

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7667643号
(P7667643)

(45)発行日 令和7年4月23日(2025.4.23)

(24)登録日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 77/38 (2006.01)

C 0 8 G 77/38

C 0 8 G 77/50 (2006.01)

C 0 8 G 77/50

C 0 8 L 83/10 (2006.01)

C 0 8 L 83/10

C 0 8 L 83/14 (2006.01)

C 0 8 L 83/14

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

C 0 9 K 3/00

R

請求項の数 10 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-160317(P2020-160317)

(22)出願日 令和2年9月25日(2020.9.25)

(65)公開番号 特開2022-53604(P2022-53604A)

(43)公開日 令和4年4月6日(2022.4.6)

審査請求日 令和5年9月22日(2023.9.22)

(73)特許権者 719000328

ダウ・東レ株式会社

東京都品川区東品川二丁目2番24号

(72)発明者 菊永 さゆり

千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東

レ株式会社内

(72)発明者 堀 誠司

千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東

レ株式会社内

(72)発明者 神崎 康枝

千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東

レ株式会社内

審査官 今井 督

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およびその用途

(57)【特許請求の範囲】

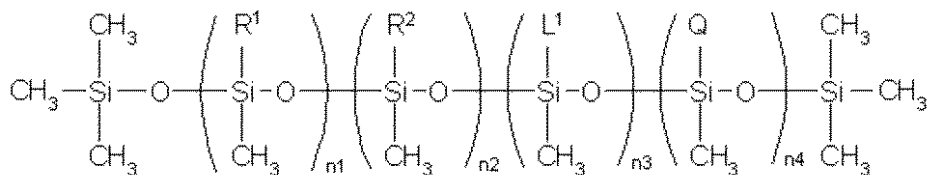
【請求項1】

$$HLB = (\text{親水基部分の総分子量} / \text{総分子量}) \times 20$$

により定義されるHLBの値が、1.5～2.0の範囲であり、下記構造式(1)で表される、25℃における粘度が700～1450mPa・sの範囲である、共変性オルガノポリシロキサン。

構造式(1)：

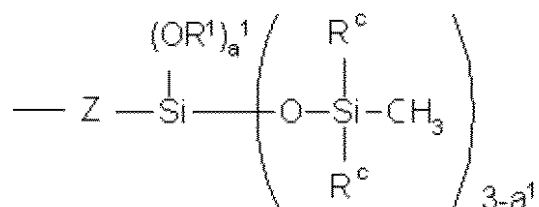
【化1】



{式中、

 R^1 はメチル基またはフェニル基であり、 R^2 は、炭素原子数8～20のアルキル基を表し、 L^1 は一般式(2-1)：

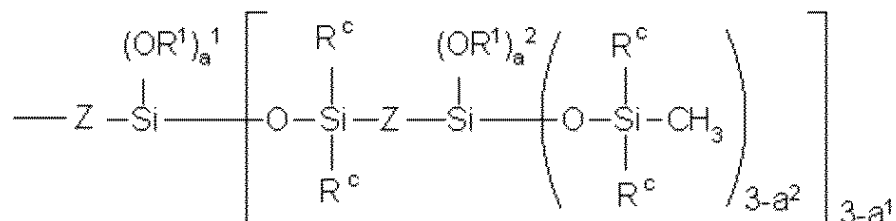
【化 1 0】



または

一般式 (2-2) :

【化 1 1】

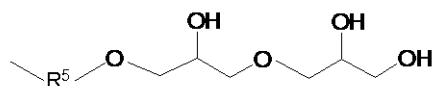


(式中、 R^1 は前記同様の基であり、 R^c は炭素原子数 1～6 のアルキル基またはフェニル基であり、Z は二価の有機基である。 a^1 および a^2 は各々独立に 0～3 の範囲の数である。)

で示されるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基であり、

Q は下記一般式 (5-1)

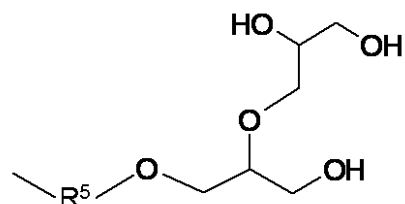
【化 1 2】



(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 1 3】



(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であり、

($n_1 + n_2 + n_3 + n_4$) は 2～50 の範囲の数であり、 n_1 は 0～20、 n_2 は 1～10、 n_3 は 0.1～1.0、 n_4 は 0.3～2.5 の範囲の数である。}

【請求項 2】

請求項 1 に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含有する粉体処理剤。

【請求項 3】

請求項 1 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表面処理剤。

【請求項 4】

10

20

30

40

50

(A) 請求項 1 に記載の共変性オルガノポリシロキサン
および (B) 粉体又は着色剤を含有してなる粉体組成物。

【請求項 5】

(A) 請求項 1 に記載の共変性オルガノポリシロキサン、(B) 粉体又は着色剤、および
(C) 5～100℃で液状であるシリコンオイル、非極性有機化合物または低極性有機
化合物から選択される 1 以上の油剤を含有してなる油中粉体分散物。

【請求項 6】

請求項 1 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組成物。

【請求項 7】

(A) 請求項 1 に記載の共変性オルガノポリシロキサン、(B) 粉体又は着色剤、および
(C) 5～100℃で液状であるシリコンオイル、非極性有機化合物または低極性有機
化合物から選択される 1 以上の油剤を含有する、外用剤組成物。

10

【請求項 8】

(C) 成分が、(C1) 5～100℃で液状であるシリコンオイル並びに(C2) 炭化
水素油および脂肪酸エステル油から選ばれる 1 種類以上を含む油剤である、請求項 7 に記
載の外用剤組成物。

【請求項 9】

請求項 4 に記載の粉体組成物を含有する外用剤組成物。

【請求項 10】

請求項 5 に記載の油中粉体分散物を含有する外用剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子内に特定のケイ素含有有機基、親水性基および長鎖アルキル基等の特定の
炭化水素基を特定の比率で有し、かつ、一定のHLB値および粘度を有するため、多種多様
な油剤との親和性に優れ、粉体処理剤として高い有用性を有する共変性オルガノポリシロ
キサンおよびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

化粧品を含む外用剤組成物において、酸化チタン等の白色及び着色顔料、マイカ等の体質
顔料に代表される各種粉体およびその油剤に対する粉体分散物が化粧料原料等として広く
用いられており、その分散性、配合安定性および粉体を含有化粧料等の感触／機能を改善
することを目的として、様々なシロキサン成分により粉体の表面処理を施した粉体を使用
されている(例えば、特許文献1～6)。しかしながら、従来の粉体処理用シロキサンは
、その性能が不十分であり、本件出願人は、分子内にカルボシロキシデンドロン構造等を
有する基、グリセリン誘導体等の親水性基およびアルキル基を持ち、低分子量かつ低粘度
の共変性オルガノポリシロキサン共重合体およびその粉体処理剤としての使用を提案して
いる(特許文献7)。

30

【0003】

一方、特許文献7に具体的に開示された共変性オルガノポリシロキサンは、従来のシロキ
サン成分に比べて、高度な粉体分散性能を実現するものであるが、一部の低HLB領域で
油剤との粉体分散物を形成させた場合に、経時での増粘や流動性の低下等が起きる場合が
あり、その経時安定性に改善の余地を残している。これに加えて、近年、化粧料等の処方
設計の自由度をさらに改善する見地から、より多様な油剤に対しても高度な親和性を有し
、経時安定性に優れた粉体分散物を形成可能な共変性オルガノポリシロキサンが市場にお
いて求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平07-53326号公報(特許2719303号公報)

50

【文献】特開平10-167946号公報

【文献】特開2002-38013号公報

【文献】国際公開特許 WO2011/049246号公報

【文献】国際公開特許 WO2011/049248号公報

【文献】国際公開特許 WO2011/136394号公報

【文献】特開2013-151657号公報（特許6369887号公報）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、幅広い化粧品原料(特に種類の異なる油剤)との親和性および相溶性に優れ、粉体と併用した場合に、増粘や分散不良を起こし難く、良好かつ安定なスラリーを形成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目的とする。また、本発明は、該オルガノポリシロキサンを含有してなる粉体処理剤、当該粉体処理剤によって表面処理された粉体、該共変性オルガノポリシロキサン共重合体を含有する粉体組成物、さらに、油剤を含有してなる油中粉体分散物、および、これらを含有してなる外用剤組成物、特にメイクアップ化粧料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

鋭意検討の結果、本発明者らは、そのHLBが0.5～2.0の範囲であり、25℃における粘度が200～1500mPa・sの範囲にあり、分子内に、特定の親水性基(Q)、C6～30の長鎖炭化水素基(R2)、および、カルボシロキシデンドロン構造を有するシリルアルキル基およびシロキサンマクロモノマー構造を有する基から選ばれる有機ケイ素含有有機基(L1)を特定の比率で側鎖部分に有する、直鎖状かつ比較的低重合度の共変性オルガノポリシロキサンにより、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明に到達した。また、当該共変性オルガノポリシロキサンを含有する粉体処理剤、粉体組成物、さらに、油剤を含有してなる油中粉体分散物、および、これらを含有してなる外用剤組成物、特にメイクアップ化粧料およびその製造方法により上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。なお、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、シリコンオイルだけでなく非シリコン系の有機油剤（例えば、炭化水素油および脂肪酸エステル油）に対しても優れた親和性および相溶性を有するため、異種の油剤を併用し、かつ、粉体を含む化粧料等の外用剤組成物に対して、特に好適に使用できる。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、幅広い化粧品原料(特に種類の異なる油剤)との親和性および相溶性に優れ、粉体と併用した場合に、増粘や分散不良を起こし難く、良好かつ安定なスラリーを形成できる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。また、本発明により、該オルガノポリシロキサンを含有してなる粉体処理剤、当該粉体処理剤によって表面処理された粉体、該共変性オルガノポリシロキサン共重合体を含有する粉体組成物、さらに、油剤を含有してなる油中粉体分散物、および、これらを含有してなる外用剤組成物、特にメイクアップ化粧料、その製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の共変性オルガノポリシロキサン、その各種処理剤（界面活性剤または表面処理剤）としての使用、特に粉体処理剤としての使用および化粧料原料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油中粉体分散体、外用剤、好適には化粧料、特に好適にはメイクアップ化粧料について詳細に説明する。なお、本発明の共変性オルガノポリシロキサンは、上記の特許文献5（国際公開特許 WO2011/049248号公報）および特許文献7（特開2013-151657号公報）に記載された共変性オルガノポリシロキサンと共通の用途に適用することが可

10

20

30

40

50

能であり、これらの特許文献に開示された共変性オルガノポリシロキサンの一部または全部を置き換えて使用することができる。さらに、これらの特許文献に開示された化粧料等の剤形、種類および処方例について、そこに使用される共変性オルガノポリシロキサンの一部または全部を本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンで置き換えることで、化粧料、粉体分散物、乳化物等を提供することができ、本発明はそのような処方設計を強く教示するものである。

【0009】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、後述する構造式(1)で表される、トリメチルシロキシ末端を有する鎖状ポリシロキサンであり、その側鎖部位に、カルボシロキシデンドロン構造を有するシリルアルキル基およびシロキサンマクロモノマー構造を有する基から選ばれる有機ケイ素含有有機基(L1)、特定の親水性基(Q)、炭素原子数6～30の長鎖炭化水素基(R2)を特定の比率で有し、かつ、そのHLBが0.5～2.0の範囲であり、25℃における粘度が200～1500 mPa・sの範囲にあることを特徴とする。

【0010】

本発明において、親水性親油性バランス(HLB)の値とは、「(親水基部分の総分子量／総分子量)×20」により定義される値であり、本発明の共変性オルガノポリシロキサンにあっては、その値が0.5～2.0の範囲であることが必要であり、特に粉体分散剤としての性能の見地から、1.1～2.0の範囲であってよく、1.5～2.0の範囲であることが特に好ましい。後述する構造式(1)において、a～dの値、特に親水性基(Q)の結合数に影響するcの値は、分子全体のHLB値が前記範囲を満たす値であることが必要である。

【0011】

HLBの値が前記範囲外、特に、HLBの値が前記下限未満であって、分子内の親水基(Q)の含有量が少ない場合、構造式(1)で表される共変性オルガノポリシロキサンであっても、固体表面を十分に被覆することができず、経時でスラリーが増粘傾向になるなど、粉体処理剤としての性能が不十分になる場合がある。一方、HLBの値が2.0よりも大きい、つまり分子内の親水基の含有量が多くなる場合、本発明に係る親水基(Q)、好適にはジグリセリン誘導体基含有有機基や糖アルコール変性基等は、多数の水酸基を有しているので、水素結合による凝集力によって、共変性オルガノポリシロキサン自体の粘度が増大する傾向があり、粉体処理剤としての使用の際に、その取り扱い作業性が不十分となる場合がある。

【0012】

上記の通り、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、その粉体処理剤としての取り扱い作業性の見地から、25℃における粘度が200～1500 mPa・sの範囲にあることが必要であり、特に、非シリコン系の有機油剤(例えば、炭化水素油および脂肪酸エステル油)に対する親和性を見地から、その粘度が300～1450 mPa・sの範囲が好ましく、700～1450 mPa・sの範囲にあることが特に好ましい。仮に、共変性オルガノポリシロキサンが前記のHLBを有し、かつ、特定の親水性基、有機ケイ素含有有機基および炭素原子数6～30の一価炭化水素基を備えていても、その粘度が前記上限を超えると、粉体処理剤としての取り扱い作業性が低下し、特に、非シリコン系の有機油剤(例えば、炭化水素油および脂肪酸エステル油)を用いて粉体分散物を作成する際の作業効率および分散性が不十分となるほか、得られた粉体分散物(特に、油中粉体分散物であるスラリー)が経時的に増粘したり、粉体の分散が不十分であったりして化粧料原料としての使用が困難になるほか、条件によって、全く粉体分散物が調製できない場合がある。

【0013】

なお、共変性オルガノポリシロキサンの粘度は、親水性基(Q)の種類、含有量および一般式(1)における各ジオルガノシロキシ単位の重合度n1～n4およびその和(n1+n2+n3+n4)の影響を大きく受けるため、構造式(1)におけるn1～n4の値は、上記の粘度範囲を充足する数である必要があり、特に好適には、(n1+n2+n3+

10

20

30

40

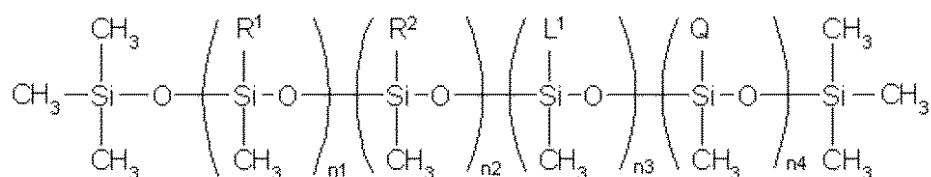
50

n 4) の範囲が 8 ~ 25 であり、n 1 が 3 ~ 10 であり、n 2 が 1 ~ 10 であり、n 3 が 0.1 ~ 10 であり、n 4 が 0.5 ~ 2.0 であることが特に好ましい。

【0014】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、下記構造式 (1) :

【化 1】



10

(1)

で表される。

【0015】

式中、R¹ は置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ~ 30 の一価炭化水素基または水素原子であり、その他の R²、L¹、および Q に該当する基を含まず、工業的にはメチル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0016】

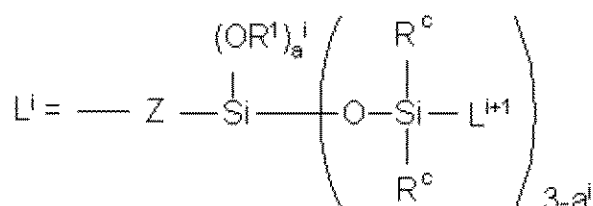
R² は、炭素原子数 6 ~ 30 の、置換もしくは非置換の、直鎖状もしくは分岐状の一価炭化水素基であり、特に炭化水素系油剤 (化粧料原料) 等の非シリコン系油剤との親和性を改善することができる。好適には、R² は、炭素原子数 6 ~ 30 のアルキル基であり、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ウンデシル、ヘキサデシル基等が例示され、特に、炭素原子数 8 ~ 20 のアルキル基が好ましい。

20

【0017】

L¹ は、カルボシロキシデンドロン構造を有するシリルアルキル基およびシロキサンマクロモノマー構造を有する基から選ばれる有機ケイ素含有有機基であり、具体的には、i = 1 のときの下記一般式 (2) :

【化 2】



30

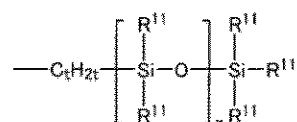
(2)

(式中、R¹ は前記同様の基であり、R^c は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基であり、Z は二価の有機基である。i は Lⁱ で示されるシリルアルキル基の階層を示し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が c のとき 1 ~ c の整数であり、階層数 c は 1 ~ 10 の整数であり、Lⁱ⁺¹ は i が c 未満のときは該シリルアルキル基であり、i = c のときはメチル基またはフェニル基である。aⁱ は 0 ~ 3 の範囲の数である) で示されるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基、

40

下記一般式 (2') :

【化 3】



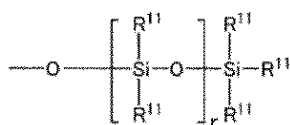
50

(2')

(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)で示される鎖状のオルガノシロキサン基、および

下記一般式(2''):

【化4】



10

(2'')

(式中、 R^{11} 及び r は上記のとおりである)で示される鎖状のオルガノシロキサン基から選ばれる1種以上の基である。

【0018】

L^1 で示される基は、同一であっても異なってもよい。例えば、カルボシロキシデンドロン構造を有するシリルアルキル基およびシロキサンマクロモノマー構造を有する基を同一分子内に有してもよく、シリルアルキル基にあっては分岐の程度(世代)が異なる有機ケイ素含有有機基の組み合わせであってよく、およびシロキサンマクロモノマー構造を有する基においては、重合度の異なる有機ケイ素含有有機基の組み合わせであってよい。

20

【0019】

L^1 で示される基はカルボシロキサンデンドリマー構造を有するシリルアルキル基であってよく、 $i=1$ のときの上記一般式(2)で示されるシリルアルキル基として定義される。該カルボシロキサンデンドリマー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有しているため、線状あるいは単なる分岐状のポリシロキサン単位に比して、高撥水性を呈する官能基であり、親水性官能基由来の感触を損なうことなく、本願に係る共変性オルガノポリシロキサンに優れた界面活性剤、粉体処理剤を与えることができる。また、該カルボシロキサンデンドリマー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化粧料配合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。

30

【0020】

一般式(2)において、 R^C は炭素原子数1～6のアルキル基またはフェニル基であり、工業的には、メチル基又はフェニル基であることが好ましい。

【0021】

一般式(2)において、 i は L^1 で示されるシリルアルキル基の階層を示し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が c のとき1～ c の整数であり、階層数 c は1～10の整数であり、 L^{i+1} は i が c 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i=c$ のときはメチル基またはフェニル基である。特に、 $i=c$ のときはメチル基であることが好ましい。

【0022】

階層数 c 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または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^2 および Z は前記同様の基である。

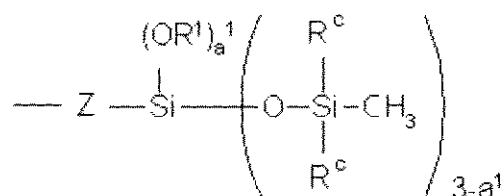
40

【0023】

階層数 $c=1$ である場合、 L^1 は下記一般式(2-1)で示される。

50

【化 5】

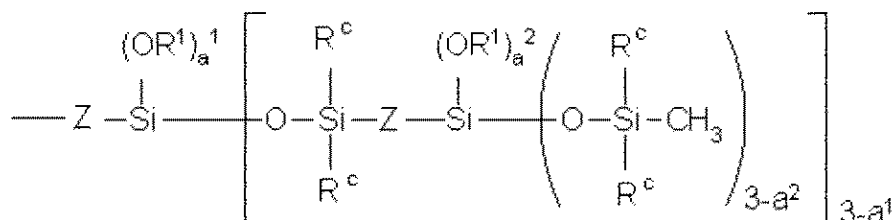


(2-1)

【0024】

階層数 $c = 2$ である場合、L1 は下記一般式 (2-2) で示される。

【化 6】



(2-2)

【0025】

式 (2) において、 a_i は各々独立に 0 ~ 3 の範囲の数であり、階層数が 1 ~ 3 の場合における式 (2-1) ~ (2-3) で示される構造において、 a_1 、 a_2 および a_3 は各々独立に 0 ~ 3 の範囲の数である。これらの a_i は特に 0 ~ 1 の範囲の数であることが好ましく、 a_i が 0 であることが特に好ましい。

【0026】

上式中、Z は、各々独立に 2 価の有機基であり、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 2 価の有機基が挙げられるが、カルボシロキサンデンドリマー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。このような官能基は特許文献 7 等に多数開示されているが、本発明における 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、エチレン基であることが最も好ましい。

【0027】

L¹ で示される基は、酸素またはアルキレン基を介して主鎖を構成するケイ素原子に結合するシロキサンマクロモノマー構造含有基であってよく、疎水性であり、一定の撥水性／親油性を呈する官能基であり、親水性官能基由来の感触を損なうことなく、本願に係るオルガノポリシロキサン共重合体に優れた界面活性剤、粉体処理剤を与えることができる。具体的には、L¹ で示される基は、上記一般式 (2') および一般式 (2'') で示される官能基であってよい。式中、R¹¹ は工業的に特に好適には、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が、R¹¹ の少なくとも一つはメチル基等の一価炭化水素基であり、t は 2 ~ 10 の範囲の数であり、r は 1 ~ 500 の範囲の数であり、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。

【0028】

Q は二価の連結基 (Z) を介してケイ素原子に結合した、下記構造式 (3-1) ~ (3-2) :

10

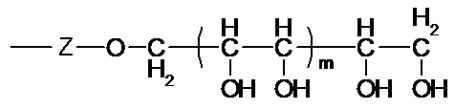
20

30

40

50

【化 7】

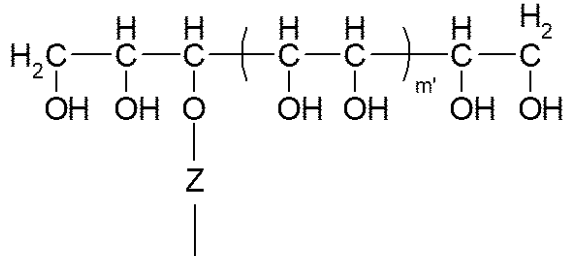


(3-1)

(式中、Zは炭素原子数2～22のアルキレン基または $\text{---R}^6\text{---C(=O)---O---R}^7\text{---}$ で示される2価の有機基(R^6 は炭素原子数2～22のアルキレン基であり、 R^7 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)を表し、mは1又は2である)

10

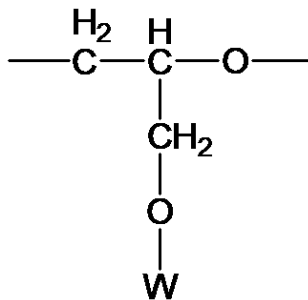
【化 8】



(3-2)

(式中、Zは上記のとおりであり、 m' は0又は1である)
で表される糖アルコールを含有してなる親水性基、および、下記構造式(3-3)～(3-5)：

【化 9】

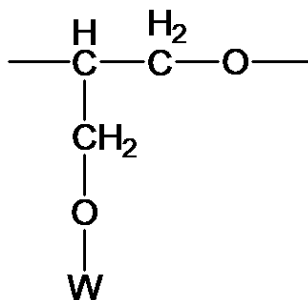


30

(3-3)

(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 10】

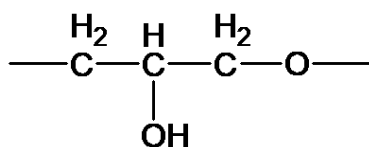


40

(3-4)

50

【化 1 1】



(3-5)

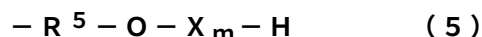
で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位を含有してなる親水性基である。かかる親水性基であるQは、本願に係る共変性オルガノポリシロキサンに親水性を付与する部分であり、一般的に、親水性化合物から誘導される官能基である。上記の通り定義されるQは、部分的に分子鎖末端が炭化水素により封鎖されていても良い、一価以上のアルコール類、ポリエーテル系化合物、(ポリ)グリセリン系化合物、(ポリ)グリシジルエーテル系化合物、親水性糖類から誘導される官能基が好適に例示できる。

【0029】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、その粉体処理剤としての特性、特に無機粉体の分散特性の観点から、上記構造式(1)等において、Qが多価アルコール含有有機基であることが好ましく、(ポリ)グリセリン残基または糖アルコール残基であることが特に好ましい。粉体処理剤としての性能、特に、共変性オルガノポリシロキサンの全体粘度を抑制する見地から、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릴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、トリグリセリンまた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り、ジグリセリン誘導体である親水性基が最適である。

【0030】

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)：



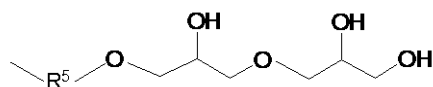
で表わされるジグリセリン誘導体基である。

式中、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含有しない二価有機基であり、炭素原子数2～10のアルキレン基であることが好ましい。Xは前記の上記構造式(3-3)～(3-5)で表される親水性単位(=グリセリン単位)から選択されるいずれかの親水性単位であり、mは当該グリセリン単位の繰り返し数であり、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。ここで、ジグリセリン誘導体基は、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。

【0031】

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 1 2】



(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)

10

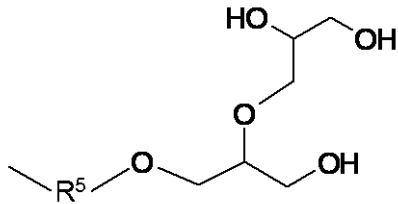
20

30

40

50

【化 1 3】



(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である。

10

【0032】

本発明に係る本発明の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。最も好ましいものは、式(5)において、 $m=2$ である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。

【0033】

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、構造式(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、構造式(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： $-C_3H_6-OCH_2[CH(OH)]_3CH_2OH$ 、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である。

20

【0034】

構造式(1)において、各ジオルガノシロキシ単位の平均重合度を表す $n_1 \sim n_4$ について、 $(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)$ が2~50の範囲の数であり、好適には5~40であり、特に好適には8~25である。 n_1 は0~20の範囲の数であり、より好適には3~10である。 n_2 は1~10の範囲の数であり、より好適には1.0~5.0である。 n_3 は0.1~10の範囲の数であり、より好適には0.1~5である。 n_4 は0.3~2.5の範囲の数であり、より好適には0.5~2.0である。また、 n_4 は、親水性基Qの含有量に影響するので、 n_4 は、分子全体のHLB値が0.5~2.0となる範囲、より好適には1.5~2.0となる範囲の数の数であることが特に好ましい。

30

【0035】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、Si-H等の反応性官能基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1個の炭素-炭素二重結合を有する有機ケイ素含有有機基(例えば、前記のシリルアルキル基)を有する化合物、アルケニル基等の反応性官能基を有する親水性化合物(例えばジグリセリンモノアリルエーテル等)および、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を付加反応させることにより得ることができる。当該反応は、Si-H等の反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンに対して、前記の原料を多段階で付加反応させることが好ましく、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。また、付加反応により得られた共変性オルガノポリシロキサンの粗製品は、水素化触媒の存在下、溶媒もしくは無溶媒中で水素添加反応による無臭化処理を行って精製しても良く、酸性物質による低臭化処理を行っても良い。さらに、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、アルケニル基等の反応性官能基を有する親水性化合物との混合物として得られても良い。

40

【0036】

本発明に係る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5(国際公開特許 WO2011/049248号公報)段落0110~0122

50

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、共変性オルガノポリシロキサンの実質的な無臭化が可能であることから、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（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共変性オルガノ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。

10

【0037】

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。

【0038】

また、前記酸処理工程後に、特に、得られた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、炭酸水素ナトリウム等）を添加して中和することが、低臭化の観点から好ましい。

【0039】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンから不要な残滓等を除去する見地から、公知の方法により、ろ過を行ってもよい。

20

【0040】

〔共変性オルガノポリシロキサンの用途〕

本発明に係る新規な共変性オルガノポリシロキサン（以下、「（A）成分」ともいう）は、疎水性であり、高撥水性を呈す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と親水性基を同一分子内に有し、かつ低粘度かつ一般に低HLBであるために、取り扱い性、作業効率、親油性原料と配合安定性に優れるため、各種処理剤および化粧料原料成分として有用であり、特に、化粧料に使用する界面活性剤または表面処理剤、特に粉体の表面処理や粉体の分散に用いられる粉体処理剤または粉体分散剤として極めて有用である。

30

【0041】

本発明に係る新規な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5（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、各種乳化組成物の調製の際には、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサン（低粘度、好適には低HLB）は、特許文献5に開示の共変性オルガノポリシロキサンと併用して乳化することもできる。

【0042】

〔粉体処理剤又は粉体分散剤としての使用〕

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、低粘度かつ低HLBであり、各種粉体の表面に配向して適度な撥水性を付与できるため、化粧料用粉体の表面処理や分散を目的とし、粉体表面処理剤として好適に用いることができる。特に、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、公知の共変性オルガノポリシロキサンに比して、粉体処理剤として使用した場合、混合油剤系、特に非シリコーン系の有機油剤における分散安定性が更に良好であり、また、粉体表面を処理剤によって処理して得た粉体組成物を調製したのち、分散媒体となる油剤中にこれを分散させる方法をとった場合でも、従来の粉体処理剤では安定分散が困難であった粉体についても、凝集や沈降、経時的な増粘が起こりにくい安定性に優れた油中粉体分散物を与えることを特徴とする。

40

【0043】

〔その他の用途〕

50

本発明に係る新規な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、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膜剤、粘度調整剤として利用することもできる。

【0044】

本発明の共変性オルガノポリシロキサンは、化粧料中の親水性及び疎水性の各種の他の成分との馴染みがよく、粉体を含む化粧料中の当該粉体の分散性及び安定性を向上することができる。したがって、本発明の粉体処理剤、並びに、本発明の粉体表面処理剤は、粉体を含む化粧料の安定性、及び、当該粉体の均一分散性を改善することができる。そして、前記粉体表面処理剤で表面処理された粉体を含む化粧料は、安定性が高く、また、当該粉体が化粧料中に均一に分散することを特徴とする。

10

【0045】

本発明の粉体処理剤中の前記共変性オルガノポリシロキサンの配合量は、粉体処理効果を発揮する限り特に限定されるものではないが、例えば、50～100重量（質量）%とすることができ、70～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。

【0046】

本発明の粉体処理剤は、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンと、他の公知の表面処理剤と組み合わせて粉体を表面処理するものであっても良い。他の公知の表面処理剤の例としては、例えばメチルハイドロジェンポリシロキサン、シリコーンレジン、金属石鹼、シランカップリング剤、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の無機酸化物、パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩等のフッ素化合物による表面処理剤が挙げられる。したがって、本発明の粉体表面処理剤は、例えば、0.1～50質量%、好ましくは1～30質量%、より好ましくは5～10質量%の他の表面処理剤を含んでもよい。

20

【0047】

粉体の表面処理剤として本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンを使用する場合、前記共変性オルガノポリシロキサンと粉体又は着色剤の配合量は、粉体又は着色剤100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、特に0.5～10質量部の範囲が好適である。前記下限未満では表面処理による効果が十分でない場合があり、処理量が前記上限を超えると、それ以上著しい質感の変化は生じず、粉体と共変性オルガノポリシロキサンの均一な混合物となる傾向が増大する。

30

【0048】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、公知の方法を用いて粉体表面の処理に用いることができる。これらの方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法の中から適宜選択することが可能である。

1. 目的の粉体を、処理剤を配合した有機溶剤から選択される媒体中に分散して表面処理する方法。
2. 粉体と粉体処理剤を混合したのち、ボールミル、ジェットミルなどの粉砕器を用いて表面処理する方法。
3. 処理剤を溶剤に配合し、粉体を分散させて表面に吸着させた後、乾燥して焼結させる処理方法。

40

【0049】

〔粉体組成物〕

また、本発明は、（A）本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンと（B）粉体又は着色剤を含有してなる粉体組成物に関する。粉体組成物は、上記の方法等により、（B）粉体又は着色剤と（A）本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンを混合することにより得ることができ、粉体の表面処理、粉体の分散性の改善、化粧品原料用プレミックスなどその目的を問わない。

【0050】

〔油中粉体分散物〕

また、本発明でいう油中粉体分散物とは、上記の様にして得た粉体組成物を油剤中に分散

50

したもの、或いは油剤中に共変性オルガノポリシロキサンを溶解または分散し、これに粉体を添加して混合分散したものを意味し、その形態は液状分散物である。かかる液状分散物は「スラリー」と呼ぶことがある。特に、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、上記の特許文献5に開示された共変性オルガノポリシロキサンと同一条件では、十分な処理ができないような酸化亜鉛等の無機粉体であっても、低粘度のスラリーを調製できる点で有用である。

【0051】

上記油剤は、液状分散物を調製可能であれば特に限定されるものではなく、化粧料の成分として一般に使用されるものであり、通常は室温で液体であるが、ワックスのような固形であってもよく、後述する高粘度かつ粘稠なガム状或いはペースト状であってもよい。かかる油剤は、(C) 5～100℃で液状であるシリコンオイル、非極性有機化合物または低極性有機化合物から選択される1以上の油剤が好適である。特に、(C1) 5～100℃で液状であるシリコンオイルおよび(C2) 炭化水素油および脂肪酸エステル油から選ばれる1種類以上を含む油剤の使用が好ましい。

【0052】

本発明の油中分散物は、たとえば下記の方法のような公知の方法によって適宜調製することが可能である。

1. 前記の如くして得た粉体組成物を、エステル油やシリコン油等の油剤中に添加して分散する方法。

2. 上記の油剤中に共変性オルガノポリシロキサンを溶解または分散し、これに粉体を添加してボールミル、ビーズミル、サンドミル等の分散機器で混合する方法。

そして、得られた油中粉体分散物は、そのまま外用剤組成物（特に、化粧料）に配合することができる。

【0053】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンを含有する粉体組成物および油中分散物は、外用剤組成物や、特に化粧料または化粧料原料として好適に使用することができる。

【0054】

〔(B) 粉体又は着色剤〕

本発明に係る粉体組成物および油中粉体分散物等に用いる、(B) 粉体又は着色剤は、化粧料の成分として一般に使用されるものであり、白色及び着色顔料、並びに、体質顔料を含む。白色及び着色顔料は化粧料の着色等に使用され、一方、体質顔料は、化粧料の感触改良等に使用される。本発明における「粉体」としては、化粧料に通常使用される白色及び着色顔料、並びに、体質顔料を特に制限なく使用することができる。本発明において、1種類又は2種類以上の粉体を配合することが好ましい。粉体の形状（球状、棒状、針状、板状、不定形状、紡錘状、繭状等）、粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、及び、粒子構造（多孔質、無孔質等）は何ら限定されるものではないが、平均一次粒子径が1 nm～100 μmの範囲にあることが好ましい。特に、これらの粉体又は着色剤を顔料として配合する場合、平均粒子径が1 nm～20 μmの範囲にある無機顔料粉体、有機顔料粉体、樹脂粉体から選択される1種類又は2種類以上を配合することが好ましい。

【0055】

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。

【0056】

これらの具体例は、出願人らが上記の特許文献5（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。本発明において使用する粉体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム及びこれらの複合体等の紫外線吸収・散乱能を有する無機粉体が好ましく、特に、表面に撥水化処理を行ったものが特に好ましい。上記複合体は、表面処理粉体、無機粉体内部に他の無機粒子が分散した粉体などを指すものである。

10

20

30

40

50

【0057】

(A) 前記共変性オルガノポリシロキサンと (B) 粉体または着色剤の混合物は共変性オルガノポリシロキサン中に粉体が分散した形態であり、当該混合物における粉体の配合量は、特に限定されるものではないが、混合物全体の50～99質量%の範囲が好適であり、80～90質量%がより好適である。

【0058】

〔(C) 油剤〕

本発明に係る油中粉体分散物等に用いる油剤は、好適には、(C) 5～100℃で液状であるシリコンオイル、非極性有機化合物または低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有機化合物としては、炭化水素油及び脂肪酸エステル油が好ましい。

10

【0059】

特に、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、(C1) 5～100℃で液状であるシリコンオイルだけでなく、(C2) 炭化水素油および脂肪酸エステル油から選ばれる1種類以上を含む油剤に対して優れた親和性を有し、安定した油中粉体分散物（スラリー等）を形成できるため、成分(C1)である油剤と成分(C2)である油剤の混合系油剤、あるいは、これらを共に含む化粧料原料および外用剤組成物として極めて有用である。

【0060】

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。前記共変性オルガノポリシロキサンはこれらの非シリコン系油剤に対しても優れた分散性を示すので、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維持することができる。したがって、前記共変性オルガノポリシロキサンは、これらの非シリコン系油剤の化粧料中における経時安定性を改善することができる。

20

【0061】

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。

30

【0062】

これらの油剤は、出願人らが上記の特許文献5（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0130～0135、段落0206等の開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。

40

【0063】

本発明の油中粉体分散物中の油剤の配合量は特に限定されるものではないが、化粧料用原料中の0.1～50質量%の範囲内で配合することが好ましく、0.5～25質量%がより好ましい。

【0064】

前記共変性オルガノポリシロキサン、それを含有してなる粉体組成物または油中粉体分散物は、外用剤組成物や、特に化粧料または化粧料原料として好適に使用することができ、これらの外用剤組成物、特に化粧料または医薬である外用剤組成物は、本願発明に包含される。

50

【0065】

特に、前記共変性オルガノポリシロキサン、それを含有してなる粉体組成物または油中粉体分散物は、メイクアップ化粧料原料として好適であり、これらを含有してなる外用剤組成物（化粧料および医薬の形態を含む）、特に各種メイクアップ化粧料は、本願発明の特に好適な形態に包含される。

【0066】

本発明の化粧料には、更に、（D）水、エタノール等のアルコール（プレミックスとしての利用を含む）、（E）その他の界面活性剤、（F）多価アルコール及び／又は低級一価アルコール、（G）無機塩類及び／又は有機酸塩、（H）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、シリコーンポリエーテルエラストマーゲル、PITUITOUS SILICONE FLUIDS、液状かつ微架橋性のオルガノポリシロキサン等の成分（A）以外のシリコーン成分、（J）水溶性高分子、（K）紫外線防御成分（無機系と有機系の紫外線防御成分／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との併用を含む）を配合することができ、これらは、上記の特許文献7（特開2013-151657号公報）の段落0101～0113に開示したものと共通である。

10

【0067】

本発明の化粧料には、上記の各成分の他に、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、防菌防腐剤、生理活性成分、美肌用成分、pH調整剤、酸化防止剤、溶媒、キレート剤、保湿成分、香料、デオドラント剤等の各種成分を、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、出願人らが上記の特許文献7（特開2013-151657号公報）に開示したものと共通である。

20

【0068】

本発明に係る外用剤組成物は、化粧料または医薬として人体に適用される組成物であれば、特にその制限はない。本発明の化粧料は、具体的な製品としては、皮膚洗浄剤製品、スキンケア製品、メイクアップ製品、制汗剤製品、紫外線防御製品などの皮膚用化粧品；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、脱毛剤、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。

30

【0069】

本発明に係る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5（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が、前記共変性オルガノポリシロキサンは、特に、各種メイクアップ化粧料の原料として有用であり、本発明に係る化粧料は、（A）前記の共変性オルガノポリシロキサン、（B）粉体又は着色剤、（C1）5～100℃で液状であるシリコーンオイル並びに（C2）炭化水素油および脂肪酸エステル油から選ばれる1種類以上を含む油剤を含有してなるメイクアップ化粧料が最も好適である。

40

【実施例】

【0070】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。粘度（動粘度）は25℃における測定値である。なお、下記組成式において、Me₃SiO基（または、Me₃Si基）を「M」、Me₂SiO基を「D」、MeHSiO基を「D^H」と表記し、D中のメチル基をいずれかの置換基（R）によって変性した単位をD^Rと表記する。

【0071】

（実施例1）

<共変性オルガノポリシロキサン化合物P1の合成>

50

反応器に平均組成式 $MD_{5.2}D^H_{8.0}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 31.43 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン 32.17 g、ヘキサデセン 27.11 g、ジグリセリンモノアリルエーテル 9.28 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 65℃ まで加温した。白金触媒を 0.02 g 添加し、10 時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{5.2}D^{R^1}_{3.2}D^{R^2}_{1.3}D^{R^3}_{3.5}M$ で表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。

式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は下記に示した構造である。

$R^1 = -C_2H_4Si(OSiMe_3)_3$

$R^2 = -C_3H_6O-X$ で表される親水基であり、X はジグリセリン部分

$R^3 = -C_{16}H_{33}$

この生成物は、淡褐色の粘性半透明液体であった。

【0072】

（実施例 2）

<共変性オルガノポリシロキサン化合物 P 2 の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{5.2}D^H_{8.0}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 31.62 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン 30.34 g、ヘキサデセン 27.27 g、ジグリセリンモノアリルエーテル 10.77 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 65℃ まで加温した。白金触媒を 0.02 g 添加し、10 時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{5.2}D^{R^1}_{3.0}D^{R^2}_{1.5}D^{R^3}_{3.5}M$ で表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は実施例 1 と同様である。この生成物は、淡黄色の粘性透明液体であった。

【0073】

（実施例 3）

<共変性オルガノポリシロキサン化合物 P 3 の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{18}D^H_{3.4}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 65.66 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン 2.27 g、ヘキサデセン 25.72 g、ジグリセリンモノアリルエーテル 6.35 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 65℃ まで加温した。白金触媒を 0.02 g 添加し、10 時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{18}D^{R^1}_{0.2}D^{R^2}_{0.7}D^{R^3}_{2.6}M$ で表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は実施例 1 と同様である。この生成物は、淡黄色の粘性透明液体であった。

【0074】

（実施例 4）

<共変性オルガノポリシロキサン化合物 P 4 の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{29}D^H_{7.3}M$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 57.78 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン 11.25 g、ヘキサデセン 27.43 g、ジグリセリンモノアリルエーテル 3.54 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 65℃ まで加温した。白金触媒を 0.02 g 添加し、10 時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{29}D^{R^1}_{1.6}D^{R^2}_{0.7}D^{R^3}_{3.5}M$

10

20

30

40

50

5. 0 Mで表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は実施例1と同様である。この生成物は、淡黄色の粘性透明液体であった。

【0075】

(比較例1)

<共変性オルガノポリシロキサン化合物R1の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{15}D^H_{3.0}$ Mで表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン61.26 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン32.32 g、ジグリセリンモノアリルエーテル6.42 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら65℃まで加温した。白金触媒を0.02 g添加し、10時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{16}D^{R1}_{2.4}D^{R2}_{0.6}$ Mで表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。式中、 R^1 、 R^2 は実施例1と同様である。この生成物は、淡黄色の粘性透明液体であった。

【0076】

(比較例2)

<共変性オルガノポリシロキサン化合物R2の合成>

反応器に平均組成式 $MD_{29}D^H_{7.3}$ Mで表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン58.53 g、トリストリメチルシロキシビニルシラン7.30 g、ヘキサデセン27.72 g、ジグリセリンモノアリルエーテル6.46 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら65℃まで加温した。白金触媒を0.02 g添加し、10時間反応を行った。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）により反応が完結したことを確認した。その後ろ過処理を施すことによって、平均組成式 $MD_{29}D^{R1}_{1.0}D^{R2}_{1.3}D^{R3}_{5.0}$ Mで表されるシロキサンデンドロン構造を有するジグリセリン共変性オルガノポリシロキサンを得た。式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は実施例1と同様である。この生成物は、淡黄色の粘性透明液体であった。

【0077】

上記の実施例1～4により得た共変性オルガノポリシロキサン化合物P1～P4、比較例1～2により得た比較用の共変性オルガノポリシロキサン化合物R1およびR2の平均組成式、HLBおよび粘度を表1にまとめる。 R^1 、 R^2 および R^3 は実施例1と同様である。

【0078】

【表1】

共変性オルガノポリシロキサン	平均組成式	HLB	粘度 (mPa・s)
P1	$MD_{5.2}D^{R1}_{3.2}D^{R2}_{1.3}D^{R3}_{3.5}M$	1.7	950
P2	$MD_{5.2}D^{R1}_{3.0}D^{R2}_{1.5}D^{R3}_{3.5}M$	2.0	1430
P3	$MD_{18}D^{R1}_{0.2}D^{R2}_{0.7}D^{R3}_{2.6}M$	1.2	310
P4	$MD_{29}D^{R1}_{1.6}D^{R2}_{0.7}D^{R3}_{5.0}M$	0.6	760
R1	$MD_{16}D^{R1}_{2.4}D^{R2}_{0.6}M$	1.0	620
R2	$MD_{29}D^{R1}_{1.0}D^{R2}_{1.3}D^{R3}_{5.0}M$	1.2	2500

【0079】

【分散安定性の評価】

表2に示す組成で油剤(パルミチン酸エチルヘキシル)中に上記の各共変性オルガノポリシロキサン(表中、P1～R2と記載)を溶解または分散し、これに粉体(平均粒径 10×90 nmの酸化チタン(製品名STR-100A-LP、堺化学工業製)およびジルコニアビー

ズ（0.8 mm Φ）を添加し、ペイントシェーカー（P A I N T S H A K E R 浅田鉄工株式会社製）にて15時間混合することにより粉体分散物（スラリー）を調製し、以下の評価基準により評価を行った結果を表2に示す。

○：スラリー粘度 2500 mPa・s 未満

△：スラリー粘度 2500 mPa・s 以上

×：流動性があるスラリーの作製不可

【0080】

【表2】

No.	成分(g)	実施例				比較例	
		P1-T1	P2-T1	P3-T1	P4-T1	R1-T1	R2-T1
1	平均粒径10×90nmの酸化チタン(製品名STR-100A-LP、堺化学工業)	20	20	20	20	20	20
2	パルミチン酸エチルヘキシル	16	16	16	16	16	16
3	P1	4					
4	P2		4				
5	P3			4			
6	P4				4		
7	R1					4	
8	R2						4
9	ジルコニアビーズ	160	160	160	160	160	160
	スラリー評価結果(脂肪酸エステル油)	○	○	○	○	×	△
	スラリー評価結果(デカメチルシクロペンタシロキサン)	○○	○○	○△	—	—	—

【0081】

表1に示す通り、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンP1～P4では、代表的な脂肪酸エステル油であるパルミチン酸エチルヘキシルを用いて、低粘度のスラリーを形成できたが、比較化合物R1，R2ではスラリーを作製不可または高粘度のスラリーとなり、脂肪酸エステル油に対して十分な粉体分散性能が実現できなかった。

【0082】

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンP1～P3については、パルミチン酸エチルヘキシル16質量部の代わりに、デカメチルシクロペンタシロキサン16質量部を使用して、同様な方法でスラリーを試作した評価結果を表1に併せて示す。その際の評価基準は以下の通りである。

○○：スラリー粘度 1000 mPa・s 未満、経時での増粘なし。

○△：スラリー粘度 1000 mPa・s 未満、経時で増粘。

【0083】

表2の通り、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサン、特にP1およびP2はデカメチルシクロペンタシロキサンについても低粘度かつ経時安定性に優れたスラリーを形成でき、シリコン系の油剤に対しても、非シリコン系の油剤に対しても、粉体分散性能に優れ、これらの油剤を使用乃至併用した外用剤組成物、化粧料において、粉体の分散安定性を改善できることが期待される。

【0084】

【処方例】

以下、本発明の共変性オルガノポリシロキサンを用いる化粧料について、以下の具体的な処方による実施例を示して説明するが、本発明の化粧料は、これらの実施例に示す処方に記載の種類、組成に限定されるものでない。なお、表の処方中、Wt.%は重量%を示す。

【0085】

【処方例1】 W/Oクッションファンデーション

【表 3】

相	製品名 / 供給元	表示名称	Wt. %
A		水	36.87
		硫酸マグネシウム(Mg)	0.5
		BG (ブチレングリコール)	3
		PG(プロピレングリコール)	2
B	DOWSIL™ MQ-1640 Flake Resin / Dow	トリメチルロキシケイ酸、ポリプロピルシルセスキオキサン	1
	DOWSIL™ 556 Cosmetic Grade Fluid / Dow	フェニルトリメチコン	5
	DOWSIL™ FZ 3196 / Dow	カプリルメチコン	3
	XIAMETER® PMX-200 Silicone Fluid 2CS / Dow	ジメチコン	5.5
C	DOWSIL™ ES-5300 Formulation Aid / Dow	ラウリルPEG-10トリス(トリメチルシロキシ)シリルエチルジメチコン	1
	DOWSIL™ 5200 Formulation Aid / Dow	ラウリルPEG/PPG-18/18メチコン	3
	Creasil® ID CG / The Innovation Company	イソドデカン	5
	Montane 70 / Seppic	イソステアリン酸ソルビタン	1
	Neoheliopan® AV / Symrise	メトキシケイヒド酸エチルヘキシル	6
D	SA-T1 / Miyoshi	酸化チタン、水酸化Al、ステアリン酸、ジメチコン	4
	SAMT-Z1 / Miyoshi	酸化亜鉛、ジメチコン、ミリスチン酸	2
	BTD-11SP / Kobo Products	酸化チタン、トリエトキシカプリルシラン、ポリヒドロキシステアリン酸	7.5
	BWRO-11SP / Kobo Products	酸化鉄赤、トリエトキシカプリルシラン、ポリヒドロキシステアリン酸	0.255
	BWYO-11SP / Kobo Products	酸化鉄黄、トリエトキシカプリルシラン、ポリヒドロキシステアリン酸	1
	BWBO-11SP / Kobo Products	酸化鉄黒、トリエトキシカプリルシラン、ポリヒドロキシステアリン酸	0.077
	共変性オルガノポリシロキサン P 1		0.5
	XIAMETER® PMX-200 Silicone Fluid 2CS / Dow	ジメチコン	5.7
E	DOWSIL™ 9701 Cosmetic Powder / Dow	ジメチコン/ビニルジメチコン クロスポリマー、シリカ	2
	BPD-500W / Kobo Products	(HD I / トリメチロールヘキシルラクトン) クロスポリマー、シリカ	2
	Bentone® 38V CG / Elementis	ジステアルジモニウムヘクトライト	0.3
	Timiron® Synwhite Satin 117770 / Merck	合成金雲母、酸化チタン、酸化スズ	1
F	Euxyl® PE 9010 / Schülke & Mayr	フェノキシエタノール、エチルヘキシルグリセリン	0.7
	Protect Me / Symrise	香料	0.1

10

20

30

【 0 0 8 6 】

製造方法

D相を3本ロールで混合する。

A相を混合する。

B相を混合する。

C相を混合してB相に加えて混合する。

D相をBC相に加えて混合する。

BCD相を高速攪拌しながらA相をゆっくり加える。

ABCD相を攪拌しながらE相の成分を一つずつ加える。

ABCDE相にF相を加えて均一になるまで攪拌する。

40

【 0 0 8 7 】

【処方例2】 W/O日焼け止め剤

50

【表 4】

相	製品名 / 供給元	表示名称	Wt%
A	共変性オルガノポリシロキサン P 1		1.50
	A40-TiO2-DS7 / Kobo	酸化チタン、ジメチコン、アルミナ	7.50
	XIAMETER™ PMX-200 Silicone Fluid 2 cSt / Dow	ジメチコン	4.00
B	Uvinul A+ Granular / BASF	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	3.30
	Cetiol B / BASF	アジピン酸ジブチル	7.00
	Crodamol AB / Croda	安息香酸アルキル(C12-15)	6.00
C	DOWSIL™ EL-9240 Silicone Elastomer Blend / Dow	ジメチコン、ジメチコンクロスポリマー	3.00
	Cetiol B / BASF	アジピン酸ジブチル	2.50
	DOWSIL™ ES-5600 Silicone Glycerol Emulsifier / Dow	セチルジグリセリルトリス(トリメチルシロキシ)シリルエチルジメチコン	5.50
	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particles / Dow	シリル化シリカ	0.30
D		水	44.90
		グリセリン	5.00
		塩化Na	1.00
E	SOLTEX™ INO Polymer / Dow	(アクリレーツ／リン酸メタクリロイルオキシエチル)コポリマー	8.00
	Glydant 2000 / Lonza	DMDM ヒダントイン	0.50

【0088】

製造方法

A相をビーズミルで混合する。

B相を85℃に加熱し、すべての成分を溶解させる。

B相を室温まで冷却する。

C相を混合する。

C相にA相とB相を加え、均一になるまで攪拌する。

D相を混合する。

ABC相を高速攪拌しながらD相をゆっくり加える。

ABCD相にE相を加えて均一になるまで攪拌する。

【0089】

[その他の処方例]

その他、出願人らが上記の特許文献5（国際公開特許 WO 2011 / 049248号公報）および上記の特許文献7（特開2013-151657号公報）に記載した実施例等に開示された各種化粧料の処方例中の実施例に係るシリコーン成分を、上記の本発明に係る共変性オルガノポリシロキサン（共変性オルガノポリシロキサンP1～P4）で置き換えたものは、本願発明に係る化粧料の処方例として、本願発明の範囲に包含されるものであり、本件出願人は、そのような使用および処方設計を明示的に教示するものである。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K	8/892(2006.01)	A 6 1 K	8/892
A 6 1 K	8/04 (2006.01)	A 6 1 K	8/04

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 5 1 6 5 7 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 4 6 4 4 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 4 6 5 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 4 6 7 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2
C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 1 / 1 4