用できる。さらに、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、油相中に各種粉体を均一分散させる分散剤としての性能にも優れるため、油中水型エマルションの調製の際、所望により粉体分散剤としても使用することができる。

【0095】

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する界面活性剤、分散剤および油中水型エマルション用乳化剤は、化粧品又は外用剤用途への使用が好適であり、各種化粧品又は外用剤の原料として好適に配合することができる。特に、当該トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを化粧品や外用剤全体の0.1～40質量%程度の範囲で使用するのが好ましい。

【0096】

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、従来のポリエーテル変性シリコンとは異なり、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い。従って、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-t-ブチル-p-クレゾール）、ビタミンE等を添加すると更に安定性が向上する。このとき、使用する酸化防止剤の添加量は、その重量（質量）においてトリブロック型共変性オルガノ

10

20

30

40

50

リシロキサンに対し10～1000ppm、好ましくは50～500ppmとなる範囲である。

【0097】

<その他の用途>

本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、感触改良剤、保湿剤、バインダー、表面処理剤、皮膚用の付着・粘着剤(Skin Adhesive)として利用することもできる。また、水と組み合わせることにより皮膚剤、粘度調整剤として利用することもできる。

【0098】

(外用剤又は化粧料用原料)

外用剤及び化粧料用の原料中に占める当該トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンの割合は、原料の全重量(質量)を基準にして、10～100重量(質量)%が好ましく、20～100重量(質量)%がより好ましく、30～100重量(質量)%が更により好ましい。これは、本発明にかかるトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンをシリコーン油や有機油、アルコール類等適当な媒体で希釈して外用剤及び化粧料用の原料として扱うことが出来るためである。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)%の範囲で使用することができる。

【0099】

(外用剤・化粧料)

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、外用剤又は化粧料に好適に配合することができ、本発明の外用剤又は化粧料を構成することができる。特に、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、単独での乳化性能に著しく優れるため、油相がシリコーン油、エステル油やトリグリセライドの場合だけでなく、従来のグリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンでは困難であったミネラルオイルやイソドデカンなど非極性有機油の場合であっても、水相や粉体等を微細かつ安定に乳化分散できる結果、経時や熱によっても安定性に優れた組成物を与えることができるので、油中水型エマルションの形態である外用剤又は化粧料に好適に配合しうる。

【0100】

また、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、従来のグリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンに比して、単独での乳化性能に著しく優れるため、オキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有する化合物、具体的には、ポリオキシアルキレン構造を有するノニオン系の界面活性剤を配合することなく、安定な化粧品の剤形および製剤を設計しうるという利点がある。さらに、ジグリセリン誘導体含有基および糖アルコール含有有機基は、ポリオキシエチレン(PEG)構造を有しないために酸化劣化の問題を生じることがなく、かつ、ポリオキシアルキレン構造を有するノニオン系の界面活性剤(例えばポリエーテル変性シリコーン類)と異なり、油中水型エマルションの形態である外用剤又は化粧料の油性感やべとつきを抑制し、感触が柔らかく自然であり、滑らかで軽く伸びのよい、しっとりとした保湿感に優れたW/Oエマルション型外用剤ないしは化粧料を与えることができる。

【0101】

このため、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する外用剤又は化粧料においては、ポリオキシエチレン(PEG)の酸化劣化に伴う問題を本質的に改善して、優れた感触を有し、化粧品など最終消費者向け商品の構成を全体としてPEG-FREE処方とする選択をする場合には、オキシアルキレン単位の繰返し数の平均値が2以上のオキシアルキレン構造を有する化合物を配合しないことが極めて好ましい。また、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサン以外の従来のグリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンでは、かかる目的を達成することは困難である。

【0102】

外用剤は人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであり、例えば、医薬有効成分を配合して各種疾患の治療に使用することができる。化粧品も人体の皮膚、爪、毛髪等に適用されるものであるが、美容目的で使用されるものである。外用剤又は化粧品としては、制限は無いが、制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤若しくは皮膚化粧品、メイクアップ料、油性化粧品、スキンケア化粧品又は、毛髪洗浄剤、毛髪外用剤又は毛髪化粧品が好ましい。

【0103】

本発明に係る制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤又は皮膚化粧品は、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤を含有しており、その形態は特に限定されないが、溶液状、乳液状、クリーム状、固形状、半固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、油中水型或いは水中油型の乳化組成物（エマルジョン組成物）のいずれであってもよい。具体的には、本発明に係る皮膚外用剤又は皮膚化粧品等として、化粧水、乳液、クリーム、日焼け止め乳液、日焼け止めクリーム、ハンドクリーム、クレンジング、マッサージ料、洗浄剤、制汗剤、脱臭剤等の基礎化粧品；ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、口紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、ネイルエナメル等のメキャップ化粧品等が例示される。

【0104】

同様に、本発明に係る毛髪洗浄剤、毛髪外用剤又は毛髪化粧品は、本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有しており、様々な形態で使用できる。例えば、それらをアルコール類、炭化水素類、揮発性環状シリコン類等に溶解又は分散させて用いてもよいし、更には乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンの形態で用いることもできる。また、プロパン、ブタン、トリクロルモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン、ジクロルテトラフルオロエタン、炭酸ガス、窒素ガス等の噴射剤を併用してスプレーとして用いることもできる。この他の形態としては、乳液状、クリーム状、固形状、半固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状等が例示される。これらの様々な形態でシャンプー剤、リンス剤、コンディショニング剤、セットローション剤、ヘアスプレー剤、パーマメントウエーブ剤、ムース剤、染毛剤等として使用できる。

【0105】

その他の本発明に係る化粧品又は外用剤組成物の種類、形態および容器は、出願人らが上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0230～0233等を開示したものと共通である。

【0106】

本発明の外用剤又は化粧品は、本発明の効果を妨げない範囲で通常の外用剤又は化粧品に使用される成分、水、粉体又は着色剤、アルコール類、水溶性高分子、皮膜形成剤、油剤、油性ゲル化剤、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。

【0107】

〔（E）粉体又は着色剤〕

本発明に係る化粧品又は外用剤に用いる、（E）粉体又は着色剤は、化粧品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品の着色等に使用され、一方、体質顔料は、化粧品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、化粧品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

10

20

30

40

50

均粒子径が1 nm ~ 20 μmの範囲にある無機顔料粉体、有機顔料粉体、樹脂粉体から選択される1種類又は2種類以上を配合することが好ましい。

【0108】

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（金属石鹸）、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。さらに、これらの表面に撥水化処理を行ったものを挙げるができる。

【0109】

これらの具体例は、出願人が上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0150～0152に開示した粉体又は着色剤と共通である。

【0110】

そして、これら粉体又は着色剤に対して、前記トリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤により表面処理を行うと、滑らかで柔らかく、しっとりした感触を付与することができる。更に、これら粉体又は着色剤と共に前記トリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤を化粧品に配合する場合は、化粧品全体における当該粉体の分散安定性が改善され、経時的に安定な化粧品を得ることができる。

【0111】

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、前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤により表面処理を行うと、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、しっとりした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トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤を化粧品に配合する場合は、化粧品全体における当該粉体の分散安定性が改善され、経時的に安定な化粧品を得ることができる。

【0112】

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。本発明の化粧品には、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/又はレーザー回折/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。

【0113】

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、出願人が上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0168に開示したものと共通であり、同段落0150～0152にも例示の通り、各種撥水化処理を行ったシリコーンエラストマー粉体でも良い。

【0114】

〔(U)油剤〕

本発明に係る化粧品又は外用剤に用いる油剤は、好適には、(U)5～100で液状であるシリコーンオイル、非極性有機化合物または低極性～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

10

20

30

40

50

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、液状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種類または2種類以上を併用しても良い。前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤はこれらの非シリコ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を安定に化粧料に配合でき、これらの非シリコ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、前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤は、これら非シリコ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。

10

【0115】

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る。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。

20

【0116】

これらの油剤は、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0130~0135、段落0206等に関示したものと共通である。なお、フッ素系油としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタン等が挙げられる。

【0117】

本発明の化粧料又は外用剤には、更に(T)水を配合することができ、本発明の化粧料又は外用剤は油中水型エマルジョンの形態をとることができる。この場合、本発明の化粧料又は外用剤は優れた乳化安定性及び使用感を示す。含水化粧料およびエマルジョン化粧料の調製については、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0128~0146等に関示したものと共通である。

30

【0118】

本発明の化粧料又は外用剤には、更に、(F)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、皮膚や髪洗浄成分あるいは油剤の乳化剤として機能する成分であり、化粧料の種類およ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。

【0119】

これらの界面活性剤は、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0162, 0163, 0195~0201等に関示したものと共通である。本発明で使用されるトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤は分子内に親水性部分と疎水性部分を有するため、油中粉体分散剤としての機能を有する。このため、シリコン系の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、前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンは、ポリグリセリン変性シリコン、グリセリン変性シリコン、糖変性シリコン、糖アルコール変性シリコンと併用することが好適であり、これらのシリコン系のノニオン性界面活性剤は、アルキル分岐、直鎖シリコン分岐、シロキサンデン

40

50

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。なお、ポリオキシアルキレン変性シリコンや、有機系のポリオキシアルキレン基含有界面活性剤と併用する事も可能ではあるが、化粧品又は外用剤の構成を全体として P E G - F R E E 処方に改良し環境適合性を高めるという観点からは、非ポリエーテル構造の界面活性剤を選択することが好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(G) 成分として 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、出願人が上記の特許文献 3 1 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 8 号公報) の段落 0 1 5 9 , 0 1 6 0 等に関示したものと共通である。但し、化粧品又は外用剤の構成を全体として P E G - F R E E 処方に改良し環境適合性を高めるという観点からは、非ポリエーテル構造の多価アルコール及び / 又は低級一価アルコールを選択する事が好ましい。

10

【 0 1 2 1 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(H) 成分として 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、出願人が上記の特許文献 3 1 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 8 号公報) の段落 0 1 6 1 等に関示したものと共通である。

【 0 1 2 2 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(I) 成分：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、シリコン樹脂、アクリルシリコン dendrimer コポリマー、シリコン生ゴム、ポリアミド変性シリコン、アルキル変性シリコンワックス、アルキル変性シリコ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。これらのシリコン系成分は、出願人が上記の特許文献 3 1 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 8 号公報) の段落 0 1 6 1 ~ 0 1 9 3 等に関示したものと共通である。

20

【 0 1 2 3 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(J) 成分：J - 1) 国際公開特許 WO 2 0 0 7 / 1 0 9 2 4 0 号公報、国際公開特許 WO 2 0 0 9 / 0 0 6 0 9 1 号公報に関示された、ポリオキシプロピレン基の導入により各種有機成分との相溶性向上や安定した増粘効果が発揮される、シリコンポリエーテルエラストマーゲル、市販品として Dow Corning EL - 8 0 5 0 I D S I L I C O N E O R G A N I C E L A S T O M E R B L E N D , Dow Corning EL - 8 0 5 1 I N S I L I C O N E O R G A N I C E L A S T O M E R B L E N D , Dow Corning EL - 7 0 4 0 H Y D R O E L A S T O M E R B L E N D , J - 2) 国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 2 8 7 6 5 号公報、国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 2 8 7 7 0 号公報に関示された、PITUITOUS SILICONE FLUIDS を用いることができる。さらに、本件出願人が、日本特許出願 (特願 2 0 1 0 - 2 8 9 7 2 2) およびそれに基づく優先権主張出願で提案した液状かつ微架橋性のオルガノポリシロキサンも、本件発明において使用することができる。

30

40

【 0 1 2 4 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(K) 成分として 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、出願人が上記の特許文献 3 1 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 8 号公報) の段落 0 2 0 1 等に関示したものと共通である。但し、化粧品又は外用剤の構成を全体として P E G - F R E E 処方に改良し環境適合性を高めるという観点からは、非ポリエーテルの水溶性高分子を選択する事が好ましい。

【 0 1 2 5 】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、(L) 成分として 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、出願人が上記の

50

特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0202~0204等に掲載した有機系および無機系の紫外線防御成分と共通であるが、特に、好適に使用できる紫外線防御成分は、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び2,4,6-トリス[4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)アニリノ]1,3,5-トリアジン}{INCI:オクチルトリアゾン}、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン{INCI:ビス-エチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン、商品名:登録商標チノソルプ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。

10

【0126】

本発明の化粧品又は外用剤において、前記トリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤と紫外線防御成分を併用することにより、化粧品全体の感触及び保存安定性を改善しつつ、紫外線防御成分を化粧品中に安定に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。

20

【0127】

本発明の化粧品又は外用剤には、上記の各成分の他に、油性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、防菌防腐剤、生理活性成分、美肌用成分、pH調整剤、酸化防止剤、溶媒、キレート剤、保湿成分、香料等の各種成分を、本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。これらの化粧品用任意成分は、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0207,0208,0220~0228等に掲載したものと共通である。

【0128】

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、あるいは、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、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0209~0219等に掲載し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、出願人らが上記の特許文献31(国際公開特許 WO2011/049248号公報)の段落0234~0275等に掲載したものと共通である。

30

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明のトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンを含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤は、外用剤又は化粧品用の原料として好適に使用することができる。更にその優れた特性により、化粧品など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、ポリオキシエチレン部を含有する化合物を含まない、にもかかわらず優れた安定性と使用性、感触とを兼ね備えた油中水型エマルジョン外用剤ないしは化粧品を提供するためのキーマテリアルとなる。

40

【実施例】

【0130】

以下に、本発明に関して実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。なお、下記組成式において、Meはメチル(-CH₃)基を表し、Me₃SiO基(又は、Me₃Si基)を「M」、Me₂HSiO基(又は、Me₂HSi基)を「M^H」、Me₂SiO基を「D」、MeHSiO基を「D^H」と表記し、Mおよび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」および「D

50

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。

【0131】

[実施例用製造例1]

<トリブロック共重合体No.1の合成>

ステップ1：反応器に平均組成式 $M^H D_{55} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン179.7g、1-ヘキサデセン（純度91.7%）13.9gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら25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ヘキサメチルジシロキサン溶液（Pt濃度0.4wt%）0.3gを添加した。反応液を60~80に加温して7時間反応を行った後、2g採取してアルカリ分解ガス発生法により反応率が目標に到達したことを確認した。

10

ステップ2：反応液にジグリセリンモノア릴エーテル8.6g、天然ビタミンEを0.02g、IPAを60g添加し、80で3.5時間反応を行ない同様の方法で確認したところ、反応は完結していた。

ステップ3：反応器の内容物に対し、0.16%リン酸水溶液6gと精製水3gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら80~85、IPAリフラックス下3時間の酸処理を行った。その後、2.5%アンモニア水0.12gを添加して中和した後、減圧下でIPAを溜去し、更に80~100、10 Torrの条件下で3.5時間のストリッピングを行い、低沸分の溜去を行った。これにより、平均組成式 $M^{R^*11} D_{55} M^{R^*22}$ で表されるトリブロック共重合体を含有する組成物198gを、灰褐色の均一液体として得た。

20

式中、 $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$

R^{*22} は、 C_3H_6O-X 、Xはジグリセリン部分

【0132】

[実施例用製造例2]

<トリブロック共重合体No.2の合成>

ステップ1：反応器に平均組成式 $M^H D_{55} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン178.9g、1-ヘキサデセン（純度91.7%）15.1gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら25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ヘキサメチルジシロキサン溶液（Pt濃度0.4wt%）0.3gを添加した。反応液を60~80に加温して7時間反応を行った後、2g採取してアルカリ分解ガス発生法により反応率が目標に到達したことを確認した。

30

ステップ2：反応液にキシリトールモノア릴エーテル（純度84.4%）10.5g、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0.1g追加投入した。65~80で14時間反応を行ない同様の方法で確認したところ、反応はほぼ完結していた。

ステップ3：反応器の内容物に対し、0.16%リン酸水溶液6gと精製水3gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら80~85、IPAリフラックス下3時間の酸処理を行った。その後、2.5%アンモニア水0.13gを添加して中和した後、減圧下でIPAを溜去し、更に80~100、10 Torrの条件下で1時間のストリッピングを行い、低沸分の溜去を行った。これにより、平均組成式 $M^{R^*11} D_{55} M^{R^*26}$ で表されるトリブロック共重合体を含有する組成物195gを、灰白色の均一液体として得た。

40

式中、 $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$

R^{*26} は、 C_3H_6O-X 、Xはキシリトール部分

【0133】

[比較例用製造例1]

<比較用シリコーン化合物RE-1の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{72} D^H_{12} M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン155.9g、構造式 $CH_2=CH-CH_2-OCH_2CH(OH)CH_2OH$ で表されるグリセリンモノア릴エーテル13.0g、1-デセン41.1g、IPA63gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら45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

50

． 0 5 5 g 添加し、 8 0 ° で 1 時間 反応を行なった。次いで 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 完結したことを 確認した。 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、平均組成式 $MD_{7.2}D^{R*1.2}_9D^{R*2.1}_3M$ で表されるモノグリセリン誘導体変性シリコーンを含有する組成物 1 9 5 g を、淡褐色の半透明液体として得た。

式中、 $R^{*1.2} = -C_{10}H_{21}$

$R^{*2.1} = C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$

【 0 1 3 4 】

[比較例用製造例 2]

< 比較用シリコーン化合物 RE - 2 の合成 >

反応器に平均組成式 $MD_{7.2}D^{H1.2}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 1 3 4 . 6 g、ポリグリセリンモノアシルエーテル 2 9 . 9 g、1 - デセン 3 6 . 2 g、IPA 2 0 0 g、2 . 3 % 酢酸ナトリウムのメタノール溶液 0 . 2 5 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 5 5 ° まで加温した。塩化白金酸の 5 . 0 w t % IPA 溶液を 0 . 1 6 g 添加し、8 0 ° で 7 時間 反応を行なった。次いで 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 完結したことを 確認した。 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、平均組成式 $MD_{7.2}D^{R*1.2}_9D^{R*2.4}_3M$ で表されるポリグリセリン誘導体変性シリコーンを含有する組成物 1 8 0 g を得た。この組成物は、全体としては灰白色のガム状であったが、均一ではなく部分的に相分離（ガム状の淡褐色相）を起こしていた。

式中、 $R^{*1.2} = -C_{10}H_{21}$

$R^{*2.4}$ は、 C_3H_6O-X 、X はテトラグリセリン部分

なお、前記のポリグリセリンモノアシルエーテルは、グリセリンモノアシルエーテル 1 モルに対し 3 モル相当のグリシドールを開環重合する事により合成されたものであり、グリセリンが平均 4 モル付加した形の構造を有する。なお、グリセリンモノアシルエーテルには 2 つの水酸基がありグリシドールはその両方と反応しえるため、ポリグリセリン部分は鎖状構造だけでなく分岐構造も含まれる。

【 0 1 3 5 】

[比較例用製造例 3]

< 比較用シリコーン化合物 RE - 3 の合成 >

反応器に平均組成式 $MD_{6.1}D^{H1.5}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 1 1 1 . 6 g を仕込み、構造式 $CH_2=CHSiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$ で表される片末端ビニル変性ジメチルポリシロキサン 3 0 . 9 g と白金 - 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トルエン溶液（Pt 濃度 0 . 5 w t %）0 . 1 0 g の混合物を滴下して、室温下で攪拌しリニアシロキサン分岐型ポリシロキサン中間体を得た。

【 0 1 3 6 】

また、別の反応器にトリグリセリンモノアシルエーテル 7 . 0 g、1 - ドデセン 5 0 . 4 g、IPA 1 0 0 g、白金 - 1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン錯体の IPA 溶液（Pt 濃度 0 . 5 w t %）0 . 4 0 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら先に合成したリニアシロキサン分岐型ポリシロキサンを溶剤の還流下に滴下を行った。滴下終了後に 3 時間の加熱攪拌を継続し、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 完結したことを 確認した。

【 0 1 3 7 】

次いで、反応液をオートクレーブに移し、スポンジニッケル触媒 4 . 0 g、水 2 . 0 g、及び IPA 2 . 0 g を添加後、水素ガスを導入して 1 1 0 °、0 . 9 M P a の条件で 6 時間にわたり水素添加処理を行った。次いで、処理後の反応混合物を 6 0 ° まで冷却して水素ガスをブローした後、窒素ガスによる置換を 3 回行った。次いで、スポンジニッケル触媒を精密ろ過により除去し、無色透明な濾液 2 0 4 g を得た。

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

この濾液を別の反応器に仕込み、窒素流通下100℃, 20 Torrの条件で1時間維持することにより低沸分を溜去し、平均組成式： $MD_{6.1}D^{R*1.3}_{1.2}D^{R*3.2}_{2}D^{R*2.3}_{1}M$ で表されるトリグリセリン誘導体変性シリコーンを含有する組成物138gを、ほぼ無色の半透明均一液体として得た。

式中、 $R^{*1.3} = -C_{1.2}H_{2.5}$
 $R^{*3.2} = -C_2H_4SiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$
 $R^{*2.3} = C_3H_6O-X$, Xはトリグリセリン部分。

【0139】

[比較例用製造例4]

<比較用シリコーン化合物RE-4の合成>

ステップ1：反応器に平均組成式 $MD_{3.7}D^{H1.3}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン106.0g、平均組成式 $CH_2=CH-Si(OSiMe_3)_3$ で表されるビニルトリス(trimethylsilyloxy)silane 9.3g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら室温で白金-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0.26g添加した。68℃にセットしたオイルバスで加温しながら1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反応率に問題がないことを確認した。

ステップ2：反応液に1-ドデセン26.6gを添加したところ、発熱により35℃まで温度上昇した。65℃にセットしたオイルバスで加温しながら1.5時間反応を行なった後、上記と同様の方法で反応率に問題ないことを確認した。

ステップ3：反応液にポリオキシエチレン(10)モノア릴エーテル31.5g、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。発熱により約40℃の温度上昇があった。上記と同様の条件で1時間反応を行った後、同様の方法で反応率に問題ないことを確認した。

ステップ4：1-ドデセン26.6gを添加したところ、発熱により約80℃の温度上昇があった。65℃にセットしたオイルバスで加温しながら1.5時間反応を行なった後に確認したところ、反応は完結していた。次いで、反応液を減圧下で加熱して低沸分を溜去した。

ステップ5：反応器の内容物に対し、硫酸水素ナトリウム一水和物0.03gを精製水3g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℃で水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、水3gを添加して同様に1時間の処理を行った後、水その他の低沸分を溜去し、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)たのち、更に精密ろ過を行うことによって、平均組成式 $MD_{3.7}D^{R*1.3}_{1.0}D^{R*3.1}_{1}D^{R*2.5}_{2}M$ で表されるポリエーテル変性シリコーンを含有する組成物149gを、淡褐色透明均一液体として得た。

式中、 $R^{*1.3} = -C_{1.2}H_{2.5}$
 $R^{*3.1} = C_2H_4Si(OSiMe_3)_3$
 $R^{*2.5} = C_3H_6O(C_2H_4O)_{1.0}H$

【0140】

[比較例用製造例5]

<比較用シリコーン化合物RE-5の合成>

反応器に平均組成式： $MD_{7.0}D^{H3}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン224.6g、キシトールモノア릴エーテル(純度92.3%)30.5g、2.3%酢酸ナトリウムのメタノール溶液0.25g、IPA75.0gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温して、45℃で10%塩化白金酸のIPA溶液を0.18g添加した。その後、45~80℃で6.5時間反応を行ない、反応液を2g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、反応が完結していた。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、平均組成式： $MD_{7.0}D^{R*2.6}_{3}M$ で表される糖アルコール変性シリコーン215gを、淡黄色の不透明均一な粘稠液体として得た。

式中、 $R^{*26} = C_3H_6O-X$ ，Xはキシリトール部分

【0141】

[比較例用製造例6]

<比較用シリコン化合物RE-6の合成>

ステップ1：反応器に平均組成式 $M^H D_{55} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン365.4g、1-ドデセン17.5gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら25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%)0.5gを添加した。反応液を70に加温して1時間反応を行った後、2g採取してアルカリ分解ガス発生法により反応率が目標に到達したことを確認した。

10

ステップ2：反応液にキシリトールモノアリルエーテル(純度91.3%)19.1g、天然ビタミンEを0.04g、IPAを280g添加し、上記と同じ白金触媒溶液を1.0g追加投入した。50~70で2.5時間反応を行ない同様の方法で確認したところ、反応はほぼ完結していた。

ステップ3：減圧下でIPAを溜去した後、反応器の内容物に対し、硫酸水素ナトリウム一水和物0.02gを精製水6gに溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら65~70で45分間の酸処理を行った。その後、減圧下70で水及び低沸分を溜去し、溜出が止まるところで復圧した(酸処理1回目)。次いで、水6gを添加したのち同様に水その他の低沸分を溜去し、溜出が止まるところで復圧した(酸処理2回目)。再度同じ操作を繰り返し(酸処理3回目)減圧下65-70で2時間維持して系内の水滴を消失させ、復圧した。更に精密ろ過を行うことによって、平均組成式 $M^{R*13} D_{55} M^{R*26}$ で表されるトリブロック共重合体を含有する組成物337gを、淡黄褐色の透明均一液体として得た。

20

式中、 $R^{*13} = -C_{12}H_{25}$

R^{*26} は、 C_3H_6O-X ，Xはキシリトール部分

【0142】

上記の方法で合成した本発明に係る「トリブロック共重合体No.1、No.2」、比較例に係る「比較用シリコン化合物RE-1」~「比較用シリコン化合物RE-6」の平均組成式を、以下の通りまとめる。

表1

30

【表 1】

シリコーン化合物	変性シリコーン化合物の平均組成式	性状
トリブロック共重合体 No. 1	$M^{R*11}D_{55}M^{R*22}$ (トリブロック型ジグリセリン変性)	灰褐色の均一液体
トリブロック共重合体 No. 2	$M^{R*11}D_{55}M^{R*26}$ (トリブロック型キシリトール変性)	灰白色の均一液体
比較用シリコーン化合物 RE-1	$MD_{72}D^{R*12}_9D^{R*21}_3M$ (側鎖型モノグリセリン変性)	淡褐色の半透明液体
比較用シリコーン化合物 RE-2	$MD_{72}D^{R*12}_9D^{R*24}_3M$ (側鎖型ポリグリセリン変性)	灰白色のガム状 (部分的に相分離)
比較用シリコーン化合物 RE-3	$MD_{61}D^{R*13}_{12}D^{R*32}_2D^{R*23}_1M$ (側鎖型トリグリセリン変性)	ほぼ無色の半透明均一液体
比較用シリコーン化合物 RE-4	$MD_{37}D^{R*13}_{10}D^{R*31}_1D^{R*25}_2M$ (側鎖型ポリエーテル変性)	淡褐色透明均一液体
比較用シリコーン化合物 RE-5	$MD_{70}D^{R*26}_3M$ (側鎖型キシリトール変性)	淡黄色の不透明均一な粘稠液体
比較用シリコーン化合物 RE-6	$M^{R*13}D_{55}M^{R*26}$ (トリブロック型キシリトール変性)	淡黄褐色の透明均一な液体

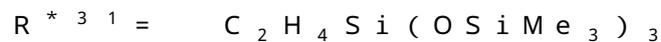
10

20

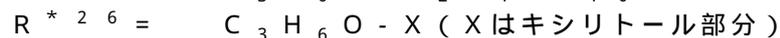
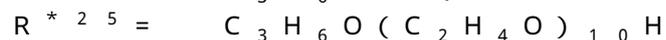
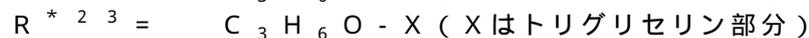
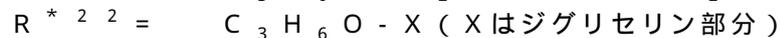
【0143】

表中、官能基の構造及びその分類は、以下の通りである。

<シロキサン分岐基: R^{*3} >



<親水性基: R^{*2} >



<その他の疎水性有機基: R^{*1} >



【0144】

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 18]

実施例用製造例 1、2 及び比較例用製造例 1 ~ 6 で得られたシリコーン化合物を用いて、表 2 ~ 表 4 に示す組成の油中水型エマルジョン組成物を下記のとおり調製し、以下の評価基準により、組成物の粘度安定性、乳化粒子径の安定性を評価した。結果を表 2 ~ 表 3 に併せて示す。なお、表中、部は重量(質量)部を示す。

【0145】

[油中水型エマルジョン組成物の調製方法]

30

40

50

1. 200ml 容器に、油剤及び界面活性剤としてのシリコン化合物を仕込んだ。
2. 攪拌を行い、界面活性剤を油剤中に均一分散又は溶解させた(油相 A)。
3. 別の容器に食塩とイオン交換水とを仕込み、スパチュラで混合して溶解させた。更に、1, 3-ブチレングリコールを混合して溶解させた(水相 B)。
4. ホモディスパーの鋸歯を油相 A に浸し、1000rpm で攪拌しながら、水相 B をほぼ定速で約 45 秒かけて油相 A 中に注ぎ込んだ。
5. ホモディスパーの回転数を 3500rpm まで上げ、2 分間攪拌して内容物を均質に乳化した。
6. 一旦止め、容器の内壁に付着した油分をへらで掻き落とし、生成しているエマルションと混合した。
7. ホモディスパーの回転数 3500rpm で 3 分間攪拌して内容物を均質に乳化した。

【0146】

[粘度の安定性評価]

各油中水型エマルション組成物 28g を 35ml ガラス瓶に秤取し、密栓して 50 恒温槽中に 1 ヶ月静置した。そして、静置前後の乳化物粘度の安定性を以下の基準により評価した。

- : 粘度変化 $\leq \pm 10\%$ かつ、外観は変化なく均一。
- : $\pm 10\% <$ 粘度変化 $\leq \pm 20\%$ かつ、外観も均一。
- : $\pm 20\% <$ 粘度変化 $\leq \pm 30\%$ 、又は乳化物の表面がやや不均一化。
- ×: $\pm 30\% <$ 粘度変化、又は水滴や水相、油相等の分離あり。(又は、乳化自体ができてない場合も × とした。)

【0147】

[乳化粒子径の測定と安定性評価]

各油中水型エマルション組成物を調製した翌日、及び、このエマルション組成物(前述した、28g を 35ml ガラス瓶に秤取して密栓したものを)を 50 で 1 ヶ月静置した後に、光学顕微鏡で観察(1000倍)及び写真撮影を行い、重量平均粒子径を画像解析ソフトを用いて算出した。これにより、初期と経時での乳化粒子径の安定性を評価した。

なお、粒子合一が認められた場合には、その旨を表中に記載した。

- : 乳化粒子径の変化が少なく、合一の兆候も認められない。
- : 乳化粒子径が若干増大している可能性があるが、はっきりした合一は認められない。又は、乳化粒子径の増大があっても全体的に粒子サイズが小さく、乳化系は保持されている。
- : 一部で粒子合一があったと考えられ、最大サイズの乳化粒子径が明確に増大している。
- ×: 多くの粒子で合一が生じており、乳化が壊れつつある。(又は、乳化自体ができてない場合も × とした。)

【0148】

表 2: 油中水型エマルション組成物の処方及び評価結果(実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3)

10

20

30

【表 2】

原料名	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
トリブロック共重合体 No. 1	2	2	2	—	—	—	—	—	—
トリブロック共重合体 No. 2	—	—	—	2	2	2	—	—	—
比較用シリコーン化合物 RE-1	—	—	—	2	2	2	—	—	—
ジメチルポリシロキサン (6cst)	23	11.5	—	23	11.5	—	23	11.5	—
ミネラルオイル 50SUS (37.8°C)	—	11.5	23	—	11.5	23	—	11.5	23
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
精製水	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-ブチレングリコール	6	6	6	6	6	6	6	6	6
乳化物粘度の安定性	○	○	○	◎	◎	◎	×	×	×
初期粒子径 (μm)	3	3	3	3	3	3	分離	分離	分離
50C, 1M後の粒子径 (μm)	3	3	3	3	3	3	分離	分離	分離
乳化粒子の安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×

10

20

【0149】

表 3 : 油中水型エマルション組成物の処方及び評価結果 (比較例 4 ~ 12)

【表 3】

原料名	比較例								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
比較用シリコン化合物 RE-2	2	2	2	—	—	—	—	—	—
比較用シリコン化合物 RE-3	—	—	—	2	2	2	—	—	—
比較用シリコン化合物 RE-4	—	—	—	—	—	—	2	2	2
ジメチルポリシロキサン (6cst)	23	11.5	—	23	11.5	—	23	11.5	—
ミネラルオイル 50SUS (37.8℃)	—	11.5	23	—	11.5	23	—	11.5	23
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
精製水	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-ブチレングリコール	6	6	6	6	6	6	6	6	6
乳化物粘度の安定性	○	×	×	◎	◎	×	◎	◎	◎
初期粒子径 (μm)	5	5 (合一)	4	4	4 (合一)	4	3	3	3
50C, 1M後の粒子径 (μm)	5 (合一)	分離	分離	5	5 (合一)	分離	3	3	3
乳化粒子の安定性	○	×	×	○	△	×	◎	◎	◎

10

20

【0150】

表 4 : 油中水型エマルション組成物の処方及び評価結果 (比較例 13 ~ 18)

【表 4】

原料名	比較例					
	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
比較用シリコーン化合物 RE-5	2	2	2	—	—	—
比較用シリコーン化合物 RE-6	—	—	—	2	2	2
ジメチルポリシロキサン (6cst)	23	11.5	—	23	11.5	—
ミネラルオイル 50SUS (37.8°C)	—	11.5	23	—	11.5	23
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
精製水	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-ブチレングリコール	6	6	6	6	6	6
乳化物粘度の安定性	△	×	×	△	△	×
初期粒子径 (μm)	3	4	5	4	4 (合一)	5
50C, 1M後の粒子径 (μm)	3	分離	分離	5	5 (合一)	分離
乳化粒子の安定性	◎	×	×	○	△	×

10

20

【0151】

以上の結果より、上記トリブロック共重合体 No. 1、No. 2（本発明のトリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤）のみが、試験を行った各種親水性シリコーン中、ポリエーテル変性シリコーンである比較用シリコーン化合物 RE-4 と同等乃至はそれに匹敵する乳化性能を有することが明らかとなった。

【0152】

〔官能性評価（感触及び使用感）〕

次に、前記安定性試験の結果が良好であった実施例 3、実施例 6 の油中水型エマルジョン組成物と、比較例 1 2 の油中水型エマルジョン組成物について、これらを化粧品として使用した場合の塗布感触を比較した。具体的には、

1. 油中水型エマルジョン組成物を 0.20 g 指に取り、手の甲に載せて塗り広げた。
2. この時、1) 塗布時～塗布中の伸び広がり性と滑らかさ、並びに、2) 塗布中～塗布後の油性感の少なさ、3) 塗布後の膜感（乾き際のべとつき感）の少なさと、4) 保湿感の持続性について、以下の基準により評価した。

【0153】

「伸び広がり性と滑らかさ： 塗布時～塗布中」

- ： 滑らかな感触で軽くよく伸び広がる
- ： 滑らかな感触でよく伸び広がる。
- ： 初期は滑らかさが感じられるが、伸び広がりが不足しており、次第に伸ばした時の抵抗感（乾き際のべとつきや粘着感）が感じられてくる。
- ×： 重く伸びが悪い、又は塗布初期からべとつきが気になる。

【0154】

「油性感の少なさ： 塗布中～塗布後」

- ： 水の心地よい感触が生きており、それが塗布後半まで持続する。良好な保湿感が得られる上に油性感がコントロールされているため、外観上も感覚的にも非常に自然で違和感のない使用感が得られる。

30

40

50

： 塗布中～塗布後にかけてもウェットな（水のような）感触が、フェーズアウトしながら若干残っている。そのため、感触としては油性感とのバランスが取れている。

： 塗り初めはウェットな感触があるが、直ぐにそれは無くなって油性感が優勢となってくる。

×： 塗り始めから感触が油っぽく、皮膚表面のテカリも強い。

【0155】

「膜感の少なさ： 塗布後」

： 乾き際のべとつき感（膜感）をほとんど感じない。

： 乾き際のべとつき感（膜感）を少し感じる。

： 乾き際にべとつき感（膜感）がある。

×： 塗布後半からべとつきが強く、不快である。

【0156】

「保湿感の持続性： 塗布10分後」

： しっかりと保湿感が持続しており、自然で違和感もない。

： 保湿感が残っているが、塗布直後よりも若干皮膚が乾いた感じがあり、少し油性のテカリもある。

： 保湿感がなく、油っぽいテカリが目立つ。

×： 乾燥による皮膚の違和感や刺激を感じる。

【0157】

表5：油中水型エマルジョン組成物の官能性評価結果（実施例3、実施例6、比較例12）

【表5】

技術分類	乳化剤	感触および使用感			
		滑らかさ・伸び広がり	油性感の抑制	膜感の少なさ	保湿感の持続性
実施例3	トリブロック共重合体 No. 1	◎	◎	◎	◎
実施例6	トリブロック共重合体 No. 2	◎	○	○	○
比較例1 2	比較用シリコーン化合物 RE-4	◎	△	○～△	△

【0158】

以上の結果より、上記トリブロック共重合体No. 1、No. 2（本発明のトリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤）を使用した油中水型エマルジョン組成物は、ポリエーテル変性シリコーンである比較用シリコーン化合物RE-4を使用した油中水型エマルジョン組成物と比較して感触および使用感が総合的に優れており、乳化剤でありながら特にW/O処方の歴史的課題とされていた油性感を持続的に抑制することができる点、更には塗布後の保湿感を持続させる効果、それにもかかわらずべとつき感を生じさせないという固有の特長を有することが明らかとなった。

【0159】

従って、本発明のトリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤は、表2に示した純粋なW/O乳化性能の優秀さと、表5に示した感触改良剤ないしは保湿剤としての効果の優秀さにより、外用剤・化粧品原料として極めて有用であることが実証された。本発明のトリブロック共重合体を含有する油中水型エマルジョン用乳化剤、粉体分散剤は、外用剤又は化粧品用の原料として好適に使用することができ、その優れた特性により、化粧品など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、ポリオキシエチレン部を含有する化合物を含まない、

10

20

30

40

50

にもかかわらず優れた安定性と使用性、感触とを兼ね備えた油中水型エマルジョン外用剤ないしは化粧料を実現することを可能とする。

【0160】

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ことは言うまでもない。

【0161】

[先願に既に開示された処方]

本発明に係るトリブロック共重合体は、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、出願人が上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載した実施例等

10

【0162】

に開示された各種化粧料・外用剤の処方例中のシリコン化合物No.1~No.16に相当する成分を、上記の本発明に係るトリブロック共重合体（代表例としてトリブロック共重合体No.1および/またはNo.2）で置き換えたものは、本願発明に係る化粧料・外用剤の処方例として、本願発明の範囲に含まれるものである。

また、出願人が上記の特許文献31（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載した実施例等

20

【0163】

に開示された各種化粧料・外用剤の処方例中のシリコン化合物No.1~No.16に相当する成分を、上記の本発明に係るトリブロック共重合体（代表例としてトリブロック共重合体No.1および/またはNo.2）で置き換え、更に当該処方中にポリオキシエチレン基やポリオキシエチレン部を含有する化合物が使用されている場合にはそれらを非PEG構造の任意の代替材料に置き換えて得られる処方も、本願発明に係る化粧料・外用剤の処方例として、好適に本願発明の範囲に含まれるものである。例えば、当該処方例においてポリエーテル変性シリコンを用いている組成においては、当該材料をジグリセリン変性シリコンや、糖アルコール変性シリコン等のPEG-FREE親水性シリコンで置き換えることにより、PEG-FREE処方を設計することができる。

具体的には、上記特許文献31は、本発明に係るトリブロック型共変性オルガノポリシロキサンにより置き換え可能な組成として、乳液、リップグロス、油性ファンデーション、油中水型エマルジョン透明制汗剤組成物、非水のスティック状制汗剤組成物が実施例等に

30

[例1 乳化ファンデーション]

[例2 液状ファンデーション]

[例3 ファンデーション]

[例4 油中水型クリーム]

[例5 油中水型乳化組成物]

40

[例6 油中水型乳化口紅（液状）]

[例7 液状口紅]

[例8 口紅]

[例9 日焼け止め乳液]

[例10 乳液]

[例11 サンカットクリーム]

[例12 UVカット油中水型乳液]

[例13 サンスクリーン剤]

[例14 油中水型乳化サンスクリーン]

[例15 O/Wクリーム]

50

- [例 1 6 アイシャドウ]
- [例 1 7 マスカラ]
- [例 1 8 マスカラ]
- [例 1 9 固形パウダーアイシャドウ]
- [例 2 0 プレストパウダー化粧品]
- [例 2 1 パウダーファンデーション]
- [例 2 2 プレストファンデーション]
- [例 2 3 クリーム]
- [例 2 4 ファンデーション]
- [例 2 5 油中水乳化型日焼け止め料] 10
- [例 2 6 リップスティック]
- [例 2 7 口紅]
- [例 2 8 ファンデーション]
- [例 2 9 制汗エアゾール化粧品]
- [例 3 0 非水加圧制汗剤製品]
- [例 3 1 エアゾール型制汗剤組成物]
- [例 3 2 制汗ローション組成物]
- [例 3 3 W/Oエマルション型皮膚外用剤]
- [例 3 4 非水制汗デオドラントスティック組成物]
- [例 3 5 W/O固形制汗スティック組成物] 20
- [例 3 6 W/Oエマルション型制汗クリーム組成物]
- [例 3 7 マスカラ]
- [例 3 8 アフターシェーブクリーム]
- [例 3 9 固形状ファンデーション]
- [例 4 0 日中用美白クリーム]
- [例 4 1 サンタンクリーム]
- [例 4 2 ポリオール/O型非水エマルション皮膚外用剤]
- [例 4 3 ポリオール/O型非水エマルション皮膚外用剤]
- 【 0 1 6 4 】
- また、出願人らが上記特許文献 4 2 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 1 3 6 3 9 7 号公報)、4 3 (国際公開特許 WO 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 6 号公報) に記載した実施例等に開示された各種化粧品・外用剤処方中の糖アルコール変性シリコーン 1、2 又は共変性シリコーン 1、2 を、上記の本発明に係るトリブロック共重合体 (代表例としてトリブロック共重合体 No. 1 および / または No. 2) で置き換え、更に当該処方中にポリオキシエチレン基やポリオキシエチレン部を含有する化合物が使用されている場合にはそれらを非 PEG 構造の任意の代替材料に置き換えて得られる処方も、本願発明に係る化粧品・外用剤の処方例として、好適に本願発明の範囲に包含されるものである。例えば、当該処方例においてポリエーテル変性シリコーンを用いている組成においては、当該材料をジグリセリン変性シリコーンや、糖アルコール変性シリコーン等の PEG-FREE 親水性シリコーンで置き換えることにより、PEG-FREE 処方を設計することができる。 40
- 【 0 1 6 5 】
- 具体的には、上記特許文献 4 2 は、本発明に係るトリブロック共重合体により置き換え可能な組成として、段落 0 2 1 3 ~ 0 2 5 1 に、以下の実施例が開示されている。
- [例 9 , 1 0 リキッドファンデーション]
- [例 1 1 日焼け止め化粧品]
- [例 1 2 リキッドファンデーション]
- [例 1 3 油性マスカラ]
- [例 1 4 リップグロス]
- 【 0 1 6 6 】
- また、特許文献 4 3 は、本発明に係るトリブロック共重合体により置き換え可能な組成と 50

して、段落 0196 ~ 0237 に、以下の実施例が開示されている。

[例 3 , 4 サンスクリーン剤 (シェーキングタイプ)]

[例 5 W/O 型ファンデーション (ゲル状)]

[例 6 W/O 型ファンデーション (リキッド状)]

[例 7 マスカラ]

[例 8 下地クリーム]

[例 9 リップグロス]

[例 10 口紅]

[例 11 サンスクリーンクリーム (W/O タイプ)]

【 0167 】

本発明のトリブロック共重合体を用いることにより、剤型が W/O エマルションの場合には経時や温度に対する安定性がさらに向上する。また、シリコーン油のみならず幅広い有機油への対応力に優れることから、非水の処方や粉を含む処方においても均質性や粉体等の配合安定性が更に向上し、化粧品としての効果や品位が高まる。

【 0168 】

[その他の処方]

その他、例えば、本発明のトリブロック共重合体 No. 1 (実施例 1) を用いて、以下の炭化水素系の化粧品基材を主体とする PEG-FREE 処方も設計可能である。

【 0169 】

[処方例 : 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 . トリブロック共重合体 No. 1	2.0 部	
6 . 有機変性粘土鉱物 (ベントン 38V)	1.5 部	
7 . メトキシケイ皮酸オクチル	5 部	
8 . オクチルシラン処理酸化チタン	8.5 部	
9 . オクチルシラン処理赤酸化鉄	0.4 部	30
10 . オクチルシラン処理黄酸化鉄	1 部	
11 . オクチルシラン処理黒酸化鉄	0.1 部	
12 . ジメチコン、ジメチコンクロスポリマー (注 1)	2 部	
13 . 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 2)	1 部	
14 . トリメチルシロキシケイ酸	1 部	
15 . 1, 3 - ブチレングリコール	5 部	
16 . グリセリン	3 部	
17 . 塩化ナトリウム	0.5 部	
18 . 防腐剤	適量	40
19 . 精製水	残量	
20 . 香料	適量	

注 1) Dow Corning 社製 DC9045

注 2) 東レ・ダウコーニング社製 FA-4002ID

【 0170 】

(製造方法)

工程 1 : 成分 1、2、5、6、7、12、13、14 を攪拌混合する。

工程 2 : 成分 3、4、8 ~ 11 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。

。

10

20

30

40

50

工程4：成分15～20を均一に溶解した水相を、工程3で得られた混合物に加えて乳化し、容器に充填して製品を得る。

【0171】

得られた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、シワが目立ちにくく、軽い感触を持ち、密着性に優れている。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平7 - 187945 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G	7 7 / 3 8
A 6 1 K	8 / 8 9 4
A 6 1 Q	1 9 / 0 0
C 0 8 L	8 3 / 0 6