

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4178266号
(P4178266)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 77/46 (2006.01) C O 8 G 77/46
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

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-23952	(73) 特許権者	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)
(22) 出願日	平成8年2月9日(1996.2.9)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(65) 公開番号	特開平8-277330	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(43) 公開日	平成8年10月22日(1996.10.22)	(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則
審査請求日	平成14年3月6日(2002.3.6)	(72) 発明者	ビッキー スー コップ アメリカ合衆国ミシガン州エルジー, エヌ . ビンセント ロード 4725 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	387515		
(32) 優先日	平成7年2月13日(1995.2.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

(54) 【発明の名称】 アルキルポリエーテルシロキサン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式、 $RSi[(OSiMe_2)_x(OSiMe_2Q)]_3$ 、又は $[QMe_2SiO(Me_2SiO)_x]_2Si(R)O(R)Si[(OSiMe_2)_x(OSiMe_2Q)]_2$ (式中、Meはメチルであり、Rは $C_2 \sim C_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アルキル置換基であり、xは3~200の値であり、Qは、以下の順序のとおり、(i) 3~10個の炭素原子を有するオキシアルキレン基、(ii) オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基の少なくとも1つ、及び(iii) 末端からなり、末端に、水素原子又は、アルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアシル基から選ばれる置換基を有し、前記(i)オキシアルキレン基の炭素原子がSi原子に結合し、前記(ii)オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基の炭素原子が前記(i)オキシアルキレン基の酸素原子と結合し、前記(iii)末端が前記(ii)オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基の酸素原子と結合している、ヒドロシリル化反応で形成されたアルキルポリエーテルシロキサン化合物。

【請求項2】

Rが、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、2-メチルプロピル、ペンチル、2-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2,2-ジメチルペンチル、2,3-ジメチルペンチル、2,4-ジメチルペンチル、3,3-ジメチルペンチル、3-エチルペンチル、2

、2、3-トリメチルブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、及びオクタデシルからなる群から選択されている、請求項1に記載のシロキサン化合物。

【請求項3】

Qが、 $-(CH_2)_y(OCH_2CH_2)_a(OCH_2CHCH_3)_b[OCH_2CH(CH_2CH_3)]_c$
OR (式中、Rは水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基であり、yは3~6であり、aは0~120であり、bは0~50であり、cは0~50であり、但し、a、b、及びcは全てが0ではないものとする)である、請求項2に記載のシロキサン化合物。

【請求項4】

Rがn-プロピルである、請求項3に記載のシロキサン化合物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載のシロキサン化合物の、皮膚コンディショニング剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアルキルポリエーテルシロキサンに関する。

【0002】

【従来の技術】

式、 $RSi(OSiMe_2H)_3$ のコモノマー、式、 $(HMe_2SiO)_2-Si(R)-O-Si(R)-(OSiMe_2H)_2$ のオリゴマー、及び式、 $RSi[(OSiMe_2)_xOSiMe_2H]_3$ 及び $[HMe_2SiO(Me_2SiO)_x]_2Si(R)O(R)Si[(OSiMe_2)_xOSiMe_2H]_2$ の一層大きな分子量のシロキサン(式中、Meはメチルであり、Rは $C_2 \sim C_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アルキル置換基であり、xは1~200の値である)を含めた新しい種類のアルキルヒドريدシロキサンが米国特許第5,446,185号明細書に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の出願のアルキルヒドريدシロキサンのヒドロシリル化により新規な種類のアルキルポリエーテルシロキサンを与える従来技術の改良を内容とするものである。これらの新規なアルキルポリエーテルシロキサンは、人間の皮膚に適用される人体の手入れ用組成物中のコンディショニング剤として有用である。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、新規なアルキルポリエーテルシロキサンに関する。それらシロキサンは、次の式： $RSi(OSiMe_2Q)_3$ 、 $(QMe_2SiO)_2-Si(R)-O-Si(R)-(OSiMe_2Q)_2$ 、 $RSi[(OSiMe_2)_xOSiMe_2Q]_3$ 、及び $[QMe_2SiO(Me_2SiO)_x]_2Si(R)O(R)Si[(OSiMe_2)_xOSiMe_2Q]_2$ の一つによって包含される化合物である。それらの式中、Meはメチルであり、Rは $C_2 \sim C_{18}$ 直鎖又は分岐鎖アルキル置換基であり、xは3~200の値であり、Qは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、又はオキシエチレン基、オキシプロピレン基、又はオキシブチレン基の組合せを含むラジカルである。代表的なラジカルQは、 $-(CH_2)_y(OCH_2CH_2)_a(OCH_2CHCH_3)_b[OCH_2CH(CH_2CH_3)]_cOR$ である。ラジカルQの中で、Rは水素原子；メチル、エチル、プロピル、又はブチルのようなアルキル基；フェニルのようなアリール基；ベンジルのようなアラルキル基；又はアセチルのようなアシル基；である。整数yは3~6であり、aは0~120であり、bは0~50であり、cは0~50であり、但し、a、b、及びcは全てが0ではないものとする。更に、Qは同じでも異なってもよい。

【0005】

10

20

30

40

50

Qが異なっている場合、式、 $RSi(OSiMe_2Q)_3$ で包含される化合物は、 $RSi[(OSiMe_2Q)_z(OSiMe_2Q)_{3-z}]$ (式中、zは1又は2である)として表すのが一層便利である。同様に、式、 $RSi[(OSiMe_2)_x(OSiMe_2Q)]_3$ によって包含される化合物は、 $RSi[(OSiMe_2)_x(OSiMe_2Q)]_z[(OSiMe_2)_x(OSiMe_2Q)]_{3-z}$ (式中、zは1又は2である)として表すのが一層便利である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の目的は、新規な種類のアルキルポリエーテルシロキサン及び新規な組成物を与えることである。

【0007】

本発明によるシロキサンは、アルキルヒドリドシロキサンを、アルケニルエーテル末端有機オキシアルキレン化合物でヒドロシリル化することにより製造される。 $RSi(OSiMe_2H)_3$ 、及び $(HMe_2SiO)_2-Si(R)-O-Si(R)-(OSiMe_2H)_2$ のようなアルキルヒドリドシロキサンは、対応するクロロシランの加水分解により高収率で製造される。加水分解反応の詳細は、米国特許第5,446,185号明細書に一層完全に記載されている。

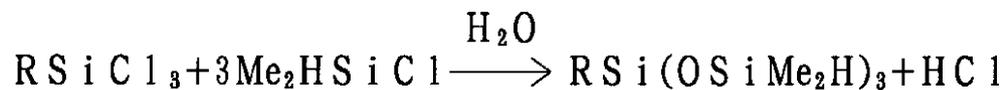
【0008】

反応は、「方式1」で簡単に表わすことができる。

方式1

【0009】

【化1】



【0010】

「方式1」によれば、加水分解で得られる $RSi(OSiMe_2H)_3$ の量は、反応を行った時の温度に依存する。式中、Rはn-プロピル(Pr)であり、温度が15より僅かに低く維持された場合、生成物の83%は $RSi(OSiMe_2H)_3$ である。30では、生成物の79%が $RSi(OSiMe_2H)_3$ であるが、40では、生成物の47%が $RSi(OSiMe_2H)_3$ である。一層高い温度では、 $(HMe_2SiO)_2-Si(R)-O-Si(R)-(OSiMe_2H)_2$ 及び一層大きな分子量のシロキサン物質が一層多量に形成される。

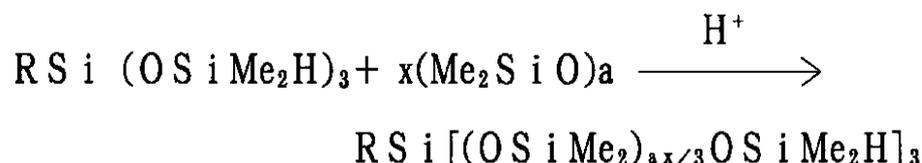
【0011】

「方式1」の加水分解による生成物、 $RSi(OSiMe_2H)_3$ 及び $(HMe_2SiO)_2Si(R)O(R)Si(OSiMe_2H)_2$ は、一層大きな分子量のシロキサン物質を製造するのに用いることができる。それら大きな分子量の物質は、ジメチルシクロシロキサンのような環式シロキサンを酸触媒により開環し、次に $RSi(OSiMe_2H)_3$ 及び $(HMe_2SiO)_2Si(R)O(R)Si(OSiMe_2H)_2$ 中に挿入することにより製造される。そのような方法は米国特許第5,446,185号明細書にも記載されており、「方式2」で簡単に表される。

方式2

【0012】

【化2】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

「方式 2」中の酸触媒は、塩酸、硫酸、燐酸、蔞酸、酢酸、三塩化酢酸、又はトリフルオロメタンスルホン酸でもよい。「方式 2」の方法は、環式シロキサン $(\text{Me}_2\text{SiO})_a$ 、 $\text{RSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、又は $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{R})\text{O}(\text{R})\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ と、酸触媒との混合物を形成することにより行われる。混合物を、攪拌しながら重合反応温度で、本質的に全ての環式シロキサンが反応するまで加熱する。必要な時間は、反応物及び反応条件に依存して変化する。「方式 2」の重合反応は、環式シロキサンの希望の転化度の所で、化学量論的に等しいか又はそれより僅かに多い量の塩基を添加することにより酸触媒を中和するような当業者に既知の方法を用いて停止する。反応を中和するのに弱塩基を用いてもよい。

10

【 0 0 1 4 】

「方法 1」及び「方式 2」に記載したシロキサンには、モノマー、オリゴマー、及び一層大きな分子量のシロキサン物質が含まれ、本発明のアルキルポリエーテルシロキサンの製造に中間体として用いられる。「方式 1」及び「方式 2」中の R 基は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 直鎖（非分岐鎖）又は分岐鎖アルキル置換基である。適当な R 置換基は、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、2-メチルプロピル、ペンチル、2-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、2,2-ジメチルペンチル、2,3-ジメチルペンチル、2,4-ジメチルペンチル、3,3-ジメチルペンチル、3-エチルペンチル、2,2,3-トリメチルブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、及びオクタデシルである。

20

【 0 0 1 5 】

「方式 2」に最も適切な環式シロキサンは、(i) 133 の沸点及び式、 $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_3$ を有するヘキサメチルシクロトリシロキサン；(ii) 171 の沸点及び式、 $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_4$ を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン；(iii) 205 の沸点及び式、 $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_5$ を有するデカメチルシクロペンタシロキサン；及び(iv) 245 の沸点及び式、 $[(\text{Me}_2)\text{SiO}]_6$ を有するドデカメチルシクロヘキサシロキサンである。

【 0 0 1 6 】

本発明のアルキルポリエーテルシロキサンを製造する際、一種類以上の不飽和エーテルを、SiH基を有する上記アルキルヒドライドシロキサンの一つと反応させる。用いることができる適当なアルケニル・エーテル末端有機オキシアルキレン化合物は、アルケニル基中に少なくとも 3 個 ~ 10 個の炭素原子を有する。そのような基の例は、アリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、又はヘキセニルである。アリルが最も好ましいアルケニル基であり、代表的なアリル・エーテル末端有機オキシアルキレン化合物は： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}$ ； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n-\text{R}$ ；及び $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n-\text{R}$ ；である。

30

【 0 0 1 7 】

これらの式で、mは 1 ~ 120 であり、nは 1 ~ 50 であり、R は水素原子；メチル、エチル、プロピル、又はブチルのようなアルキル基；フェニルのようなアリール基；ベンジルのようなアラルキル基；又はアセチルのようなアシル基；である。

40

【 0 0 1 8 】

アリル対 SiH基の比を 1.0 ~ 1.2 にしてヒドロシリル化反応を行うのが好ましいが、他の比率を用いてもよい。ヒドロシリル化反応のアルキルポリエーテルシロキサン生成物は、希望のオキシアルキレン化合物のアリルエーテルと、対応する SiH基含有シロキサンとを反応させることにより最もよく製造することができる。この反応は、不活性担体上に分散させた白金、又は塩化白金酸のような白金化合物のような白金触媒の存在下で、反応物の混合物を 30 ~ 100 の温度で加熱することにより行うのが最もよい。

【 0 0 1 9 】

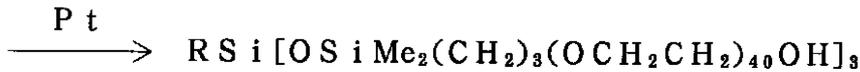
50

本発明の代表的ヒドロシリル化反応は、次のように方式3及び4として書くことができる。

方式3

【0020】

【化3】



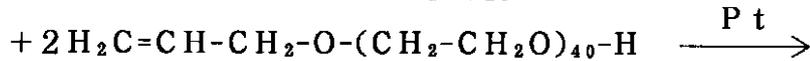
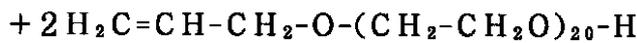
10

【0021】

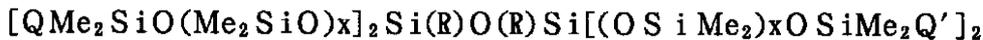
方式4

【0022】

【化4】



20



【0023】

方式4では、Qは $-(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$ であり；Q'は $-(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{40}\text{OH}$ であり；二つの基Q及びQ'は50：50に近い比で、シロキサン上に無作為的に配列されている。

【0024】

ヒドロシリル化触媒は当分野でよく知られており、次の特許はそれらの製造及び使用に関して詳細な記載を与えている：米国特許第2,823,218号、米国特許第3,419,359号、米国特許第3,445,420号、米国特許第3,697,473号、米国特許第3,814,731号、米国特許第3,890,359号、及び米国特許第4,123,604号。当分野で知られている触媒の多くは、反応が起きるようにするためには反応物を加熱する必要がある。そのような触媒を用いた場合、この付加的条件を考慮に入れなければならない。

30

【0025】

触媒の濃度は、常套的実験により決定することができる。しかし、典型的には、触媒の有効量は、本発明の組成物中、重量で1~1,000ppmの白金を与えるような範囲にすべきである。

【0026】

本発明に関連した参考例を詳細に説明する。

40

例1；参考例 - $\text{Pr Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ - プロピルトリス(ジメチルシロキシ)シランの製造

Pr SiCl_3 (59.92g、0.338モル)と、 Me_2HSiCl (95.90g、1.014モル)との混合物を、氷水(166.0g、9.22モル)を入れた三口丸底フラスコへ滴下した。フラスコに温度計、機械的攪拌器、及び圧力平衡添加漏斗を取り付けた。クロロシランを添加漏斗から、フラスコ中の温度を15より僅かに低い温度に維持する速度で滴下した。この添加中、溶液を激しく混合した。クロロシランの添加が終わった後、溶液を30分間攪拌した。水性層を流し出し、次にpH紙で中性になるまで、 NaHCO_3 で数回洗浄し、水で数回洗浄した。シロキサンを MgSO_4 で一晩乾燥し、 N_2 圧力下で濾過し、透明な無色の液体を生成させた。最終的生成物は、83%の Pr Si

50

(OSiMe₂H)₃; 9%の(HMe₂SiO)₂Si(Pr)-OSi(Pr)(OSiMe₂H)₂; 及び8%の他のシロキサン不純物を含んでいた。特性測定には、Si-29核磁気共鳴(NMR)、ガスクロマトグラフ/質量分光分析(GC/MS)、及びガスクロマトグラフ/火炎イオン化検出(GC/FID)を用いた。

【0027】

例2; 参考例

例1を繰り返した。但し氷水の代わりに室温の水を用い、温度を30℃へ上昇させた。最終生成物は、79%のPrSi(OSiMe₂H)₃、12%の(HMe₂SiO)₂Si(Pr)OSi(Pr)(OSiMe₂H)₂、及び9%の他のシロキサン不純物を含んでいた。

【0028】

例3; 参考例

例1を再び繰り返した。但し氷水の代わりに室温の水を用い、温度を40℃へ上昇させた。最終生成物は、47%のPrSi(OSiMe₂H)₃、30%の(HMe₂SiO)₂Si(Pr)OSi(Pr)(OSiMe₂H)₂、及び23%の他のシロキサン不純物を含んでいた。

【0029】

例4; 参考例 - PrSi[(OSiMe₂)_{3.5}OSiMe₂H]₃の製造

例1で製造したn-プロピルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、PrSi(OSiMe₂H)₃(18.94g、0.064モル)、(Me₂SiO)₄シクロシロキサン(49.82g、0.672モル)及び41μlのトリフルオロメタンスルホン酸の溶液を70℃へ加熱した。フラスコに、水凝縮カラム、磁気攪拌器、及び温度計を取り付けた。フラスコを加熱する前にN₂でフラッシュし、次に凝縮器の頂部から加圧N₂でフラッシュした。フラスコを70℃に4時間加熱した後、溶液を室温へ冷却し、NaHCO₃(1.0g)及び珪藻土〔セライト(Celite)(商標名)〕(1.0g)を添加した。混合物を4時間攪拌し、N₂圧力下で濾過し、透明な無色の液体を生成させた。Si-29NMRで決定した最終的平均構造は、(PrSi)_{1.0}[(OSiMe₂)_{3.5}OSiMe₂H]₃であった。この構造では、値「1.0」は±0.2であり; 値「3.5」は±0.5であり; 値「3.0」は±0.2であった。生成物中には、ジメチル環式シロキサンも存在していた。

【0030】

例5; 参考例 - PrSi(OSiMe₂Q)₃(式中、Qは、-CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₂₀H)の製造

式、H₂C=CH-CH₂-O-(CH₂-CH₂O)₂₀-Hのアリルオキシ開始エチレンオキシド単独重合体(208.51g、0.218モル)及びイソプロピルアルコール(60.0g)を秤量し、水凝縮器及び圧力平衡添加漏斗を取り付けたクレイセン(Claisen)アダプター、温度計、機械的攪拌器を備えた三口丸底フラスコへ入れた。均質白金触媒(Ptとして10ppm)を40℃の溶液へ添加した。PrSi(OSiMe₂H)₃(18.69g、0.0631モル)の滴下は、その添加中、温度を65℃近くに維持するように調節した。赤外線スペクトルでSiHが観察されなくなるまで、温度を90℃に上昇させた。減圧下でイソプロピルアルコールを除去することにより、室温でワックス状固体の生成物が生成した。

【0031】

例6; 参考例 - PrSi(OSiMe₂Q)₃(式中、Qは、-CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₄₀H)の製造

式、H₂C=CH-CH₂-O-(CH₂-CH₂O)₄₀-Hのアリルオキシ開始エチレンオキシド単独重合体(187.84g、0.136モル)、PrSi(OSiMe₂H)₃(12.16g、0.0411モル)、及びイソプロピルアルコール(40.0g)を秤量し、温度計、機械的攪拌器、及び水凝縮器を具えた三口丸底フラスコへ入れた。均質白金触媒(Ptとして9.2ppm)を80℃の溶液へ添加した。SiHの量が5ppmより低くなるまで、温度を90℃に維持した。減圧下でイソプロピルアルコールを除去することにより、室温でワックス状固体の生成物が得られた。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

例 7 ; 参考例 - $\text{PrSi}[(\text{OSiMe}_2\text{Q})_{3-x}(\text{OSiMe}_2\text{Q})_x]$ [式中、 $x = 0 \sim 3$ 、 Q は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ であり、 Q は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_{18}\text{H}$ である] の製造

式、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_7-\text{H}$ のアリルオキシ開始エチレンオキシド単独重合体 (26.72 g、0.073 モル)、式、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_{18}\text{H}$ のアリルオキシ開始エチレンオキシド / プロピレンオキシド共重合体 (69.14 g、0.0365 モル)、 $\text{PrSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ (10.13 g、0.0342 モル)、及びイソプロピルアルコール (26.0 g) を秤量し、温度計、機械的攪拌器、及び水凝縮器を具えた三口丸底フラスコへ入れた。均質白金触媒 (Pt として 10 ppm) を 75 の溶液へ添加した。SiH の量が 5 ppm より低くなるまで、温度を 90 に維持した。減圧下でイソプロピルアルコールを除去することにより、麦わら色の液体の生成物が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 ベス イレーヌ グテック

アメリカ合衆国ミシガン州フリーランド, エヌ.リバー ロード 3550

(72)発明者 ゲイリー エドワード レグロウ

アメリカ合衆国フロリダ州ニューベリイ, サウスウエスト ファースト レーン 13707

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平03-047190(JP,A)

特開平04-099780(JP,A)

特開平07-000793(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62

C07F 7/02- 7/21

A61K 8/00- 8/99