

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7081894号

(P7081894)

(45)発行日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(24)登録日 令和4年5月30日(2022.5.30)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 83/04 (2006.01)

C 0 8 L 83/04

C 0 8 J 3/03 (2006.01)

C 0 8 J 3/03

C F H

A 6 1 Q 5/02 (2006.01)

A 6 1 Q 5/02

A 6 1 Q 19/00 (2006.01)

A 6 1 Q 19/00

A 6 1 K 8/06 (2006.01)

A 6 1 K 8/06

請求項の数 5 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-532485(P2019-532485)

(86)(22)出願日 平成30年7月9日(2018.7.9)

(86)国際出願番号 PCT/JP2018/025908

(87)国際公開番号 WO2019/021800

(87)国際公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

審査請求日 令和3年7月5日(2021.7.5)

(31)優先権主張番号 特願2017-142400(P2017-142400)

(32)優先日 平成29年7月24日(2017.7.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(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 小森 秀晃

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

(72)発明者 兒島 和彦

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

(72)発明者 外山 貴敏

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

(72)発明者 近藤 秀俊

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水中油型エマルジョン組成物、その製造方法およびその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 25 における全体粘度が1,000,000 mPa・s以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物を、(B) 少なくとも1種類以上の界面活性剤を用いて、同一の軸芯上に配置された複数の回転軸を有し、少なくとも1の回転軸に配置されたりボン状攪拌翼および前記の回転軸と異なる回転軸に配置された非リボン状の攪拌翼を備えることを特徴とする同心多軸型の垂直式バッチミキサーにより、(C) 水中に機械的に乳化することを特徴とする、

(A) 25 における全体粘度が1,000,000 mPa・s以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物 100質量部、

(B) 少なくとも1種類以上の界面活性剤 0.1~30質量部、および

(C) 水 100~2000質量部

を含み、成分(A)が成分(B)により水中に乳化されたエマルジョンであって、

レーザー回折・散乱法により測定されるエマルジョン粒子の平均粒子径が0.1~7.5 μmの範囲にあり、

エマルジョンの粒度分布に占める平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が5.0体積%未満であり、

エマルジョン粒子を構成する油相(成分(A))の、25 における見掛け粘度が1,000,000 mPa・s以上または可塑性を有することを特徴とする水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記の垂直式バッチミキサーによる直接乳化法であることを特徴とし、乳化重合反応を伴わない、請求項 1 に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

【請求項 3】

成分 (A) の 25 における全体粘度が 2,500,000 mPa・s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物である、請求項 1 または請求項 2 に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

【請求項 4】

エマルジョン組成物を構成する油相中の、シロキサン重合度が 3 ~ 6 のシロキサンオリゴマーの含有量の和が 1.0 質量%未満である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

10

【請求項 5】

成分 (B) が、(B1) ノニオン性界面活性剤および (B2) イオン性界面活性剤からなり、成分 (B1) と成分 (B2) の質量比が 100 : 0 ~ 50 : 50 であり、成分 (B) の使用量が、成分 (A) 100 質量部に対して、0.5 ~ 15 質量部の範囲である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、従来法では実現が困難であった、高重合度のオルガノポリシロキサンを直接乳化してなり、粗大粒子を実質的に含まず、平均粒子径の小さい水中油型エマルジョン組成物に関する。また、本発明は、垂直式バッチミキサーを用いた前記の水中油型エマルジョン組成物の製造方法、および、当該組成物を含有する化粧料原料、化粧料、皮膜形成剤、コーティング剤、繊維処理剤等の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

オルガノポリシロキサンのエマルジョンは、潤滑剤、離型剤、繊維処理剤、ガラス繊維処理剤、化粧用基剤、艶出剤、塗料添加剤等として、広く産業界に使用されている。特に、平均粒子径が小さく、かつ粒子径の分布の幅が狭く、粗大粒子を含まないエマルジョンは、一般的に粒子の合一に伴うエマルジョンの相分離が発生しにくく、取り扱い作業性および保存安定性に優れる傾向がある。また、直接乳化法により得られたエマルジョンは、乳化されるオルガノポリシロキサンに期待される特性をそのまま利用でき、かつ、重合反応等を経由しないことから、低分子量のシロキサンオリゴマーを実質的に含まないエマルジョン粒子を設計可能な点で好適に選ばれる場合がある。

30

【0003】

一方、高重合度のオルガノポリシロキサン（高粘度シリコーン油、回転粘度計等での粘度測定が困難であり、可塑性を有するシリコーンガム類、またはその混合物）は、その皮膜形成性、毛髪・繊維等への付着性と処理効率に優れ、コーティング剤や塗料添加剤として用いることにより、皮膜の平坦性と平滑性の改善効果等に優れる一方、直接乳化が困難であるという問題があり、種々の乳化方法が提案されている（例えば、特許文献 1 ~ 2）。

40

【0004】

しかしながら、特許文献 1 および特許文献 2 において提案された方法では、平均粒子径が 9 μm 未満のシリコーンガムの水中油型エマルジョン組成物しか実現できないものである。例えば、特許文献 1 の実施例において 9.9 μm、特許文献 2 の実施例 1 において 23.4 μm または 27.9 μm の平均粒子径を有する水中油型エマルジョン組成物しか開示されておらず、かつ、平均粒子径よりも遥かに粒子径の大きい粗大粒子を多く含むために、エマルジョン粒子の安定性に劣る問題がある。なお、特許文献 2（実施例 2）において、高重合度のシリコーン樹脂をキシレン溶媒に分散して乳化することにより小粒子径のエマルジョンを実現することが提案されているが、当該方法では、エマルジョン粒子を構成

50

する油相の見掛け粘度が大幅に低下し、場合によっては希釈に用いた溶媒を除去できないために、高重合度のオルガノポリシロキサンのエマルジョン添加により本来期待される技術的效果が実現できない場合があるほか、化粧料原料等の用途に適用できない場合がある。

【 0 0 0 5 】

これに対して、特許文献 3 等には反応性のオルガノポリシロキサンを乳化重合することにより、高重合度のオルガノポリシロキサンからなり、平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ を下回るようなエマルジョン粒子を含む、乳化重合型の水中油型エマルジョン組成物が提案されている。しかしながら、これらの乳化重合反応を用いる水中油型エマルジョン組成物においては、重合反応性の界面活性剤を用いる必要があり、かつ、乳化重合反応に伴って副生する低分子量かつ揮発性のシロキサンオリゴマーが系中に大量に残存することから、適用できる用途および設計可能な組成が限定される問題がある。

10

【 0 0 0 6 】

以上のとおり、小粒子径かつ粗大粒子を含まない高重合度のオルガノポリシロキサンであって、直接乳化法により得られるために、揮発性のシロキサンオリゴマー等の副生の問題を生じない水中油型エマルジョン組成物およびその好適な製造方法は未だ実現されていない。

【 0 0 0 7 】

なお、油剤の直接乳化に用いる垂直式バッチミキサーは例えば特許文献 4、5 等の開示されているが、高重合度のオルガノポリシロキサンの直接乳化法に関する利点については、記載も示唆もなされていない。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 文献 】特開平 0 9 - 1 2 4 7 9 7 号公報

特表 2 0 0 6 - 5 2 8 7 1 4 号公報

特表 2 0 1 2 - 5 2 6 8 9 3 号公報

特開 2 0 0 1 - 2 3 9 1 4 1 号公報

特開 2 0 0 6 - 2 6 3 7 2 8 号公報

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】本発明に利用可能な垂直式バッチミキサーの縦断面図である

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、高重合度のオルガノポリシロキサンを直接乳化してなり、粗大粒子を実質的に含まず、平均粒子径の小さい水中油型エマルジョン組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、当該水中油型エマルジョン組成物の用途および工業的に好適な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 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的の一つは、高重合度のオルガノポリシロキサン、界面活性剤および水を含む直接乳化型の水中油型エマルジョン組成物であって、平均粒子径が $0.1 \sim 7.5 \mu\text{m}$ の範囲にあり、エマルジョンの粒度分布に占める平均粒子径の 10 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が 5.0 体積 % 未満であり、エマルジョン粒子を構成する油相の、25 における見掛け粘度が $1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上または可塑性を有することを特徴とするものにより達成される。また、上記課題は、当該水中油型エマルジョン組成物を含有する化粧料原料、化粧料、皮膜形成剤、コーティング剤、繊維処理剤等の用途、および、好適には垂直式バッチミキサーを用いてオルガノポリシロキサンを水中に機械的に乳化してなることを特徴とする、当該水中油型エマルジョン組成物の製造方法により達

40

50

成される。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、

「 [1] (A) 2 5 における全体粘度が 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物 1 0 0 質量部、

(B) 少なくとも 1 種類以上の界面活性剤 0 . 1 ~ 3 0 質量部、および

(C) 水 1 0 0 ~ 2 0 0 0 質量部

を含み、成分 (A) が成分 (B) により水中に乳化されたエマルジョンであって、

レーザー回折・散乱法により測定されるエマルジョン粒子の平均粒子径が 0 . 1 ~ 7 . 5 μ m の範囲にあり、

エマルジョンの粒度分布に占める平均粒子径の 1 0 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が 5 . 0 体積 % 未満であり、

エマルジョン粒子を構成する油相 (成分 (A)) の、 2 5 における見掛け粘度が 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有することを特徴とする水中油型エマルジョン組成物。

[2] 成分 (A) が、

(A 1) 2 5 における 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサン、または

(A 2) 2 5 における全体粘度が 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサン混合物

から選ばれる、[1] に記載の水中油型エマルジョン組成物。

[3] 成分 (A) の 2 5 における全体粘度が 2 , 5 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物である、[1] または [2] に記載の水中油型エマルジョン組成物。

[4] エマルジョン組成物を構成する油相中の、シロキサン重合度が 3 ~ 6 のシロキサンオリゴマーの含有量の和が 1 . 0 質量 % 未満である、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物。

[5] 成分 (B) が、(B 1) ノニオン性界面活性剤および (B 2) イオン性界面活性剤からなり、成分 (B 1) と成分 (B 2) の質量比が 1 0 0 : 0 ~ 5 0 : 5 0 であり、

成分 (B) の使用量が、成分 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 1 5 質量部の範囲である、[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物。

[6] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物を含有する化粧料原料。

[7] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物を含有する化粧料。

[8] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物を含有する皮膚形成剤。

[9] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物を含有する塗料またはコーティング剤組成物。

[1 0] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物を含有する繊維処理剤。

[1 1] (A) 2 5 における全体粘度が 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物を、(B) 少なくとも 1 種類以上の界面活性剤を用いて、垂直式バッチミキサーにより、(C) 水中に機械的に乳化してなることを特徴とする、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

[1 2] 前記の垂直式バッチミキサーが、同一の軸芯上に配置された複数の回転軸を有し、少なくとも 1 の回転軸に配置されたリボン状攪拌翼および前記の回転軸と異なる回転軸に配置された非リボン状の攪拌翼を備えることを特徴とする同心多軸型の垂直式バッチミキサーである、[1 1] に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。

10

20

30

40

50

[1 3] 垂直式バッチミキサーによる直接乳化法であることを特徴とし、乳化重合反応を伴わない、[1 1] または [1 2] に記載の水中油型エマルジョン組成物の製造方法。」である。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明により、高重合度のオルガノポリシロキサンを直接乳化してなり、粗大粒子を実質的に含まず、平均粒子径の小さい水中油型エマルジョン組成物を提供することができる。さらに、本発明により、当該水中油型エマルジョン組成物を含む化粧料原料、化粧料、皮膜形成剤、コーティング剤、繊維処理剤等の用途を提供することができる。さらに、本発明により、上記の水中油型エマルジョン組成物について工業的に好適な製造方法を提供することを目的とする。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

[水中油型エマルジョン組成物]

まず、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物について説明する。

【 0 0 1 5 】

[(A) オルガノポリシロキサンまたはその混合物]

成分 (A) は、本エマルジョンのエマルジョン粒子を構成する油相成分であり、25 における全体粘度が 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンまたはその混合物である。すなわち、(A) 成分は、25 において 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上の粘度を有するか、J I S K 6 2 4 9 に規定される方法に準じて測定された可塑性 (2 5 、 4 . 2 g の球状試料に 1 k g f の荷重を 3 分間かけたときの値、本発明において単に「可塑性」という) が測定可能であり、好適には可塑性が 5 0 ~ 2 0 0 の範囲にある、さらに好ましくは 8 0 ~ 1 8 0 の範囲にある生ゴム状のオルガノポリシロキサンである。なお、上記の可塑性が測定可能な生ゴム状のオルガノポリシロキサンを、「シリコーンガム」ということがある。なお、可塑性を有するオルガノポリシロキサンは、一般的に回転粘度計等による粘度測定が困難であるが、25 において仮に粘度を測定した場合には 5 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s 以上の高粘度を呈する傾向がある。

20

【 0 0 1 6 】

成分 (A) であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物は、その全体粘度のほかは特に制限されず、シリコーン樹脂 (シリコーン樹脂微粒子を含む) またはシリコーンエラストマー (シリコーンエラストマー微粒子を含む) を含むオルガノポリシロキサン混合物であってもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲において、本発明に使用されるオルガノポリシロキサンには、必要に応じてシリカ微粒子、増粘剤等の添加剤を含有させることができ、オルガノポリシロキサンを含有する高粘度のシリコーンコンパウンド (消泡剤コンパウンドを含む) であってもよい。一般的に消泡持続性は消泡剤の粘度に依存しており、高粘度また高粘性のものほど持続性が高いとされる。それらは発泡系で消泡剤粒子の大きさが変化しにくいことに起因すると考えられる。一方、消泡性を発現するには消泡剤を発泡系に広く分散させることが必要であるが、これら高粘度・高粘性の消泡剤を最適な粒子径にまで微細化・分散させることは困難であった。しかしながら、本発明の水中油型エマルジョン組成物は、高粘度の消泡剤コンパウンドを用いた、安定かつ微細なエマルジョンを形成可能であり、消泡性能の改善および持続性が期待できる。ただし、成分 (A) は、本発明のエマルジョン粒子の平均粒子径の上限を超えるシリカ粒子等の添加剤、シリコーン樹脂粒子またはシリコーンエラストマー粒子を含むことはできない。

30

40

【 0 0 1 7 】

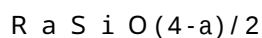
成分 (A) であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物は、特に限定されるものではなく、シロキサン単位間に二価有機基 (シルアルキレン基、シルフェニレン基、またはポリオキシアルキレン基等を含む) を有するものであっても良く、二価有機基により連結されたポリシロキサン構造含有有機基、トリス (トリアルキルシロキシ) シロキシ基含有有機基、カルボシロキサンデンドリマー構造含有有機基等を含んでも良い。さらに、成分 (

50

A)であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物は、水酸基、アルコキシ基、一価炭化水素基および任意で一価炭化水素基に結合した水素原子の一部がアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子等で置換された有機変性基から選ばれる官能基を有しても良く、かつ、好ましい。

【0018】

成分(A)であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物は、好適には、次の一般式で示される化合物を挙げることができる。



ただし、式中、Rは水酸基、炭素原子数1～3のアルコキシ基、および置換または非置換の一価炭化水素基から選ばれる基であり、水酸基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1～30のアルキル基；フェニル基、トリル基等の炭素原子数6～30アリール基；ベンジル基等のアラルキル基、これらの基の炭素原子結合水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が例示される。また、aは1.9～2.1の数である。なお、aが前記範囲にあることは、成分(A)が、分岐を有しても良いが、実質的にジオルガノシロキシ単位(D単位)からなる直鎖状構造を主とするオルガノポリシロキサンであることを意味するものであり、その分子構造は直鎖状、一部分枝した分岐鎖状、網目状等が挙げられる。これらの中でも直鎖状のオルガノポリシロキサンが好ましく使用される。また、そのシロキサン重合度は、概ね3000～20000であるものが好ましい。

【0019】

かかるオルガノポリシロキサンとしては、例えば、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体等が挙げられる。なお、これらのオルガノポリシロキサンのメチル基の一部は、炭素数が6～20のアルキル基、炭素数3～15のアミノアルキル基、炭素数3～15のパーフロロアルキル基、炭素数3～15の4級アンモニウム塩基含有アルキル基、エポキシ基、カルボキシル基、ケイ素原子と二価有機基により連結されたポリシロキサン構造含有有機基、ケイ素原子と二価有機基により連結されたトリス(トリアルキルシロキシ)シロキシ基含有有機基、ケイ素原子と二価有機基により連結されたカルボシロキサンデンドリマー構造含有有機基等により置換された構造であってもよく、特にヘアケア用途に用いる水中油型エマルジョンにあっては、毛髪への付着性等の見地から、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル基等のアミノ基を有するオルガノポリシロキサンであってもよい。

【0020】

本発明にかかる水中油型エマルジョンは、直接乳化法を経ており、乳化重合反応を伴わないことが好ましい。かかる水中油型エマルジョンにおいては、成分(A)およびそれを乳化したエマルジョン粒子の油相中に低分子量のシロキサンオリゴマーが副生せず、そのようなシロキサンオリゴマーを実質的に含まない組成設計が可能である。具体的には、成分(A)から予め、低分子量のシロキサンオリゴマーをストリッピング等の手段により除去した後に乳化することで、エマルジョン組成物を構成する油相中の、シロキサン重合度が3～6のシロキサンオリゴマーの含有量の和が1.0質量%未満である水中油型エマルジョン組成物を与えることができ、当該シロキサンオリゴマーの含有量の和が0.75質量%未満、0.50質量%未満、または0.10質量%未満とすることができる。仮に乳化重合反応を用いて成分(A)と同等の高重合度のオルガノポリシロキサンの水中油型エマ

10

20

30

40

50

ルジョンを得た場合、乳化重合反応は平衡反応であるため、油相中に 1.0 質量%を超えるシロキサンオリゴマーが副生し、しかも、エマルジョン粒子が水中に分散された構造上、その除去が困難であるという問題があるが、本発明においては、上記のとおり、このような課題を根本的に解決可能であり、かつ、油相中のシロキサンオリゴマーの含有量の和が 100 ppm 未満乃至検出可能限界以下の高重合度のオルガノポリシロキサンの水中油型エマルジョンを与えることができる。

【0021】

このような成分(A)は、エマルジョン粒子の油相を構成する成分であり、単独のオルガノポリシロキサンであってもよく、前記のオルガノポリシロキサン等の混合物であってもよいが、当該油相の 25 における見掛け粘度が 1,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有することが必要である。これは、成分(A)の全体粘度が、直接乳化の前後で変化しておらず、成分(A)が直接エマルジョン粒子の油相を構成していることを意味する。なお、エマルジョン粒子の油相の 25 における見掛け粘度は、本発明にかかる水中油型エマルジョンを公知の方法によりエマルジョン破壊して油相を抽出することで、容易に測定ないし可塑性を有することが確認可能である。

10

【0022】

好適には、成分(A)は、

(A1) 25 における粘度が 1,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサン、または

(A2) 25 における全体粘度が 1,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサン混合物

20

から選ばれるものである。さらに、成分(A)の 25 における全体粘度が 2,500,000 mPa・s 以上または可塑性を有することが好適であり、粘度が 5,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有するものであってもよい。最も好適には、25 における全体粘度が 5,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有する、生ゴム状のオルガノポリシロキサン(=シリコーンガム)である。

【0023】

一方、本発明の水中油型エマルジョン組成物において、成分(A)として、(A') 25 における見かけ粘度が 1,000,000 mPa・s 未満であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物、および重合反応触媒を乳化機、好適には、後述する垂直式バッチミキサー中に投入して、室温または加熱条件下で攪拌することにより重合反応を進行させ、こう重合度の成分(A)を合成したものをを用いてもよい。すなわち、本発明の水中油型エマルジョン組成物においては、成分(A)の合成反応を乳化機、好適には、後述する垂直式バッチミキサー中で実施し、全体粘度が 1,000,000 mPa・s 以上または可塑性を有するオルガノポリシロキサンの混合物を得た後に、その乳化を行ってもよい。なお、成分(A)同様に、成分(A')は、前記のみかけ粘度の条件をみたす限り、シリコーン樹脂またはシリコーンエラストマーを含むオルガノポリシロキサン混合物であってもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲において、成分(A)の原料である成分(A')は、には、必要に応じてシリカ微粒子、増粘剤等の添加剤を含有していてもよい。

30

【0024】

成分(A)を合成する前駆体である成分(A')は、単独または2種類以上のオルガノポリシロキサンを含む混合物であってもよい。また、成分(A)を得るための重合反応の種類も特に制限されず、縮合反応、ヒドロシリル化反応、ラジカル重合反応等が例示される。特に、本発明における好適な乳化機は垂直式バッチミキサーであるが、これらの合成反応を乳化機内で実施することにより、成分(A)の合成反応工程およびその乳化工程を同一装置で簡便に実施できる利点がある。

40

【0025】

一例として、上記の重合反応が縮合反応である場合、(A') 25 における 1,000,000 mPa・s 未満であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物は、分子内に水酸基(シラノール基)等の重合性の反応性基を有することが好ましく、たとえば、25

50

におけるみかけ粘度が $1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満、好適には、25 におけるみかけ粘度が $5,000 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲にある両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体等、またはその混合物が挙げられる。その他の官能基および構造上の特徴は、上記の成分(A)に概ね準じるものであるが、成分(A')を重合させて得た成分(A)は、分子内、特に分子鎖末端に、水酸基(シラノール基)等の乳化重合性の反応性基を有するものであり、その粘度は、25 における粘度が $1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内にあってもよい。

10

【0026】

成分(A')を重合させる方法は、両末端シラノール基等を有するオルガノポリシロキサンの重合反応として公知のものを制限なく利用することができ、たとえば、イオン性の界面活性剤を重合触媒に用いる重合反応であってよい。たとえば、乳化機、好適には、垂直式バッチミキサー中に、25 における粘度が $1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満の両末端シラノール基封鎖オルガノポリシロキサンまたはその混合物と、アルキルベンゼンスルホン酸水溶液等のイオン性界面活性剤である重合反応触媒を添加し、室温 ~ 90 度の範囲で攪拌混合することにより、成分(A)の前駆体であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物より高粘度のオルガノポリシロキサンまたはその混合物として成分(A)を得ることができる。

20

【0027】

[(B)界面活性剤]

成分(B)は、上記の成分(A)を水中に乳化するために用いられる、少なくとも1種類以上の界面活性剤である。成分(B)は本発明のエマルジョン粒子において、少なくとも成分(B)の一部が、油相である成分(A)と水相である成分(C)の界面に存在することにより、エマルジョン粒子を形成させ、成分(A)が水相中に分散した水中油型のエマルジョンを形成する。

【0028】

このような界面活性剤の種類は特に制限されず、非イオン(ノニオン)性界面活性剤；アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤から選ばれるイオン性界面活性剤；半極性界面活性剤のいずれをも用いることができる。特に、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物が、成分(A)が成分(B)により水中に乳化された直接乳化型のエマルジョンである場合、乳化重合型のエマルジョンと異なり、イオン性の界面活性剤は必須ではない。すなわち、成分(B)が、(B1)ノニオン性界面活性剤および(B2)イオン性界面活性剤からなり、成分(B1)と成分(B2)の質量比が $100:0 \sim 50:50$ の範囲であってよく、質量比が $100:0$ 、すなわち、成分(B1)のみで乳化してもよい。また、これらの界面活性剤と半極性界面活性剤を併用してもよい。なお、これらの界面活性剤は、その一部が化粧料原料等の洗浄成分として水相中に残存してもよい。一方、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物が、上記の成分(A')を乳化装置内で重合させてなる高分子ポリシロキサンである成分(A)を含む場合、重合触媒としてイオン性の界面活性剤を使用してもよい。

30

40

【0029】

(B1)ノニオン性界面活性剤：

ノニオン性界面活性剤として、ポリオキシアルキレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類(例えば、ポリエチレングリコール(若しくはエチレンオキシド)と高級脂肪酸(例えば、炭素数12 $\sim$ 18の直鎖又は分岐脂肪酸)とから構成されるもの)、ポリオキシアルキレン脂肪酸ジエステル類、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステル類、ポリオキシアルキレン(硬化)ヒマシ油類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンフェニルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンアル

50

キルエステル類，ポリオキシアルキレンアルキルエステル類，ソルビタン脂肪酸エステル，ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル類（例えば、ソルビタンとポリエチレングリコールと高級脂肪酸（例えば、炭素数 12 ～ 18 の直鎖又は分岐脂肪酸）とから構成されるもの），ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類，ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル類，ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル類，ポリグリセリンアルキルエーテル類，ポリグリセリン脂肪酸エステル類，ショ糖脂肪酸エステル類，脂肪酸アルカノールアミド，アルキルグルコシド類，ポリオキシアルキレン脂肪酸ビスフェニルエーテル類，ポリプロピレングリコール，ジエチレングリコール，ポリオキシアルキレン変性シリコーン，ポリグリセリル変性シリコーン，グリセリル変性シリコーン，糖変性シリコーン，フッ素系界面活性剤，ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー，アルキルポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテルが例示される。ポリオキシアルキレン変性シリコーン，ポリグリセリル変性シリコーン，グリセリル変性シリコーンは、アルキル分岐、直鎖シリコーン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。また、ノニオン界面活性剤の HLB は、乳化条件に応じて任意に選択することができる。

【 0 0 3 0 】

（ B 2 - 1 ）アニオン性界面活性剤：

アニオン性界面活性剤として、飽和または不飽和脂肪酸塩（例えば、ラウリン酸ナトリウム，ステアリン酸ナトリウム，オレイン酸ナトリウム，リノレン酸ナトリウム等），アルキル硫酸塩，アルキルベンゼンスルホン酸（例えば、ヘキシルベンゼンスルホン酸，トクチルベンゼンスルホン酸，ドデシルベンゼンスルホン酸等）およびその塩，ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩，ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩，ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩，スルホコハク酸アルキルエステル塩，ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩，ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩，アルカンスルホン酸塩，オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド，ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド，アルキルスルホネート，ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩，ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩，アルキルリン酸塩，ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩，アシルグルタミン酸塩， α -アシルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルまたはアルケニルリン酸塩、アルキルアミドリリン酸塩、アルキロイルアルキルタウリン塩、N-アシルアミノ酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アミドエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、アラニン誘導体、グリシン誘導体、アルギニン誘導体が例示される。塩としてはナトリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、トリエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩、さらにはアンモニウム塩が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

（ B 2 - 2 ）カチオン性界面活性剤：

カチオン性界面活性剤として、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化牛脂アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジ（ P O E ）オレイルメチルアンモニウム（ 2 E O ）、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルベンザルコニウム，塩化アルキルジメチルベンザルコニウム，塩化ベンゼトニウム，塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ラノリン誘導四級アンモニウム塩、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、塩化ベヘニン酸アミドプロピルジメチルヒドロキシプロピル

10

20

30

40

50

アンモニウム、塩化ステアロイルコラミノホルミルメチルピリジニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化トール油アルキルベンジルヒドロキシエチルイミダゾリニウム、ベンジルアンモニウム塩が例示される。

【 0 0 3 2 】

(B 2 - 3) 両性界面活性剤 :

両性界面活性剤としてイミダゾリン型、アミドベタイン型、アルキルベタイン型、アルキルアミドベタイン型、アルキルスルホベタイン型、アミドスルホベタイン型、ヒドロキシルスルホベタイン型、カルボベタイン型、ホスホベタイン型、アミノカルボン酸型、アミドアミノ酸型両性界面活性剤が例示される。具体的には、2 - ウンデシル - N , N , N - (ヒドロキシエチルカルボキシメチル) - 2 - イミダゾリナトリウム、2 - ココイル - 2 - イミタゾリニウムヒドロキサイド - 1 - カルボキシエチロキシ 2 ナトリウム塩等のイミダゾリン型両性界面活性剤 ; ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチルベタインなどのアルキルベタイン型両性界面活性剤 ; ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、牛脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、硬化牛脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パルミチン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、オレイン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアミドベタイン型両性界面活性剤 ; ヤシ油脂肪酸ジメチルスルホプロピルベタインなどのアルキルスルホベタイン型両性界面活性剤 ; ラウリルジメチルアミノヒドロキシルスルホベタインなどのアルキルヒドロキシルスルホベタイン型両性界面活性剤 ; ラウリルヒドロキシホスホベタインなどのホスホベタイン型両性界面活性剤 ; N - ラウロイル - N' - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - オレオイル - N' - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - ココイル - N' - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - ラウロイル - N' - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンカリウム、N - オレオイル - N' - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンカリウム、N - ラウロイル - N - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - オレオイル - N - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - ココイル - N - ヒドロキシエチル - N' - カルボキシメチルエチレンジアミンナトリウム、N - ラウロイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N - オレオイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N - ココイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンモノナトリウム、N - ラウロイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウム、N - オレオイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウム、N - ココイル - N - ヒドロキシエチル - N' , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンジナトリウムなどのアミドアミノ酸型両性界面活性剤が例示される。

【 0 0 3 3 】

(B 3) 半極性界面活性剤 :

半極性界面活性剤としては、アルキルアミノオキサイド型界面活性剤、アルキルアミノオキサイド、アルキルアミドアミノオキサイド、アルキルヒドロキシアミノオキサイドなどが例示され、炭素数 10 ~ 18 のアルキルジメチルアミノオキサイド、炭素数 8 ~ 18 のアルコキシエチルジヒドロキシエチルアミノオキサイド等が好ましく用いられる。具体的には、ドデシルジメチルアミノオキサイド、ジメチルオクチルアミノオキサイド、ジエチルデシルアミノオキサイド、ビス - (2 - ヒドロキシエチル) ドデシルアミノオキサイド、ジプロピルテトラデシルアミノオキサイド、メチルエチルヘキサデシルアミノオキサイド、ドデシルアミドプロピルジメチルアミノオキサイド、セチルジメチルアミノオキサイド、ステアリルジメチルアミノオキサイド、タロウジメチルアミノオキサイド、ジメチル

10

20

30

40

50

- 2 - ヒドロキシオクタデシルアミノキシド、ラウリルジメチルアミノキシド、ミリスチルジメチルアミノキシド、ステアリルジメチルアミノキシド、イソステアリルジメチルアミノキシド、ヤシ脂肪酸アルキルジメチルアミノキシド、カプリル酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、カプリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ミリスチン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、パルミチン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ステアリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、イソステアリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、オレイン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、リシノレイン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、12-ヒドロキシステアリン酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ヤシ脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、パーム核油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ヒマシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノキシド、ラウリン酸アミドエチルジメチルアミノキシド、ミリスチン酸アミドエチルジメチルアミノキシド、ヤシ脂肪酸アミドエチルジメチルアミノキシド、ラウリン酸アミドエチルジエチルアミノキシド、ミリスチン酸アミドエチルジエチルアミノキシド、ヤシ脂肪酸アミドエチルジエチルアミノキシド、ラウリン酸アミドエチルジヒドロキシエチルアミノキシド、ミリスチン酸アミドエチルジヒドロキシエチルアミノキシド、及びヤシ脂肪酸アミドエチルジヒドロキシエチルアミノキシドが例示される。

10

【0034】

これらの界面活性剤の使用量は特に制限されるものではないが、成分(A)であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物100質量部に対して、成分(B)全体が0.1~30質量部の範囲であり、0.2~25質量部、0.5~20質量部の範囲であることが好ましく、0.5~15質量部の範囲であってもよい。なお、成分(B)は、乳化の際に分割して添加されてもよく、上記の量は水中油型エマルジョン組成物中の成分(B)の合計量を意味するものである。本発明においては、上記のように、界面活性剤の使用量が比較的少ない場合であっても、粗大粒子を殆ど含まない水中油型エマルジョン組成物を得ることができる。このため、過剰な界面活性剤の使用を避けて、良好な水中油型エマルジョン組成物を実現できる利点がある。一方、本発明の乳化方法等を用いない場合、15質量部の界面活性剤の使用量では、エマルジョン中に粗大粒子が大量に含まれ、実用的な乳化安定性等が著しく損なわれる場合がある。

20

【0035】

[(C)水]

成分(C)は水であり、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物の水相を形成し、成分(B)により乳化された成分(A)のエマルジョン粒子の分散媒であり、その他の水溶性の任意成分を含んでもよい。水は清浄であり、乳化および水中油型エマルジョン組成物の貯蔵安定性を阻害する成分を含まないものが好ましく、イオン交換水、蒸留水、井戸水、水道水が例示される。

30

【0036】

水の使用量は、成分(A)であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物100質量部に対して、10~2000質量部の範囲であり、10~1000質量部の範囲であってもよく、10~500質量部、10~300質量部の範囲であってもよい。また、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物を形成する際に、水は成分(A)の転相水およびエマルジョン形成後の希釈水として投入されてもよく、上記の(B)界面活性剤の水溶液として、順次成分(A)を添加する形態であってもよい。水は成分(A)を水中油型のエマルジョンに転相させるための転相水として一括で投入されてもよく、少量ずつ段階的に投入されてもよい。また、成分(A)を油相とする水中油型エマルジョンが形成された後に、希釈水として一括で投入されてもよく、希釈水を少量ずつ段階的に投入してもよい。転相水の投入または希釈水の投入を段階的に行うことで、乳化による得られたエマルジョン粒子の平均粒子径をより細かく設計することができる場合がある。

40

【0037】

[任意成分]

50

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物は、本発明の目的に反しない限り、所望の添加剤をさらに含んでもよい。例えば、安定化剤、酸化防止剤（抗酸化剤）、増粘剤、pH調整剤、キレート化剤、水溶性アルコール類、防菌防腐剤、抗菌剤等の各種添加剤を配合することができる。これらの添加剤を少量配合することにより、水中油型エマルジョン組成物の経時安定性乃至貯蔵安定性が改善される場合がある。また、特に化粧料原料の場合、さらに香料を配合することで、界面活性剤等に由来する不快臭をマスキングできる場合がある。

【0038】

酸化防止剤の例として、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等；キレート剤としては、例えば、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等が挙げられる。

10

【0039】

増粘剤の例として、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0040】

キレート化剤の例としては、エデト酸ナトリウム、クエン酸及びその塩等が挙げられる。

【0041】

水溶性アルコール類としては、エタノール、イソプロパノール（IPA）、ブチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセリンが例示される。

20

【0042】

pH調整剤の例としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、DL-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、塩酸、リン酸、酢酸、硫酸、ホウ酸、ホウ砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア水等が挙げられる。

【0043】

防菌防腐剤としては、例えばパラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロロヘキシジン、トリクロロカルバニリド、トリクロサン、感光素等が挙げられる。また、静菌剤としては、例えば1-ヘプチルグリセリルエーテル、1-(2-エチルヘキシル)グリセリルエーテル、1-オクチルグリセリルエーテル、1-デシルグリセリルエーテル及び1-ドデシルグリセリルエーテルなどのグリセリルモノアルキルエーテルが挙げられる。

30

【0044】

〔エマルジョン粒子の平均粒子径〕

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物は、上記の成分（A）である高粘度～可塑性を有するオルガノポリシロキサンを直接乳化してなる油相を有し、かつ、そのエマルジョン粒子の平均粒子径が小さく、粗大粒子を殆ど含有しないことを特徴とする。

【0045】

40

具体的には、本発明における水中油型エマルジョン組成物は、レーザー回折・散乱法により測定されるエマルジョン粒子の体積平均粒子径として算出される平均粒子径（以下、単に「平均粒子径」という）が0.1～7.5 μmの範囲にあり、エマルジョンの粒度分布に占める平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が5.0体積%未満である。エマルジョン粒子の平均粒子径は、より好適には、0.1～5.5 μmの範囲であり、かつ、平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が5.0体積%未満である。なお、平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が5.0体積%未満であることは、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物の粒度分布を見た場合、平均粒子径のピークに対して粒子径の分布が幅広かったり、大粒子径側に別のピークを有したりして、相対的に粗大なエマルジョン粒子を大量に

50

含まず、一般に平均粒子径付近にシャープな粒度分布を有することを意味する。なお、後述する製造方法を用いることで、エマルジョン粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあり、平均粒子径の 10 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の含有量が 5.0 体積% 未満である水中油型エマルジョン組成物を得ることも可能であるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】

エマルジョン粒子の平均粒子径は、適宜設計可能であるが、後述する垂直式パッチミキサーを用いた製造方法を用いる場合、転相水または希釈水を添加した後に、所望の平均粒子径および粒子径分布に達するまで攪拌時間を継続する等の手段により、好適に実現可能である。

10

【0047】

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物は、上記のように微細な平均粒子径を有し、粗大なエマルジョン粒子を含まないことから、エマルジョン粒子の合一に伴う保存安定性への悪影響を最小化することができ、エマルジョン組成物としての貯蔵安定性、取扱作業性および配合安定性に優れる。さらに、直接乳化法により得ることができるので、成分(A)からなる油相の全体粘度(=見掛け粘度)が非常に高く、かつ、エマルジョン粒子が微細かつ均質であるため、化粧品原料等に用いた場合に、その感触向上性に優れ、毛髪(ケラチン)や皮膚上に当該油相からなる均質な皮膜を形成することができる利点がある。また、乳化重合法と異なり、油相が重合物ではないので、シロキサンオリゴマーを事前にエマルジョン粒子から除去することが可能であり、乳化に用いる成分(A)について、その期待される油剤単独の性質を維持した油相を備えたエマルジョン粒子を、微細な平均粒子径で設計可能であるという実益を有する。

20

【0048】

[水中油型エマルジョン組成物の製造方法および適合する製造装置]

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物は、前記の成分(A)を、成分(B)を用いて、垂直式パッチミキサーにより、(C)水中に機械的に乳化してなることが好ましい。乳化方法は転相法または界面活性剤水溶液中への油相分散法のいずれであってもよく、特に制限されない。ここで垂直式パッチミキサーは、豎型の攪拌装置であり、本発明にかかる成分(A)のように極めて粘度の高いオルガノポリシロキサンまたはその混合物であっても、転相後または転相を伴う水相の希釈段階においてエマルジョン粒子をせん断力により高度かつ均質に微細化することができる。

30

【0049】

このような垂直式パッチミキサーの構造は、例えば、前記の特許文献4、特許文献5等において提案されており、特に、本発明においては、同一の軸芯上に配置された複数の回転軸を有する、豎型同芯多軸攪拌機が好適に用いられる。かかる同芯多軸タイプの垂直式パッチミキサーは、非同芯多軸タイプの垂直式パッチミキサーに比して、成分(A)のように極めて粘度の高いオルガノポリシロキサンまたはその混合物について、容器および攪拌羽への付着を効果的に防止し、効率的かつ均質な乳化分散を行うことができる利点がある。

【0050】

特に、本発明において好適な製造装置は、リボン状攪拌翼および非リボン状の攪拌翼を共に供えた垂直式パッチミキサーであり、成分(A)に連続的かつ均一に強いせん断力を加えながら、容器および攪拌翼への成分(A)の付着を防止し、かつ、容器底部からの巻き上げを行うことにより、容器内全体を均質に攪拌できる利点がある。また、このような垂直式パッチミキサーは、補助的な攪拌翼や分散を目的とするディスペー、壁面からの成分(A)の掻き落としを目的とするスクレイパーを備えてもよい。また、構造上可能であれば、攪拌効率を高める邪魔板を供えてもよい。

40

【0051】

本発明において特に好適な製造装置は、同一の軸芯上に配置された複数の回転軸を有し、少なくとも1の回転軸に配置されたりボン状攪拌翼および前記の回転軸と異なる回転軸に配置された非リボン状の攪拌翼を備えることを特徴とする同心多軸型の垂直式パッチミキ

50

サーであり、粘度 $10,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えるようなシリコンガムであっても、上記のような微細なエマルジョン粒子を備えた水中油型エマルジョン組成物を与えることができる。なお、このような装置としては、住友重機械プロセスから市販されている NANOVISK 等が好適に利用可能である。

【0052】

上記の垂直式パッチミキサーを用いた水中油型エマルジョン組成物の製造方法は、

工程 1：前記の成分 (A) に少なくとも成分 (B) の少なくとも一部を添加し、混合する工程

工程 2：工程 1 の混合物に、成分 (C) の少なくとも一部を添加し、機械力を用いて水中油型のエマルジョン形態に転相させる工程

工程 3：任意で、工程 2 のエマルジョン形態の組成物に、成分 (C) をさらに加えて機械力を用いて攪拌しながら水相を希釈する工程

を備えることが好ましい。なお、工程 2 および工程 3 において、残余の成分 (B) やその他の任意成分を添加することも差し支えなく、工程 2 および工程 3 において、エマルジョン粒子の制御を目的とした機械力によるせん断によって、エマルジョン粒子を微細化乃至均質化し、粗大粒子の発生を抑制してもよい。さらに、工程 2 および工程 3 において、転相水または希釈水は一括で投入してもよく、これらの水を段階的に投入することにより、エマルジョン粒子を微細化してもよい。垂直式パッチミキサーにより生じるせん断力は、乳化相乃至希釈相の粘度に応じて変化するため、転相水または希釈水を段階的に投入することで、同じ装置および攪拌速度であっても、エマルジョン粒子をより微細化乃至均質化できる場合がある。

【0053】

上記の各工程における攪拌速度および攪拌時間は、使用する成分 (A)、成分 (B) の種類、所望のエマルジョン粒子の大きさ、製造スケール等に応じて適宜選択可能である。特に、製造時に、上記の工程 2 または工程 3 において、エマルジョン粒子径の調整を目的とした攪拌とサンプリングを行い、製造条件を最適化することができ、かつ好ましい。

【0054】

本発明において、任意の工程 (工程 1 の前工程) として、成分 (A) の前駆体である (A')₂₅ における見かけ粘度が $1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であるオルガノポリシロキサンまたはその混合物、および重合反応触媒を垂直式パッチミキサー中に投入して、室温または加熱条件下で攪拌することにより重合反応を進行させ、成分 (A) を合成する工程を含めてよい。すなわち、本発明において、成分 (A) の合成工程および上述の乳化工程は、すべて、垂直式パッチミキサー中で実施することができる。

【0055】

[水中油型エマルジョン組成物の用途]

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物の用途は特に限定されるものではないが、潤滑剤、離型剤、繊維処理剤、ガラス繊維処理剤、化粧用基剤、艶出剤、塗料添加剤等として、広く利用可能である。また、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物を、低～中程度の重合度を有する他のシリコンエマルジョンおよびシリコンエラストマーパウダーと併用することにより、艶出し効果を備えた傷隠し剤 (Scratch Recovery Agent) としても利用可能である。

【0056】

特に、本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物は、当該組成物を含む化粧料原料、化粧料、皮膜形成剤、コーティング剤、繊維処理剤等として好適に用いることができ、特に、化粧料原料等に用いた場合に、その感触向上性に優れ、毛髪 (ケラチン) や皮膚上に当該油相からなる均質な皮膜を形成することができる利点があり、かつ、環境影響が懸念される低分子量のシロキサンオリゴマーを含まない組成が設計可能であることから、化粧料処方自由度が高く、かつ、幅広い化粧料処方に配合可能である。さらに、本発明にかかる成分 (A) は、化粧料原料として広く使用されているシリコンガム等であることから、油相に由来する付着性や感触向上を反映した化粧料処方が設計しやすく、従来公知の化

10

20

30

40

50

粧料原料である、粗大なエマルジョン粒子を含むシリコーンガムエマルジョンを用いる毛髪化粧料、皮膚化粧料等を置き換えて利用することで、その感触、使用感、機能等の改善が期待できる。

【 0 0 5 7 】

本発明にかかる水中油型エマルジョン組成物を配合可能な化粧料は、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、紫外線防御製品等の皮膚用化粧品；毛髪用洗浄剤製品、整髪料製品、毛髪用着色料製品、養毛料製品、ヘアリンス製品、ヘアコンディショナー製品、ヘアトリートメント製品等の頭髪用化粧品；浴用化粧品が例示される。本発明の医薬は、発毛剤、育毛剤、鎮痛剤、殺菌剤、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。

10

【 0 0 5 8 】

特に、本発明の水中油型エマルジョン組成物を配合可能な化粧料は、従来公知のシリコーンガムを配合した化粧料であって、シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント等の水中油型のエマルジョンを含む頭髪用化粧品であり、本発明の水中油型エマルジョン組成物を用いることで、毛髪へのシリコーンガムの付着性の改善および均質な皮膜形成性が期待される。また、毛髪化粧料に汎用される各成分を併用できることは言うまでもない。

【 0 0 5 9 】

このようなシリコーンガムを含む毛髪化粧料の処方は多数開示されているが、例えば、本願出願人が特開2012-046508号公報、特開2012-046507号公報、特開2013-095835号公報、特開2013-095834号公報、特開2013-095695号公報等において提案している毛髪化粧料の処方において、高重合度のオルガノポリシロキサンを含む組成において、当該シリコーンガムを置き換えて処方を設計可能である。なお、その際に、所望により、処方乃至製造方法を設計することは当業者であれば容易になしうることである。

20

【実施例】

【 0 0 6 0 】

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。実施例と比較例中、「部」は「質量部」を表す。「粘度」は25において回転式粘度計を用いて測定した粘度（動粘度）を表し、可塑性は前記に定義される値である。

30

【 0 0 6 1 】

実施例中、回転翼の回転速度は図1における非リボン翼の回転速度を表す。

同様に、直接乳化に用いた粘度5,000,000 mPa・s以上（可塑性120）のトリメチル末端ジメチルポリシロキサンは、いずれも、シロキサンオリゴマーの含有量が1質量%未満である。

【 0 0 6 2 】

実施例等において調製した水中油型オルガノポリシロキサンエマルジョン組成物は、以下の方法により評価し、その他の情報と併せて表1に示した。

【 0 0 6 3 】

〔エマルジョン粒子の平均粒子径〕調製したオルガノポリシロキサンエマルジョン組成物のエマルジョン粒子を、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3000II，マイクロトラック・ベル社）により測定した体積平均粒子径の値である。

40

〔エマルジョン粒子の粒度分布〕上記装置により、平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子の有無および含有量を確認した。

【 0 0 6 4 】

〔エマルジョン組成物の保存安定性〕調製したオルガノポリシロキサンエマルジョン組成物を200cc容量のガラス瓶に計量し、25℃下で2ヶ月間静置した。目視により、エマルジョン組成物の状態を観察し、均一な一相を形成し分離が認められない場合に、安定性良好と判断して「○」で示し、二相の分離が認められた場合に安定性不良と評価して「×」を示した。

50

【 0 0 6 5 】

[比較例 1] 粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 120) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 23 モル) の 72 質量 % 水溶液 : 8 . 10 部、少量の水を添加して、デンタルミキサーで混合して、当該混合物を通過式の乳化装置であるコロイドミルで乳化処理を試みたが、処理不可能であった。

【 0 0 6 6 】

[比較例 2] 粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 120) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 23 モル) の 72 質量 % 水溶液 : 8 . 10 部、少量の水を垂直式バッチ乳化装置であるコンビミックス (Primix 製) に投入して混合しようとしたが、処理不可能であった。なお、当該ポリシロキサンの粘度は当該装置の一般的な使用可能粘度範囲を超えていた。

10

【 0 0 6 7 】

[実施例 1] 容量 5 L の垂直式バッチミキサー (NANOVisk, 住友重機械プロセス機器製) に、粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 120) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 23 モル) の 72 質量 % 水溶液 : 8 . 10 部を添加して混合した。このプレミックスに少量の水を添加後、回転翼速度 7200 rpm にて、1 . 5 時間の混合の後、残部の水を添加して水中油型エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの平均粒子径は 3 . 8 マイクロメートルであり、平均粒子径の 10 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子は検出されなかった。

20

【 0 0 6 8 】

[実施例 2] 容量 5 L の垂直式バッチミキサー (NANOVisk, 住友重機械プロセス機器製) に、粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 120) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 23 モル) の 72 質量 % 水溶液 : 8 . 10 部を添加して混合した。このプレミックスに少量の水を添加後、回転翼速度 7200 rpm にて、2 時間の混合の後、残部の水を添加して水中油型エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの平均粒子径は 3 . 4 マイクロメートルであり、平均粒子径の 10 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子は検出されなかった。

30

【 0 0 6 9 】

[実施例 3] 容量 5 L の垂直式バッチミキサー (NANOVisk, 住友重機械プロセス機器製) に、粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 120) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 23 モル) の 72 質量 % 水溶液 : 8 . 10 部を添加して混合した。このプレミックスに少量の水を添加後、回転翼速度 7200 rpm にて、3 時間の混合の後、残部の水を添加して水中油型エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの平均粒子径は 3 . 2 マイクロメートルであり、平均粒子径の 10 倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子は検出されなかった。

40

【 0 0 7 0 】

[実施例 4] 容量 5 L の垂直式バッチミキサー (NANOVisk, 住友重機械プロセス機器製) に、粘度 5,000,000 mPa・s 以上 (可塑性 152) のトリメチル末端ジメチルポリシロキサン 100 . 0 部に、2 種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (E O 付加モル数 : 4 モル) : 4 . 16 部、ポリオキシエチレンラウリルエ

50

ーテル（EO付加モル数：23モル）の72質量%水溶液：8.10部を添加して混合した。このプレミックスに少量の水を添加して、[実施例2]と同じ回転翼速度で（回転翼速度7200rpm）にて、4.5時間の混合の後、残部の水を添加して水中油型エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの平均粒子径は5.1マイクロメートルであり、平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子は検出されなかった。

【0071】

【表1】

	シロキサン粘度[mPas] (可塑性[hmm])	平均 粒子径 [μm]	平均粒子径 x10の エマルジョン粒子の体 積%	エマルジョン中 のシロキサン 質量%	安定性 室温 2ヶ月
実施例1	> 5,000,000 (120)	3.8	不検出	65	○
実施例2		3.4		65	○
実施例3		3.2		65	○
実施例4		5.1		70	○

10

【0072】

表1（実施例1～4）に示すとおり、粘度5,000,000mPa・s以上（可塑性120または152）のトリメチル末端ジメチルポリシロキサンの直接乳化により、平均粒子径3.2～5.1μmの水中油型エマルジョン組成物を得ることができ、かつ得られたエマルジョンは安定であった。また、その粒度分布は、平均粒子径の10倍以上の粗大なエマルジョン粒子を実質的に含まないものであった。なお、比較例に示す方法では、これらのエマルジョンは実現できなかった。

20

【0073】

[実施例5] 容量5Lの垂直式バッチミキサー（NANOVisK, 住友重機械プロセス機器製）中で、両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン（粘度120万mPa・s）を合成した。次いで、同垂直式バッチミキサー中にさらに、2種類の非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO付加モル数：4モル）：4.16部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO付加モル数：23モル）の72質量%水溶液：8.10部を添加して混合した。このプレミックスに少量の水を添加後、回転翼速度3600rpmにて、1.5時間の混合の後、残部の水を添加して水中油型エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの平均粒子径をレーザー回折式粒度分布計マスターサイザー3000（マルバーン社）で測定したところ、1.1マイクロメートルであり、平均粒子径の10倍以上の粒子径を有するエマルジョン粒子は検出されなかった。

30

【0074】

<処方例>

以下、表2および表3に示す処方により、本願実施例の水中油型エマルジョン組成物を用いた毛髪化粧料（シャンプー）および皮膚化粧料（低粘度フェイシャルトナー）を示す。なお、本発明にかかる化粧料はこれらに限定されるものではない。表中、「部数」は質量部である。

40

【0075】

<処方例1：シャンプー>

50

【表 2】

	各成分 (表示名称)	部数
1	水	32.74
2	ポリクオタニウム-10	10.00
3	クエン酸	0.06
4	EDTA-2Na	0.10
5	グリセリン	1.50
6	コカミドMEA	1.00
7	ラウレス硫酸Na	30.00
8	ラウレス-6カルボン酸Na	10.00
9	コカミドプロピルベタイン、NaCl	10.00
10	ポリクオタニウム-7	3.00
11	メチルイソチアゾリン	0.10
12	コカミドMEA	0.50
13	クエン酸	Q.S.
14	実施例 1 の水中油型エマルジョン	0.50

10

20

< 製造方法 >

1. 1-6を均一に混合 (必要に応じ加熱)
2. 7, 8, 9を順に添加・混合。
3. (加熱した場合は室温まで冷却後)、10、11と12の混合物、14を添加・混合。
4. pHが5.5～6.5になるように14を添加・混合する。

【0076】

< 処方例 2 : 低粘度フェイシャルトナー >

【表 3】

	各成分 (表示名称)	部数
A相		
1	水	85.23
2	グリセリン	5
3	エタノール	5
4	(アクリル酸Na/アクリロイルジメチルタウリンNa)コポリマー、イソヘキサデカン、ポリソルベート80の水溶液	1.07
5	フェノキシエタノール	0.5
B相		
6	実施例 1 の水中油型エマルジョン	2
7	ジメチコン (2mm ² /s)	1.2

30

40

< 製造方法 >

1. A相の成分を均一に混合する。
2. B相の成分を均一に混合する。
3. A相をゆっくりと混ぜながら、B相を添加する。

【符号の説明】

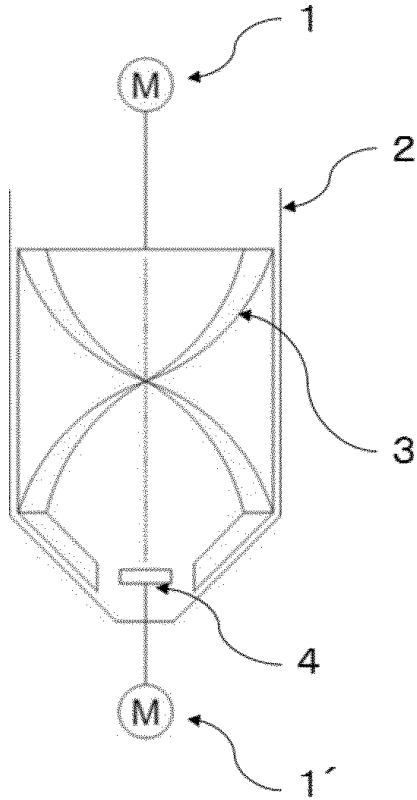
【0077】

50

- 1, 1' 回転軸に結合したモーター
2 攪拌容器
3 リボン状攪拌翼
4 非リボン状攪拌翼

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K	8/891(2006.01)	A 6 1 K	8/891
A 6 1 K	8/39 (2006.01)	A 6 1 K	8/39
A 6 1 K	8/86 (2006.01)	A 6 1 K	8/86
C 0 9 D	183/04 (2006.01)	C 0 9 D	183/04
D 0 6 M	15/643(2006.01)	D 0 6 M	15/643

審査官 牟田 博一

(56)参考文献

特開 2 0 1 3 - 9 5 8 3 4 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 9 5 8 3 5 (J P , A)
特開平 9 - 1 2 4 7 9 7 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 2 6 8 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 8 3 /