

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-151658

(P2013-151658A)

(43) 公開日 平成25年8月8日(2013.8.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 83/04 (2006.01)</b>	C08L 83/04	4C083
<b>A61K 8/894 (2006.01)</b>	A61K 8/894	4J002
<b>A61Q 1/00 (2006.01)</b>	A61Q 1/00	
<b>A61Q 19/00 (2006.01)</b>	A61Q 19/00	
<b>C08L 83/05 (2006.01)</b>	C08L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-277498 (P2012-277498)	(71) 出願人	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
(31) 優先権主張番号	特願2011-286974 (P2011-286974)	(72) 発明者	早田 達央 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
(32) 優先日	平成23年12月27日 (2011.12.27)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】安価であり、簡便かつ一度に大量の低臭化処理が可能であり、臭いが少なく、また、処方中や経時による着臭も抑制された低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法、当該製法により得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する外用剤、化粧品またはそれらの原料を提供する。

【解決手段】グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、25 で固体であり、水溶性であり、かつ、50 gをイオン交換水1 Lに溶解させたときの水溶液の25 におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩で処理する工程を含む、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法、当該製法により得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含有する外用剤、化粧品またはそれらの原料。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を、25 で固体であり、水溶性であり、かつ、50 gをイオン交換水 1 Lに溶解させたときの水溶液の 25 における pHが 4 以下であることを特徴とする 1 種類以上の酸性無機塩で処理する工程を含む、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法であって、

( a ) 分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、

( b ) オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることによりグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を合成する工程〔 A 〕；および

上記合成工程〔 A 〕と共に、又は、上記合成工程〔 A 〕の後に、

グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を、( c ) 25 で固体であり、水溶性であり、かつ、50 gをイオン交換水 1 Lに溶解させたときの水溶液の 25 における pHが 4 以下であることを特徴とする 1 種類以上の酸性無機塩の存在下で処理する工程〔 B 〕

を含む、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 3】

前記酸性無機塩を用いた処理工程後に、加熱又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含む、請求項 1 または請求項 2 に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 4】

前記酸性無機塩が、硫酸水素イオン(  $\text{HSO}_4^-$  ) および 1 価の陽イオン(  $\text{M}^+$  ) からなる 1 種以上の酸性無機塩である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 5】

前記酸性無機塩が、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される 1 種以上の酸性無機塩である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 6】

前記酸性無機塩の使用量が、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物に対して 100ppm ~ 10000ppm の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 7】

前記酸性無機塩を用いた処理工程を、水および / または親水性媒体の存在下に行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

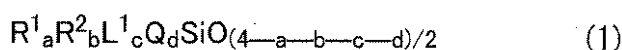
## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれかに記載の方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコ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を添加することを特徴とする、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

## 【請求項 9】

前記グリセリン誘導体変性シリコンが、下記一般式( 1 )：

## 【化 1】



10

20

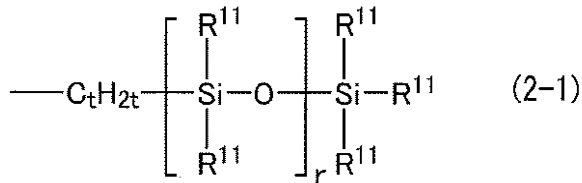
30

40

50

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

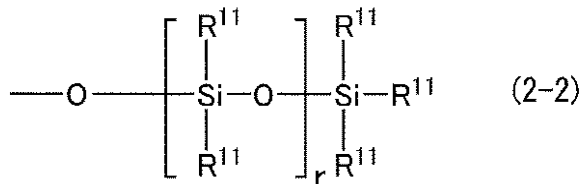
【化2】



10

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

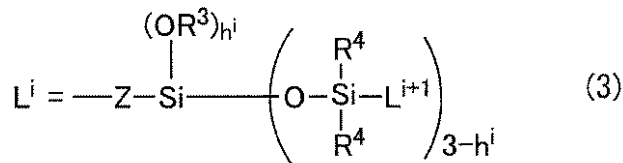
【化3】



20

( 式中、 $R^{11}$ 及びrは上記のとおりである)で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、 $L^1$ は*i* = 1のときの下記一般式(3)；

【化4】



30

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

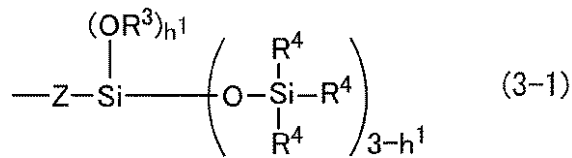
40

a、b、c及びdは、それぞれ、1.0 a 2.5、0 b 1.5、0 c 1.5、0.0001 d 1.5の範囲にある数である}で表される、グリセリン誘導体変性シリコンである、請求項1~8のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

【請求項10】

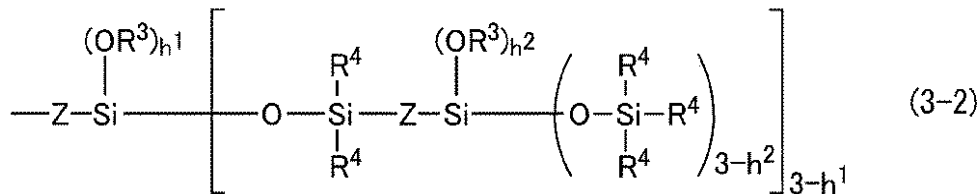
前記一般式(1)において、 $L^1$ で示されるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基が下記一般式(3-1)；

【化 5】



又は下記一般式 ( 3 - 2 ) :

【化 6】



10

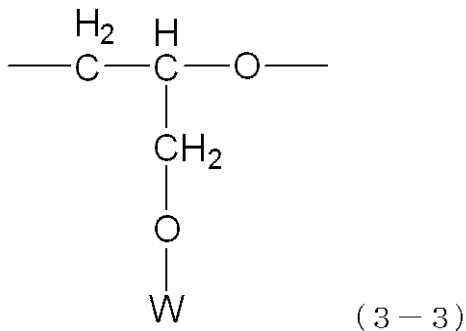
(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{Z}$ は上記のとおりであり、 $h^1$ 及び $h^2$ は、それぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の範囲の数である)で表される官能基である、請求項9に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

【請求項 11】

20

前記一般式 ( 1 ) において、 $\text{Q}$ が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 ( 3 - 3 ) ~ ( 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グリセリン誘導体基含有有機基である、請求項9または請求項10に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

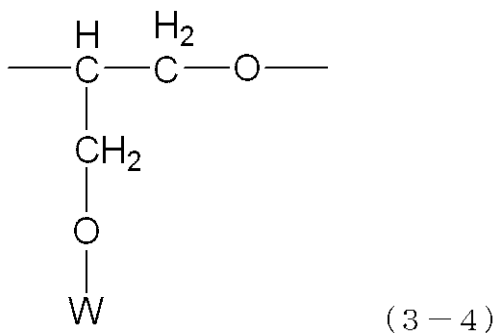
【化 7】



30

(式中、 $\text{W}$ は水素原子または炭素原子数  $1 \sim 20$  のアルキル基。)

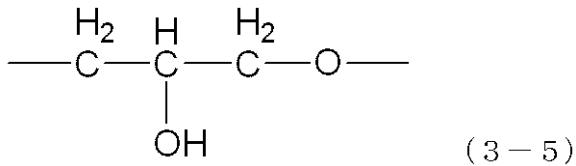
【化 8】



40

(式中、 $\text{W}$ は前記同様の基)

## 【化 9】

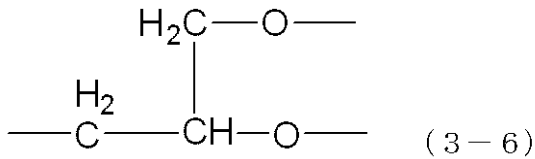


## 【請求項 1 2】

前記一般式(1)において、Qが二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、上記構造式(3-3)~(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が直鎖状に結合してなる親水性セグメントまたはQが二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ上記構造式(3-3)~(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2以上含有してなり、かつ下記構造式(3-6)~(3-8)で表される基から選択される分岐単位を有するグリセリン誘導体基含有有機基である、請求項9~11のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

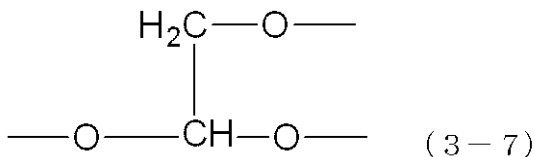
10

## 【化 1 0】

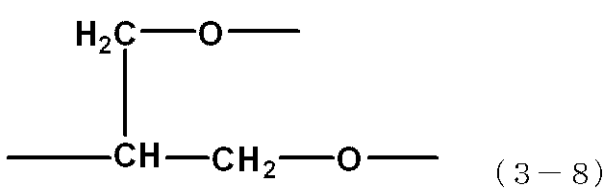


20

## 【化 1 1】



## 【化 1 2】



30

## 【請求項 1 3】

請求項1~12のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を含有する、外用剤原料又は化粧品原料。

## 【請求項 1 4】

請求項1~12のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を含有する、外用剤又は化粧品。

## 【請求項 1 5】

前記のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物に対して、100ppm~5000ppmに相当する量のアルカリ性緩衝剤を含有している事を特徴とする、請求項13または請求項14に記載の外用剤、化粧品またはこれらの原料。

40

## 【請求項 1 6】

請求項1~12のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物中のカルボニル類と、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを少なくとも1種の炭素原子数1~4の一価低級アルコールを含む反応媒体中で反応させて得られる反応溶液の吸光度から該グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物のカルボニル価を測定する方法。

## 【請求項 1 7】

50

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物であって、請求項 16 に記載のカルボニル価の測定方法により測定されたカルボニル価が、 $3.0 \text{ Abs/g}$  以下であるグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グリセリン誘導体により変性されたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の低臭化に関するものであり、該グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の、外用剤、化粧品およびそれらの原料への使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

親水性基を有するシリコーンは、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ーン部分と、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を有している。このため、親水性基を有するシリコーンは食品、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ー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ーン油が配合される場合が多く、シリコー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ーン（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。

20

【0003】

一方、ポリエーテル変性（ポリオキシアルキレン変性）シリコーンとは別に、ノニオン系の親水性シリコーンとして、グリセリン変性シリコーンも知られている（特許文献 1 ~ 9）。しかしながら、グリセリン変性シリコーンは、化粧品あるいは外用剤の原料としての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が比較的高価であり商業的規模での入手も難しく、その利用は限られていた。さらに、後述する通り、グリセリン変性シリコーンには、その低臭化において未解決の問題があった。

【0004】

近年、グリセリン変性基が、ポリエーテル変性（ポリオキシアルキレン変性）基に比して、酸化安定性に優れ、また感触面でも優れる特長が注目されており、本件出願人も、グリセリン等の親水性変性基を有するシリコーン類の化粧品原料としての使用を提案している。（特許文献 20、21）。

30

【0005】

かかるグリセリン変性シリコーン又はそれを含む組成物は、例えば、ケイ素原子結合水素基を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体基含有化合物とのヒドロシリル化反応によって合成することができるが、グリセリン変性シリコーン又はそれを含む組成物はアルデヒド様の臭気を有することがあり、特に、経時や温度、水分の影響等によって臭気が増大しやすいので、人体に適用される外用剤又は化粧品の用途での利用において問題が生じる場合がある。また、外用剤又は化粧品に配合することが可能な場合であっても、その配合量等が限定されるという問題点が存在する。このため、上記文献中で、本件出願人も、当該出願に係るグリセリン等の親水性変性基を有するシリコーン類を化粧品や外用剤に使用するに当たり、酸処理や水素添加といった、公知の臭気の低減方法および精製処理が望ましい旨を提案し、具体的に開示した（特許文献 20、21）。これらの処理により、低臭化を図り、化粧品原料としての使用に適した親水性変性基を有するシリコーン類を得ることはできた。

40

【0006】

一方、ポリエーテル変性ポリシロキサン（ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン）の低臭化に関しては、今日まで多くの研究がなされてきた。ポリエーテル変性ポリシロキサンの経時着臭の原因として最初に報告されたものは、経時によってポリエーテル変性ポリシロキサン組成物中のポリエーテル部分が酸化劣化（酸敗）を起こす結果とし

50

て生成するアルデヒドや酸であった。これを抑制する技術として、例えば特許文献10、11はトコフェロールやフィチン酸等の抗酸化成分をポリエーテル変性ポリシロキサン組成物に添加する方法を開示している。

【0007】

しかし、抗酸化剤の使用だけでは、ポリエーテル変性ポリシロキサンに起因する配合処方中での経時着臭の抑制が不十分であったことから、別の原因を究明する検討が進められた。この結果として、特許文献12は未反応プロペニルエーテル化ポリオキシアルキレンに由来するプロピオンアルデヒドが着臭の原因であると述べている。

【0008】

ポリエーテル変性ポリシロキサン組成物は、ケイ素原子結合水素基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと末端にアリルエーテル基を有するポリオキシアルキレンとのヒドロシリル化反応によって一般的に合成されている。特許文献12は、ポリエーテル変性ポリシロキサン組成物の製造において、アリルエーテル化ポリオキシアルキレンの一部は、その二重結合が白金触媒の作用により内部に移動しプロペニルエーテル化ポリオキシアルキレンとなり、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと反応しないままポリエーテル変性ポリシロキサン組成物中に残存し、経時によって分解してケトン類やアルデヒド類を発生し着臭すると述べている。そして、その脱臭法としては、酸存在下の加水分解法が有効であると開示している。

【0009】

しかし、この脱臭法は、組成物中に残存するポリオキシアルキレンのアリル基のすべてがプロペニル基に変換しているのであれば有効であると考えられるが、実際には加水分解されにくいアリルエーテル化ポリオキシアルキレンとしてある程度の割合で残存しているので、特許文献12の脱臭法では、当該組成物を十分に脱臭することができない。一方、アリルエーテル化ポリオキシアルキレンを加水分解することのできる強い酸を使用すると、ポリオキシアルキレン部位の炭素-酸素結合及び/又はポリシロキサン部位のケイ素-酸素結合の切断を招くため、適切ではない。また、加水分解反応を定量的に行うためには、過剰量の水と酸が必要であり、これらの過剰量の水と酸により、後処理の工程が煩雑となり、脱臭工程としては好ましくない。

【0010】

そこで、この問題を解決するため、ポリエーテル変性ポリシロキサン組成物の脱臭法として、水素添加処理を行って、当該組成物中に残存するアルケニル基含有ポリオキシアルキレン(プロペニルエーテル化ポリオキシアルキレン及びアリルエーテル化ポリオキシアルキレンの何れをも含む)の有する当該アルケニル基(二重結合)をアルキル化することにより、プロピオンアルデヒドの発生を抑制する方法が開示されている(特許文献13~16)。しかし、水素添加反応を利用して脱臭したポリエーテル変性ポリシロキサン組成物であっても、水とアルコールを含む処方に配合した場合には、経時や高温条件下で十分な無臭化を実現するのは困難な場合がある。

【0011】

この着臭は、アセタール等の不飽和結合を有しないアルデヒド縮合物が当該組成物中に残存していることに起因する。そこで、これらアセタールや他のアルデヒド縮合物をも完全に分解して取り除く目的で、前述の酸水溶液による処理と水素化処理とを組み合わせた技術(特許文献17)や水素化処理と固体酸触媒による処理とを組み合わせた技術(特許文献18、19)が開発されている。特許文献17の技術は、ポリエーテル変性シリコーンだけでなくグリセリン変性シリコーンや糖変性シリコーンにも適用されている。すなわち、化粧品に相応しい原料として親水性シリコーンを低臭化する上では、少なくとも水素化処理を行うことが望ましいと認識されている。

【0012】

しかし、水素化処理には専用の特殊な設備や触媒が必要となる。更には、グリセリン誘導体や糖類など多価アルコールで変性されたシリコーンは一般的なポリエーテル変性シリコーンに比べ非常に高粘度であるため、水素化処理を行う上で反応効率や生産時間短縮の観

10

20

30

40

50

点から多量の溶剤で希釈する事が必須となる。これらは、元々原価の高い多価アルコール変性シリコーンのコストを更に引き上げ、該変性シリコーンの市場での販売が伸び悩む主要原因となっている。

【0013】

このように、比較的安価に行える酸水溶液による処理等の低臭化処理では、化粧品に相応しい原料としてグリセリン変性シリコーンまたはそれを含む組成物を低臭化することは困難であり、より高度な低臭化のための水素化処理を必要とする場合、一般に、工程面およびコスト面で不利となる。

【0014】

さらに、コスト面での不利を承知の上で、ポリエーテル変性シリコーンに用いられるような水素化設備を利用して水素化処理を行った場合であっても、グリセリン変性シリコーンは一般に高粘度であり、多量の溶剤で希釈する等、ポリエーテル変性シリコーンには不要な希釈処理および溶媒の除去工程が必要となってさらにコスト面で不利となる他、大量の溶剤使用に伴う環境負荷の増大および安全面の問題が生じる。これらは、技術的不利に加え、環境および経営管理面で、工業的な製品の一層のコスト増をもたらす要素であった。

10

【0015】

結果として、グリセリン変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、化粧品あるいは外用剤の原料としての低臭化の技術的難易度が依然として高く、さらに、低臭化に要するコスト増が負担となって、通常のポリエーテル変性シリコーンに比べて、高度に低臭化した精製製品を、低価格で大量に供給することが難しく、その優れた性能にも拘わらず、市場への普及が十分に進まないという問題があった。このため、グリセリン変性シリコーンを広く市場に普及させるため、水素化処理等の高価かつ特殊な設備を用いた低臭化処理を行うことなく、安価かつ簡便にグリセリン変性シリコーンを高レベルに脱臭できる技術開発が求められていた。この点において、本件出願人が、過去に提案した親水性シリコーン類の低臭化処理は、未だ改善の余地を残していた（特許文献20、21）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特公昭62-34039号公報

【特許文献2】特開昭62-195389号公報

30

【特許文献3】特公平06-089147号公報

【特許文献4】特許2613124号公報（特開平4-188795号公報）

【特許文献5】特許2844453号公報（特開平2-228958号公報）

【特許文献6】特許3976226号公報（特開2002-179798号公報）

【特許文献7】特開2004-339244号公報

【特許文献8】特開2005-042097号公報

【特許文献9】特開2005-089494号公報

【特許文献10】特公昭55-041210号公報

【特許文献11】特開昭60-018525号公報

【特許文献12】特開平2-302438号公報

40

【特許文献13】米国特許第5225509号公報

【特許文献14】特開平7-330907号公報

【特許文献15】特開平9-165315号公報

【特許文献16】特開平9-165318号公報

【特許文献17】国際公開特許 WO2002/055588号公報

【特許文献18】国際公開特許 WO2004/046226号公報

【特許文献19】特開2005-120293号公報

【特許文献20】国際公開特許 WO2011/049247号公報

【特許文献21】国際公開特許 WO2011/049248号公報

【発明の開示】

50



## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0017】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、安価であり、簡便かつ一度に大量の低臭化処理が可能であり、臭いが少なく、また、処方中や経時による着臭も抑制された低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法を提供することを、その第1の目的とする。

## 【0018】

また、本発明は、そのような低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを利用した外用剤、化粧品またはそれらの原料を提供することを、その第2の目的とする。

## 【0019】

なお、グリセリン誘導体変性シリコーンが帯びる臭気は、ヒドロシリル化反応中に炭素-炭素二重結合の内部転移が生じ、プロピオンアルデヒド等のカルボニル化合物が発生することが原因の1つと考えられる。本発明では、そのようなカルボニル化合物を正確に、また、簡便に定量する方法を提供すること及び当該方法により測定されたカルボニル価が、 $3.0 \text{ Abs/g}$ 以下である低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を提供することを、その第3の目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0020】

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の第1の目的は、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、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で処理する工程を含む、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法により達成される。当該酸性無機塩を用いた処理工程後に、加熱又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含むことがより好ましい。

## 【0021】

また、本発明の第1の目的は、当該製造方法において、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される1種以上の酸性無機塩を使用することにより、好適に達成できる。当該酸性無機塩を用いた処理工程は、水または親水性媒体の存在下に行うことがより好ましい。

## 【0022】

特に、本発明の第1の目的は、上記の酸性無機塩による処理工程を含む製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物に、さらに、100ppm~5000ppmに相当する量のアルカリ性緩衝剤を添加することを特徴とする、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法により、好適に達成できる。

## 【0023】

本発明の第2の目的は、上記の製造法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を含有する外用剤、化粧品またはこれらの原料により達成される。

## 【0024】

本発明の第3の目的は、上記の製造法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物中のカルボニル類と、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを少なくとも1種の炭素原子数1~4の一価低級アルコールを含む反応媒体中で反応させて得られる反応溶液の吸光度から該グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物のカルボニル価を測定する方法及び当該方法により測定されたカルボニル価が、 $3.0 \text{ Abs/g}$ 以下である低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物により達成される。

## 【0025】

すなわち、上記目的は、

「[1] グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、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

10

20

30

40

50

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で処理する工程を含む、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[2] 前記[1]に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法であって、

( a ) 分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、  
( b ) オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることによりグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を合成する工程〔 A 〕；および

上記合成工程〔 A 〕と共に、又は、上記合成工程〔 A 〕の後に、  
グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を、( c ) 25 で固体であり、水溶性であり、かつ、50 g をイオン交換水 1 L に溶解させたときの水溶液の 25 における pH が 4 以下であることを特徴とする 1 種類以上の酸性無機塩の存在下で処理する工程〔 B 〕

を含む、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[3] 前記酸性無機塩を用いた処理工程後に、加熱又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含む、前記[1]または[2]に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[4] 前記酸性無機塩が、硫酸水素イオン(  $\text{HSO}_4^-$  ) および 1 価の陽イオン(  $\text{M}^+$  ) からなる 1 種以上の酸性無機塩である、前記[1] ~ [3] のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[5] 前記酸性無機塩が、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される 1 種以上の酸性無機塩である、前記[1] ~ [4] のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

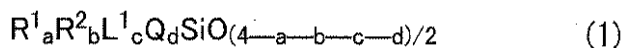
[6] 前記酸性無機塩の使用量が、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物に対して 100ppm ~ 10000ppm の範囲であることを特徴とする、前記[1] ~ [5] のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[7] 前記酸性無機塩を用いた処理工程を、水および/または親水性媒体の存在下に行うことを特徴とする、前記[1] ~ [6] のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[8] 前記[1] ~ [7] のいずれかに記載の方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコ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を添加することを特徴とする、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

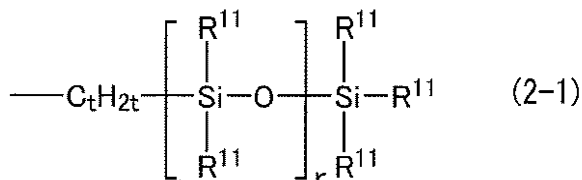
[9] 前記グリセリン誘導体変性シリコンが、下記一般式( 1 )：

【化 1】



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

【化 2】



( 式中、 $\text{R}^{11}$  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

10

20

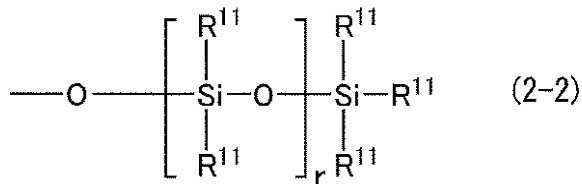
30

40

50

水素基、水酸基又は水素原子であり、 $R^{11}$ のうち少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 $t$ は2～10の範囲の数であり、 $r$ は1～500の範囲の数である)若しくは下記一般式(2-2)；

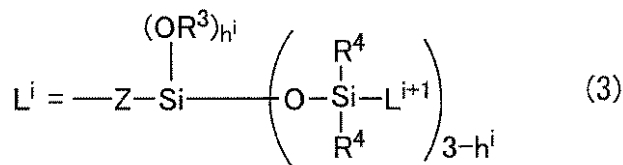
【化3】



10

(式中、 $R^{11}$ 及び $r$ は上記のとおりである)で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、 $L^i$ は $i=1$ のときの下記一般式(3)；

【化4】



20

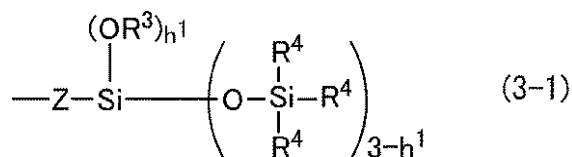
(式中、 $R^3$ はそれぞれ独立して炭素原子数1～30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、 $R^4$ はそれぞれ独立して炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を表し、 $Z$ は二価有機基を表し、 $i$ は $L^i$ で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が $k$ のとき1～ $k$ の整数であり、階層数 $k$ は1～10の整数であり、 $L^{i+1}$ は $i$ が $k$ 未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i=k$ のときは $R^4$ であり、 $h^i$ は0～3の範囲の数である)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

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、それぞれ、1.0  $a$  2.5、0  $b$  1.5、0  $c$  1.5、0.0001  $d$  1.5の範囲にある数である}で表される、グリセリン誘導体変性シリコンである、前記[1]～[8]のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

30

[10] 前記一般式(1)において、 $L^i$ 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が下記一般式(3-1)；

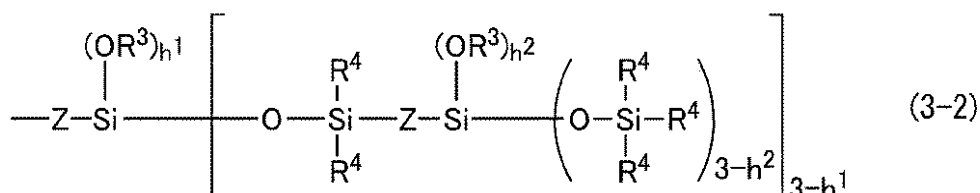
【化5】



40

又は下記一般式(3-2)；

【化6】

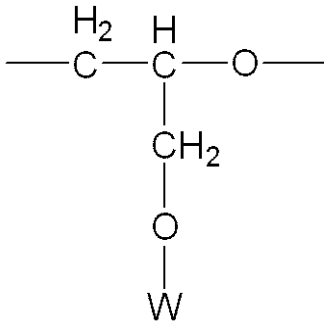


50

(式中、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $Z$  は上記のとおりであり、 $h^1$  及び  $h^2$  は、それぞれ独立して、0 ~ 3 の範囲の数である) で表される官能基である、前記[9]に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

[11] 前記一般式(1)において、 $Q$  が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(3-3) ~ (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グリセリン誘導体基含有有機基である、前記[9]または[10]に記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

【化7】

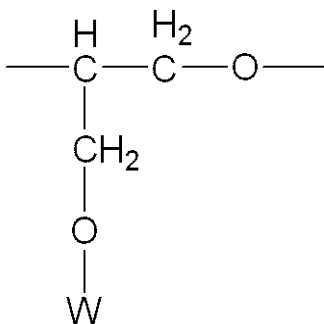


(3-3)

10

(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8】

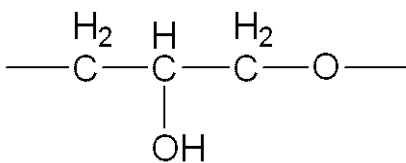


(3-4)

20

(式中、 $W$  は前記同様の基)

【化9】



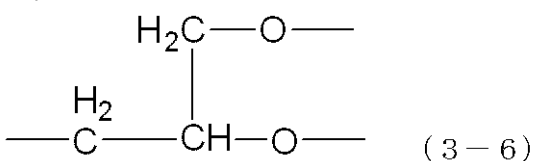
(3-5)

30

[12] 前記一般式(1)において、 $Q$  が二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、上記構造式(3-3) ~ (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が直鎖状に結合してなる親水性セグメントまたは $Q$  が二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ上記構造式(3-3) ~ (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2以上含有してなり、かつ下記構造式(3-6) ~ (3-8) で表される基から選択される分岐単位を有するグリセリン誘導体基含有有機基である、前記[9] ~ [11]のいずれかに記載のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法。

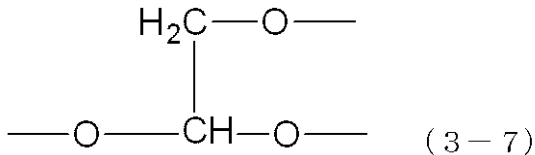
40

【化10】

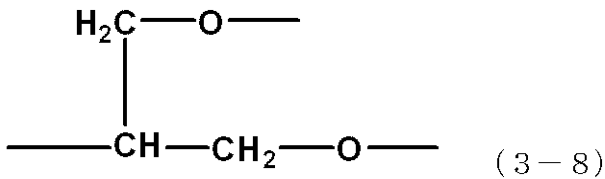


(3-6)

【化 1 1】



【化 1 2】



10

[13] 前記[1]～[12]のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を含有する、外用剤原料又は化粧品原料。

[14] 前記[1]～[12]のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を含有する、外用剤又は化粧品。

[15] 前記のグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物に対して、100ppm～50000ppmに相当する量のアルカリ性緩衝剤を含有している事を特徴とする、前記[13]または[14]に記載の外用剤、化粧品またはこれらの原料。

[16] 前記[1]～[12]のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物中のカルボニル類と、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとを少なくとも1種の炭素原子数1～4の一価低級アルコールを含む反応媒体中で反応させて得られる反応溶液の吸光度から該グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物のカルボニル価を測定する方法。

20

[17] 前記[1]～[12]のいずれかに記載の製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物であって、前記[16]に記載のカルボニル価の測定方法により測定されたカルボニル価が、3.0 Abs/g以下であるグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物。」により達成される。

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造方法は、安価であり、簡便かつ一度に大量の低臭化処理が可能な方法であり、炭素-酸素結合やケイ素-酸素結合の切断がほとんど起こらないため、得られる低臭性グリセリン誘導体変性シリコンに化学構造上の悪影響をほとんど与えない。さらに、本発明の製造方法により得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物は臭いが少なく、また処方中や経時による着臭も抑制されているため、外用剤や、毛髪化粧品や皮膚化粧品などの化粧品用途への使用に好適である。

30

【0027】

本発明によるグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の臭気低減効果は極めて高く、水素添加処理に匹敵する低臭化効果を得る事ができる。一方、水素添加処理は工程が複雑であり、比較的高価な触媒、及び、特殊な装置が必要であり、特に全体的に高粘度のグリセリン誘導体変性シリコンでは多量の溶媒が必要となり、コスト面で極めて不利である。本発明ではそのような水素添加処理を実施する必要がないので、工業規模での実施に有利であり、しかも簡便に、且つ低コストで高度に低臭化されたグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を提供することができる。

40

【0028】

また、本発明により、グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物を含有してなり、特有の臭気を感じさせない化粧品又は外用剤原料を提供することができる。さらに、本発明により、該組成物を配合してなり、臭気の極めて少ない化粧品又は外用剤を提供することができる。

【0029】

50

本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含む組成物は臭気が低減されているために、外用剤又は化粧品に配合するにあたって、臭気をマスクする必要がなく、外用剤又は化粧品の処方設計の自由度が高い。これは、臭気を含む官能性が重視される化粧品において特に有利であり、無香料の化粧品、微香性の化粧品又は所望の香気を付した化粧品の設計が容易である。

【0030】

そして、本発明では、グリセリン誘導体変性シリコーンの臭気の原因の1つと考えられるカルボニル化合物を正確に、また、簡便に定量することができる。また、官能試験を行う必要がないので、低臭化の程度を、安全に、且つ、客観的に数値化することが可能であり、外用剤、化粧品またはそれらの原料である各種製品に当該製品が低臭化されていることを明示することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法について、詳細に説明する。

【0032】

(低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法)

本発明は、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、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で処理する工程を含む、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法に関する。

20

【0033】

特に、臭気をより有効に低減し、低臭化された外用剤又は化粧品の原料(グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物)を工業的に得る観点から、本発明に係る製造方法は、(a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、(b)オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることによりグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を合成する工程〔A〕;および

30

上記合成工程〔A〕と共に、又は、上記合成工程〔A〕の後に、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、(c)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の存在下で処理する工程〔B〕を含む、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法であることが好ましい。また、前記酸処理工程後に、加熱及び/又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含むグリセリン誘導体変性シリコーンの製造方法であることが、より好ましい。

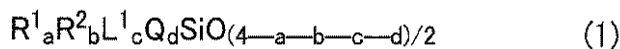
【0034】

(グリセリン誘導体変性シリコーン)

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、下記一般式(1):

40

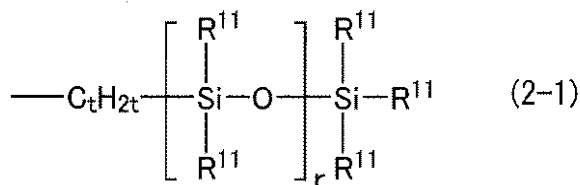
【化13】



{式中、

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

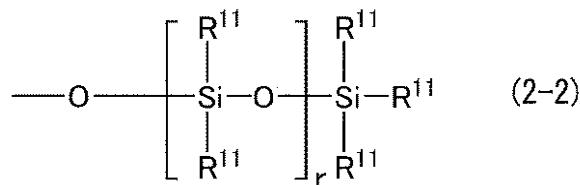
## 【化 1 4】



(式中、 $\text{R}^{11}$  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、 $\text{R}^{11}$  の少なくとも一つは前記一価炭化水素基である。 $t$  は 2 ~ 10 の範囲の数であり、 $r$  は 1 ~ 500 の範囲の数である) 若しくは下記一般式 (2-2) ;

10

## 【化 1 5】

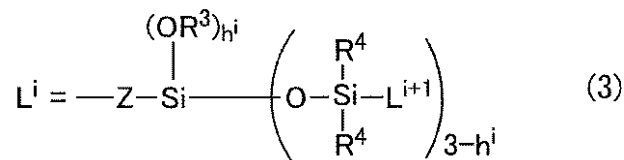


20

(式中、 $\text{R}^{11}$  及び  $r$  は上記のとおりである) で表される鎖状のオルガノシロキサン基を表し、

$\text{L}^i$  は  $i = 1$  のときの下記一般式 (3) ;

## 【化 1 6】



30

(式中、

$\text{R}^3$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 30 の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基を表し、

$\text{R}^4$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基を表し、

$\text{Z}$  は二価有機基を表し、

$i$  は  $\text{L}^i$  で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数が  $k$  のとき 1 ~  $k$  の整数であり、階層数  $k$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $\text{L}^{i+1}$  は  $i$  が  $k$  未満のときは該シリルアルキル基であり、 $i = k$  のときは  $\text{R}^4$  であり、 $h^i$  は 0 ~ 3 の範囲の数である) で表される、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を表し、

40

$\text{Q}$  はグリセリン誘導体基含有有機基を表し、

$a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  は、それぞれ、 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0 \leq b \leq 1.5$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$ 、 $0.0001 \leq d \leq 1.5$  の範囲にある数である} で表されることができる。

## 【0035】

ここで、一般式 (1) で表わされるグリセリン誘導体変性シリコンが、上記の  $\text{R}^2$  で表わされる長鎖型の有機基または鎖状のオルガノシロキサン基を有する場合、 $b$  は 0 より大きい数であり、 $0.0001 \leq b \leq 1.5$  であることが好ましく、 $0.001 \leq b \leq 1.5$  であることがより好ましい。同様に、グリセリン誘導体変性シリコンが、上記の  $\text{L}^1$  で表わされるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を有する場合、 $c$  は 0 より大きい数であり、 $0.0001 \leq c \leq 1.5$  であることが好ましく、 $0.001 \leq c$

50

1.5であることがより好ましい。

【0036】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法は、Qであるグリセリン誘導体基含有有機基と共に、 $R^2$ で表わされる鎖状型有機基もしくは鎖状のオルガノシロキサン基または $L^1$ で表わされるシロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基を有するグリセリン誘導体変性シリコンに用いることで、より好適に低臭化を行うことができる点で好適である。

このとき、好適なb及びcの値は、必須とする官能基により以下のように表わされる。

(1)  $R^2$ で表わされる基を有する場合：0.001 b 1.5であり、かつ0 c 1.5

(2)  $L^1$ で表わされる基を有する場合：0 b 1.5であり、かつ0.001 c 1.5

(3)  $R^2$ で表わされる基と $L^1$ で表わされる基を両方有する場合：0.001 b 1.5であり、かつ0.001 c 1.5

【0037】

一般式(1)の $R^1$ である一価有機基は互いに同一でも異なっていてもよく、 $R^2$ 、 $L^1$ 及びQに該当する官能基でない限り、特に限定されるものではないが、炭素原子数1~8の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、 $-R^5O(AO)_nR^6$ (式中、AOは炭素原子数2~4のオキシアルキレン基を表し、 $R^5$ は炭素原子数3~5の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の二価炭化水素基を表し、 $R^6$ は水素原子、炭素原子数1~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基、又は、炭素原子数2~24の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状のアシル基を表し、 $n=1\sim100$ である)で表されるポリオキシアルキレン基、アルコキシ基、(メタ)アクリル基、アミド基、カルビノール基、又は、フェノール基であることが好ましい。但し、 $R^1$ が全て水酸基、水素原子、前記アルコキシ基又は前記ポリオキシアルキレン基になることはない。

【0038】

炭素原子数1~8の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシ基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基(但し、総炭素原子数は1~8)が挙げられる。一価炭化水素基は、アルケニル基以外の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、又は、フェニル基が特に好ましい。また、アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等低級アルコキシ基や、ラウリルアルコキシ基、ミリスチルアルコキシ基、パルミチルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、ベヘニルアルコキシ基等高級アルコキシ基等が例示される。

【0039】

特に、 $R^1$ は脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1~8の一価炭化水素基又は一価フッ化炭化水素基であることが好ましい。 $R^1$ に属する脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基のようなアラルキル基が例示され、一価フッ化炭化水素基は、トリフルオロプロピル基、ペントフルオロエチル基等のパーフルオロアルキル基が例示される。工業的には、 $R^1$ がメチル基、エチル基、又は、フェニル基であることが好ましく、特に、全ての $R^1$ の90モル%~100モル%が、メチル基、エチル基、又は、フェニル基から選択される基であることが好ましい。

【0040】

10

20

30

40

50



前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、更なる機能性の付与を目的として、親水性基（-Q）以外の変性基、特に短鎖又は中鎖炭化水素ベースの基、を $R^1$ として導入し、或いは設計することが可能である。すなわち、 $R^1$ が置換の一価炭化水素基である場合、置換基を、付与したい特性及び用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、化粧品原料として使用する場合に、使用感、感触や持続性の向上等を目的として、アミノ基、アミド基、アミノエチルアミノプロピル基、カルボキシル基等を一価炭化水素基の置換基として導入することができる。

#### 【0041】

一般式(1)の $R^2$ の、炭素原子数9~60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基は長鎖炭化水素基又は上記一般式(2-1)若しくは(2-2)で表される鎖状のオルガノシロキサン基であり、ポリシロキサンの主鎖及び/又は側鎖に導入されることにより、外用剤又は化粧品中に配合される油剤、粉体等の各種成分に対する親和性、乳化性及び分散性、更に、使用感をより改善することができる。更に、前記一価長鎖炭化水素基又は鎖状のオルガノポリシロキサン基は疎水性官能基であるために、アルキル基の含有量の多い有機油に対する相溶性・配合安定性がより改善される。 $R^2$ は、全部が前記一価長鎖炭化水素基又は鎖状のオルガノポリシロキサン基であってもよく、これら両方の官能基であってよい。前記グリセリン誘導体変性シリコーンにおいては、特に、 $R^2$ の一部又は全部が、一価長鎖炭化水素基であることが好ましく、かかる一価長鎖炭化水素基を分子中に有することにより、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、シリコーン油だけでなく、アルキル基含有量の多い非シリコーン油に対してもより優れた相溶性を示し、例えば、非シリコーン油からなる熱安定性、経時安定性に優れた乳化物、分散物を得ることができる。

10

20

#### 【0042】

一般式(1)の $R^2$ で表される、ケイ素原子に結合した、炭素原子数9~60の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基は、互いに同一でも異なってもよく、更に、その構造は、直鎖状、分岐状、部分分岐状の中から選択される。本発明においては、特に、非置換且つ直鎖状の一価炭化水素基が好適に用いられる。非置換一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数9~60、好ましくは炭素原子数10~25のアルキル基、アリール基又はアラルキル基が挙げられる。一方、置換一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数9~30、好ましくは炭素原子数10~24のパーフルオロアルキル基、アミノアルキル基、アミドアルキル基、カルビノール基が挙げられる。また、前記一価炭化水素基の炭素原子の一部がアルコキシ基で置換されていてもよく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。このような一価炭化水素基は、特に、炭素原子数9~30のアルキル基であることが好ましく、一般式： $-(CH_2)_v-CH_3$ （ $v$ は8~29の範囲の数）で表される基が例示される。炭素原子数10~24のアルキル基が特に好ましい。

30

#### 【0043】

一般式(2-1)又は(2-2)で示される鎖状のオルガノシロキサン基は、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基と異なり、直鎖状のポリシロキサン鎖構造を有する。一般式(2-1)又は(2-2)において、 $R^{11}$ は各々独立に、置換若しくは非置換の炭素原子数1~30の一価炭化水素基、水酸基又は水素原子である。置換若しくは非置換の炭素原子数1~30の一価炭化水素基は、好ましくは、炭素原子数1~30のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基、炭素原子数6~30のアラルキル基、炭素原子数6~30のシクロアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基が例示され、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換されていてもよい。 $R^{11}$ として特に好適には、メチル基、フェニル基又は水酸基が上げられ、 $R^{11}$ の一部がメチル基であり、一部が

40

50

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。

【0044】

一般式(2-1)又は(2-2)において、tは2~10の範囲の数であり、rは1~500の範囲の数であり、rが2~500の範囲の数であることが好ましい。かかる直鎖状のオルガノシロキサン基は疎水性であり、各種油剤との相溶性の観点から、rは1~100の範囲の数であることが好ましく、2~30の範囲の数であることが特に好ましい。

【0045】

一般式(3)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は、カルボシロキサン単位がデンドリマー状に広がった構造を包含し、高撥水性を呈する官能基であり、親水性基との組み合わせのバランスに優れ、前記グリセリン誘導体変性シリコーンを配合した外用剤又は化粧料の使用時に、不快なベトツキ感を抑え、さっぱりした、自然な感触を与えることができる。更に、前記シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基は、化学的に安定であるために幅広い成分と組み合わせ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。

10

【0046】

一般式(3)のR<sup>3</sup>で表される、炭素原子数1~30の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基(但し、総炭素原子数は1~30)が挙げられる。

20

【0047】

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

【0048】

一般式(3)において、i=kのとき、R<sup>4</sup>はメチル基又はフェニル基であることが好ましい。特に、i=kのときはメチル基であることが好ましい。

30

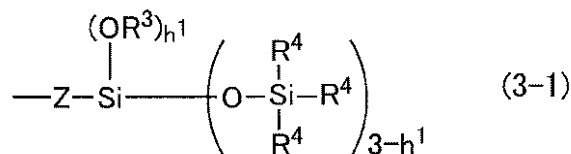
【0049】

階層数kは、工業的には1~3の整数であることが好適であり、より好適には、1又は2である。各階層数において、L<sup>1</sup>で示される基は以下のように表される。式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びZは前記と同様の基である。

【0050】

階層数k=1である場合、L<sup>1</sup>は下記一般式(3-1)で表される。

【化17】

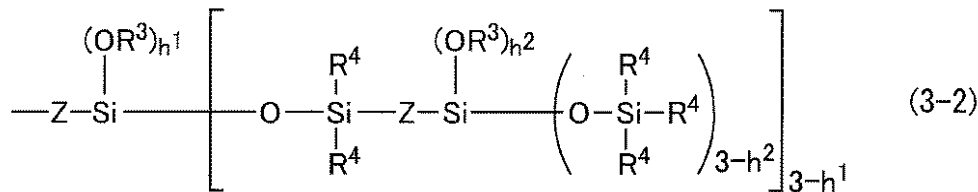


40

【0051】

階層数k=2である場合、L<sup>1</sup>は下記一般式(3-2)で表される。

## 【化 1 8】

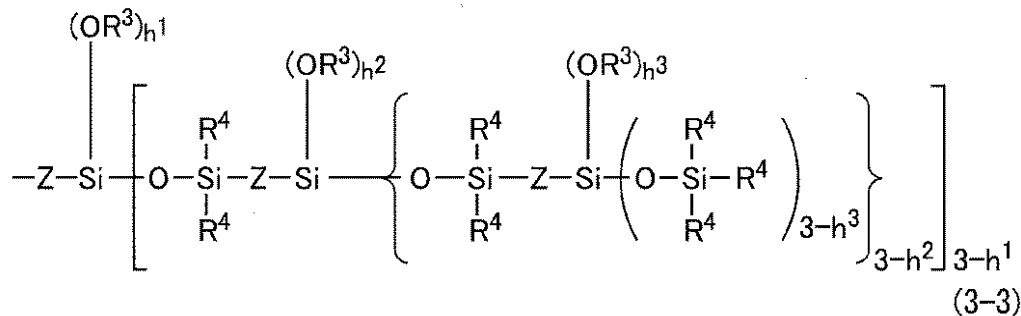


## 【0052】

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

10

## 【化 1 9】



20

## 【0053】

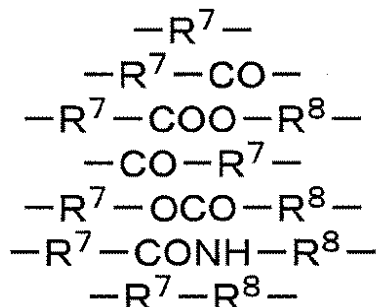
階層数が 1 ~ 3 の場合における一般式 (3-1) ~ (3-3) で示される構造において、 $h^1$ 、 $h^2$  及び  $h^3$  は各々独立に 0 ~ 3 の範囲の数である。これらの  $h^i$  は特に 0 ~ 1 の範囲の数であることが好ましく、 $h^i$  が 0 であることが特に好ましい。

## 【0054】

一般式 (3) 及び (3-1) ~ (3-3) において、Z は、各々独立に、二価有機基であり、具体的には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基等の不飽和炭化水素基を末端に有する官能基を付加反応させることにより形成される二価の有機基が挙げられるが、シロキサンドロロン構造を有するシリルアルキル基の導入法に応じて、これらの官能基に限らず、適宜選択することができる。好ましくは、Z は、各々独立に、下記一般式：

30

## 【化 2 0】



40

で示される二価の有機基から選ばれる基である。特に、 $L^1$  における Z は、好適には、ケイ素結合水素原子と、アルケニル基の反応により導入される一般式  $\text{---R}^7\text{---}$  で示される二価の有機基である。同様に、Z はケイ素結合水素原子と、不飽和カルボン酸エステル基との反応により導入される  $\text{---R}^7\text{---COO---R}^8\text{---}$  で示される二価の有機基が好適である。一方、階層数  $k$  が 2 以上であり、 $L^2 \sim L^k$  である  $L^i$  で示されるシリルアルキル基において、Z は炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であることが好ましく、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から選択される基であることが特に好ましく、エチレン基であることが最も好ましい。

50

## 【 0 0 5 5 】

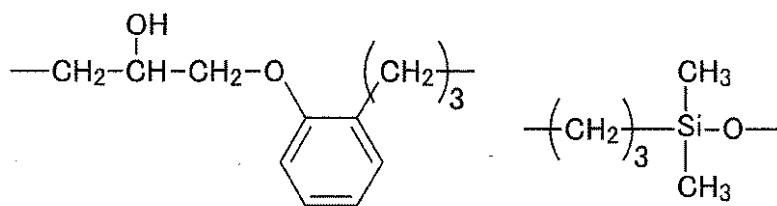
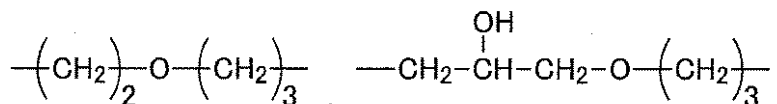
上記一般式中、 $R^7$ は、各々独立に、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐鎖状の、炭素原子数2～22のアルキレン基若しくはアルケニレン基、又は、炭素原子数6～22のアリーレン基を表す。より具体的には、 $R^7$ はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基が例示され、 $R^7$ は、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から選択される基であることが好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

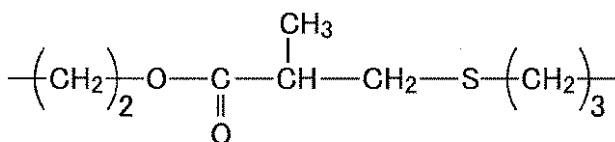
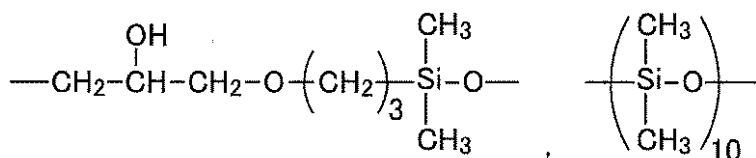
上記一般式中、 $R^8$ は、下記式で示される二価の有機基から選択される基である。

10

## 【 化 2 1 】



20



30

## 【 0 0 5 7 】

一般式(1)において、Qはグリセリン誘導体基含有有機基であり、前記グリセリン誘導体変性シリコーンの親水性部位を構成する。Qはグリセリン誘導体部位を有する限りその構造は限定されるものではないが、二価有機基を介してグリセリン誘導体残基がケイ素原子に結合することが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

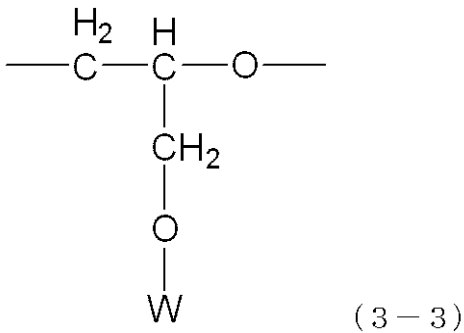
ここで、グリセリン誘導体残基は、(ポリ)グリセリン構造を有する親水基であり、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリンおよび5量体以上のポリグリセリン構造を有する親水基である。また、その末端水酸基の一部がアルキル基により封鎖されていても良い。さらに、(ポリ)グリセリン構造は、直鎖状でも分岐状でもよく、樹状に分岐した構造であってもよい。

40

## 【 0 0 5 9 】

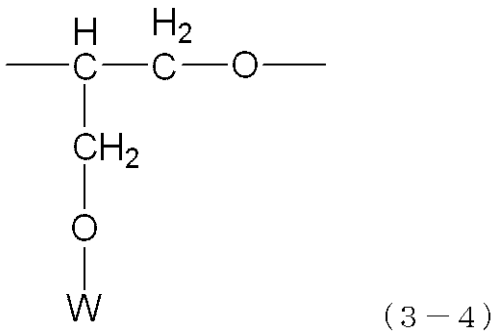
このようなグリセリン誘導体基含有有機基(Q)は、二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ下記構造式(3-3)～(3-5)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位を含有してなるグリセリン誘導体基含有有機基であることが好ましい。

## 【化 2 2】



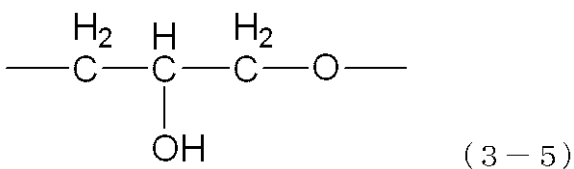
10

## 【化 2 3】



20

## 【化 2 4】



## 【0060】

式(3-3)~(3-5)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。

30

## 【0061】

上記構造式(3-3)~(3-5)で示される親水性単位は、主としてグリセリンを含む多価アルコール類、ポリグリセリン類(ポリグリセロール類ともいう)、ポリグリシジルエーテル類またはこれらの末端水酸基を部分的に炭化水素基により封鎖した化合物から選択される親水性化合物から誘導される親水性基に含まれる親水性単位である。なお、本発明に係るグリセリン誘導体基含有有機基(Q)は、さらに、 $-\text{C}_r\text{H}_{2r}\text{O}-$ で示されるオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン単位やオキシプロピレン単位)からなる親水性構造(ポリエーテル構造)を任意で含む親水基であっても良い。

40

## 【0062】

一般式(1)において、Qは、例えばモノグリセリン変性基やジグリセリン変性基のような分岐構造を有しない親水性基であってもよいが、ポリグリセロール基またはポリグリシジルエーテル基のように、当該官能基中の一部に分岐構造を有する親水性基であってもよい。

## 【0063】

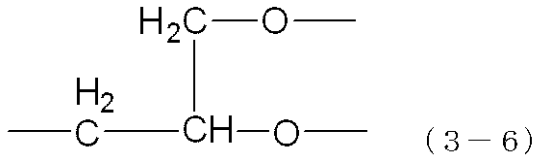
より詳細には、Qは、二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、上記構造式(3-3)~(3-5)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位が直鎖状に連結してなる親水性セグメントであってもよい。同様に、Qは二価以上の連結基を介してケイ素原子に結合し、かつ上記構造式(3-3)~(3-5)で表される親水性単位から選択される少なくとも1種以上の親水性単位を2以上含有してなり、かつ下記

50

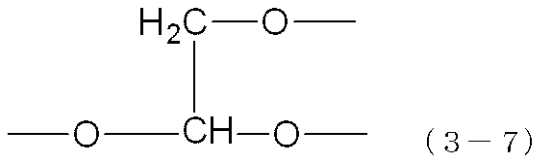
構造式(3-6)~(3-8)で表される基から選択される分岐単位を有する親水性セグメントでもよい。

【0064】

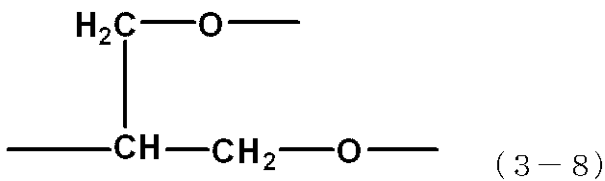
【化25】



【化26】



【化27】

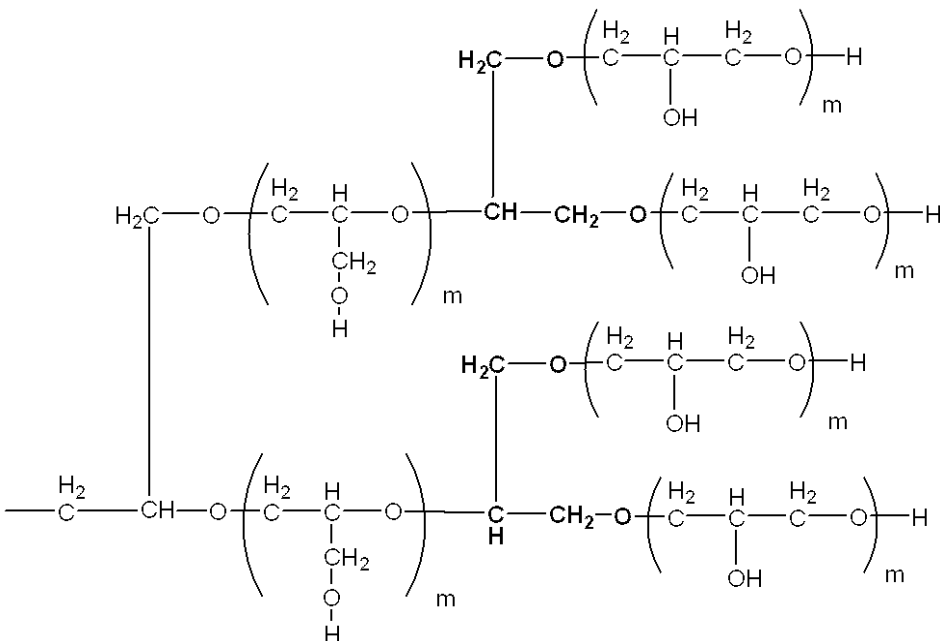


【0065】

上記構造式(3-6)~(3-8)、2つの酸素原子には、各々独立に、上記一般式(3-3)~(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が結合する。当該親水性単位は、さらに、構造式(3-6)~(3-8)で表される基から選択される分岐単位に結合してもよく、親水性単位が多階層に分岐してなる樹状のポリエーテル構造、ポリグリセロール構造またはポリグリシジルエーテル構造を形成していても良い。一例として、構造式(3-6)で示される一つ分岐単位および構造式(3-8)で示される二つの分岐単位を有し、樹状に分岐してなる親水基Qの構造を以下に示すが、樹状のポリグリセロール構造がこれに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0066】

【化28】



10

20

30

40

50

(式中、mは0～50の範囲の数であるが、全てのmが0となることはない。)

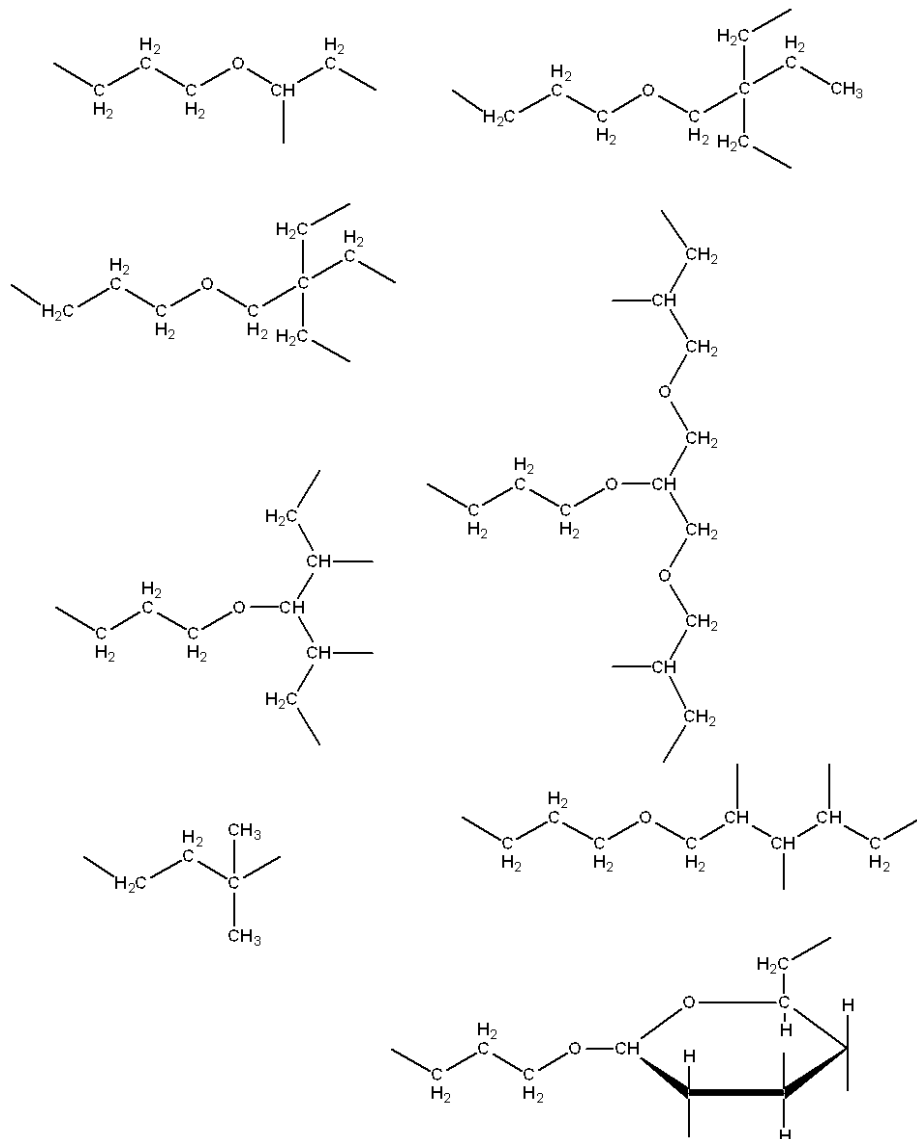
【0067】

二価以上の連結基は、Qである親水性基に含まれる、ケイ素原子への結合部位であって、その構造は特に限定されるものではないが、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等のアルキレン基；エチレンフェニレン基、プロピレンフェニレン基等のアルキレンフェニレン基、エチレンベンジレン基等のアルキレンアラルキレン基；エチレノキシフェニレン基、プロピレノキシフェニレン基等のアルキレノキシフェニレン基；メチレノキシベンジレン基、エチレノキシベンジレン基、プロピレノキシベンジレン基などのアルキレノキシベンジレン基、さらには以下に示される基が例示される。なお、二価以上の連結基中のエーテル結合は、0～3個までが好ましく、0または1個がより好ましい。

10

【0068】

【化29】



20

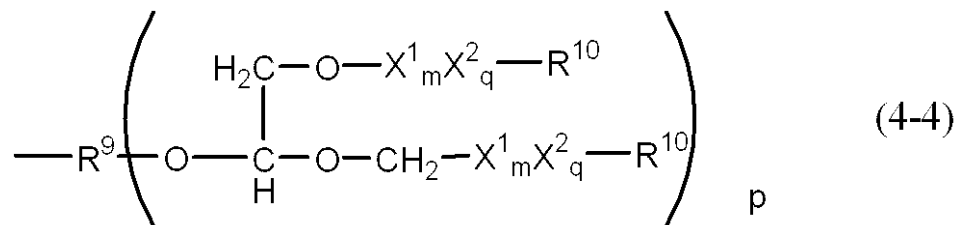
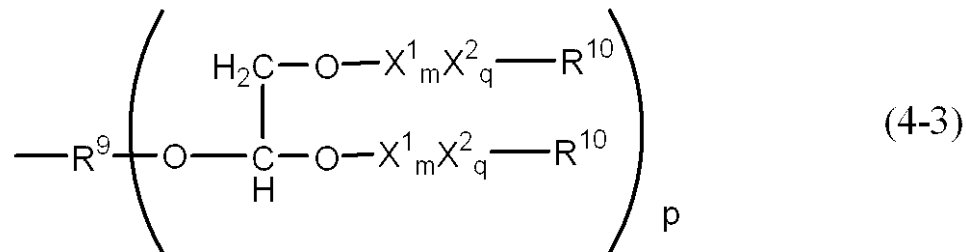
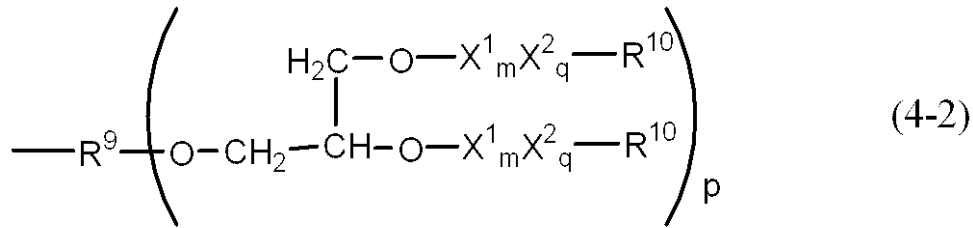
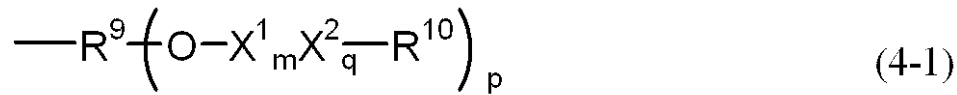
30

40

【0069】

Qは、より好適には、下記構造式(4-1)～(4-4)で示される親水性基であり、これらは一般に、ポリグリセリン系の化合物から誘導されてなる親水性基である。

【化 3 0】



10

20

【0070】

式(4-1)~(4-4)において、 $\text{R}^9$ は $(p+1)$ 価の有機基であり、 $p$ は1以上3以下の数である。かかる $\text{R}^9$ として、前記の二価以上の連結基と同一の基を例示することができる。

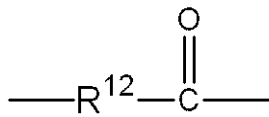
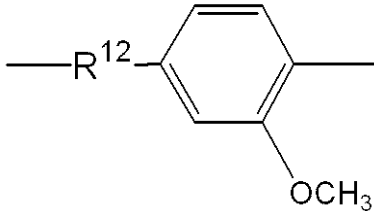
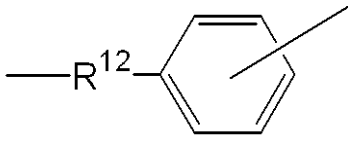
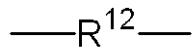
30

【0071】

特に好適には、 $p$ は1であり、好適な $\text{R}^9$ として下記一般式で示される2価の有機基から選択される基が例示できる。



【化 3 1】



(式中、 $\text{R}^{12}$  は、各々独立に、置換基を有していてもよい、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又は炭素数 6 ~ 22 のアリーレン基である。)

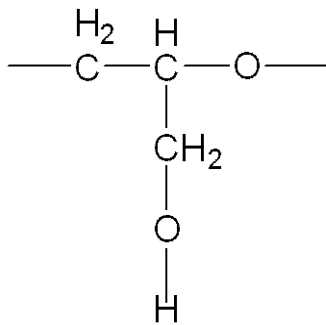
10

20

【0072】

$\text{X}^1$  は各々独立に、下記一般式 (3-3-1) ~ (3-5-1) で表される親水性単位から選択される少なくとも 1 種以上の親水性単位であり、 $m$  は 1 ~ 5 の範囲の数であり、特に好適には 1 ~ 4 である。

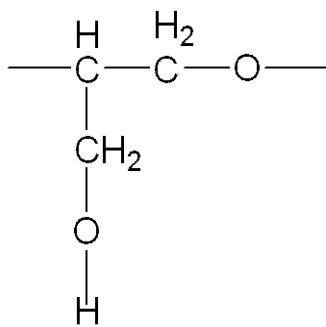
【化 3 2】



(3-3-1)

30

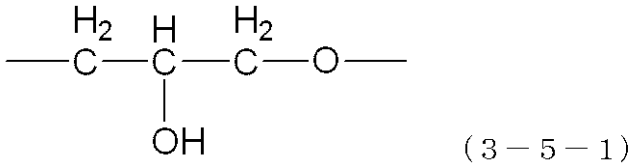
【化 3 3】



(3-4-1)

40

## 【化34】



## 【0073】

X<sup>2</sup> は、Q が含有しても良い任意のオキシアルキレン単位であり、q は 0 ~ 50 の範囲の数である。本発明において、Q はグリセリン誘導体基含有有機基であり、q の数は 0 ~ 30 の範囲の数であることが好ましく、0 であることが好ましい。

10

なお、X<sup>2</sup> がオキシエチレン単位またはオキシプロピレン単位であることが好ましい。また、X<sup>2</sup> が連続して結合している場合には、- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>t1</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>t2</sub> - で示されるポリオキシアルキレン単位 (式中、t1 および t2 は各々 0 以上の数であり、(t1+t2) は 0 ~ 50 の範囲の数であり、好ましくは 0 ~ 30 の範囲の数である。) として Q に 1 種以上含まれることもできる。

## 【0074】

ここで、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> の結合の形式は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。すなわち、Q である親水基は、上記一般式 (3-3-1) ~ (3-5-1) で表される親水性単位がブロック状に結合してなる親水性セグメントと、ポリオキシアルキレン単位からなる親水性セグメントが結合してなる親水性基であってもよく、これらを構成する単位がランダムに結合してなる親水性基であってもよい。例えば、- (X<sup>2</sup>)<sub>m1</sub> - X<sup>1</sup> - (X<sup>2</sup>)<sub>m2</sub> - X<sup>1</sup> - のような結合形式が例示できる。

20

## 【0075】

R<sup>10</sup> は水素原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、アシル基およびグリシジル基からなる群から選択される基である。

## 【0076】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの油剤成分に対する増粘効果およびゲル化能の点から、特に好適な親水性基 Q は、下記構造式 (4-1-1) で表される (ポリ) グリセリンから誘導されてなる親水性基である。

## 【化35】



30

## 【0077】

式中、R<sup>9'</sup> は 2 価の有機基であり、前記同様の基が例示できる。X<sup>1</sup> , および R<sup>10</sup> は前記同様の基であり、m は 1 ~ 5 の範囲の数である。

## 【0078】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、油剤成分に対する増粘効果およびゲル化能、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、特に粉体処理剤としての使用および化粧品原料としての使用の観点から、親水性基 Q は、(ポリ) グリセリン系化合物から誘導されてなる親水性基であり、(ポリ) グリセリンから誘導されてなる親水性基であることが最も好ましい。具体的には、(ポリ) グリセリンモノア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る。

40

## 【0079】

グリセリン誘導体基含有有機基の結合位置は、主鎖であるポリシロキサンの側鎖又は末端のいずれであってもよく、グリセリン誘導体変性シリコーン 1 分子中に 2 以上のグリセリン誘導体基含有有機基を有する構造であってもよい。更に、これらの 2 以上のグリセリン誘導体基含有有機基は、同一又は異種のグリセリン誘導体基含有有機基であってもよい。

50

これらの2以上のグリセリン誘導体基含有有機基は、主鎖であるポリシロキサン側の鎖のみ、末端のみ又は側鎖及び末端に結合する構造であってよい。

【0080】

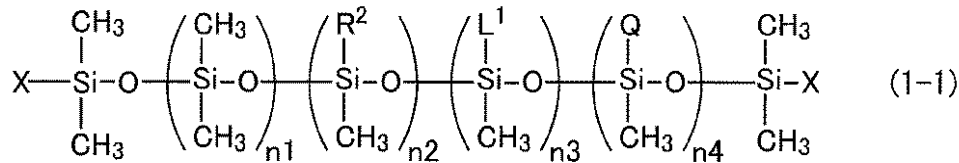
一般式(1)で表される、グリセリン誘導体基含有有機基(-Q)を有するグリセリン誘導体変性シリコーンは、そのポリシロキサン主鎖が、直鎖状、分岐鎖状、網状(微架橋およびエラストマー状を含む)のいずれであっても良く、本発明にかかる製造方法により、高度に低臭化することができ、特に、本発明の製造方法においては、液状かつ低粘度のグリセリン誘導体変性シリコーンだけでなく、水素化処理が困難な高粘度~固体状(可塑性を有し、流動性に乏しいガム状を含む)のグリセリン誘導体変性シリコーンであっても、簡便に低臭化できる点で有利である。

10

【0081】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンは、特に、下記構造式(1-1)：

【化36】



20

式中、

R<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>及びQは、各々独立に、上記のとおりであり、

Xはメチル基、R<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>及びQからなる群から選択される基であり、

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>及びn<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、0~2, 000の範囲の数であり、n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub>+n<sub>4</sub>は0~2, 000の範囲の数である。但し、n<sub>4</sub>=0のとき、Xの少なくとも一方はQである)で表される直鎖状のポリシロキサン構造を有するグリセリン誘導体変性シリコーンであることが好ましい。

【0082】

式(1-1)中、(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub>+n<sub>4</sub>)は10~2, 000の範囲の数であることが好ましく、25~1500の範囲がより好ましく、50~1000の範囲の数であることが特に好ましい。n<sub>1</sub>は10~2, 000の範囲の数であることが好ましく、25~1500の範囲がより好ましく、50~1000の範囲であることが更により好ましい。n<sub>2</sub>は、0~250の範囲の数であることが好ましく、0~150の範囲の数であることがより好ましい。

30

【0083】

R<sup>2</sup>が前記の長鎖アルキル基である場合、界面活性及びシリコーン以外の油剤との相溶性の点から、特にn<sub>2</sub>>1であることが好ましい。n<sub>3</sub>は0~250の範囲の数であることが好ましく、特にn<sub>3</sub>>1であって側鎖部分に、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基(-L<sup>1</sup>)を1以上有することが特に好ましい。n<sub>4</sub>は0~100の範囲の数であり、0~50の範囲の数であることが好ましい。但し、n<sub>4</sub>=0のとき、Xの少なくとも一方はQであることが必要である。

40

【0084】

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

【0085】

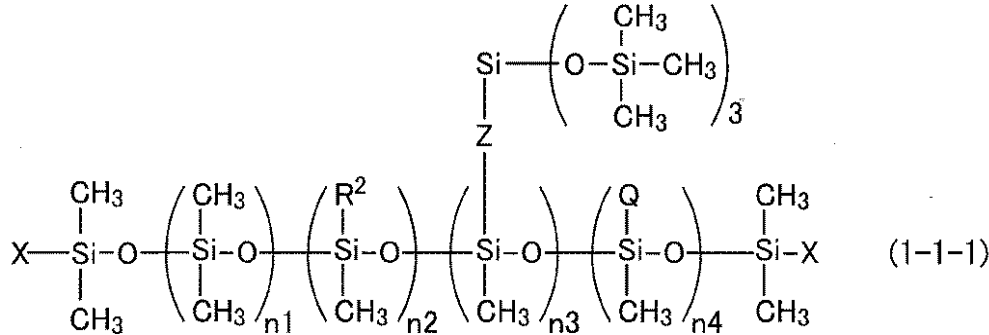
50

更に、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、上記一般式(1)で示される1種類又は2種類以上のグリセリン誘導体変性シリコーンの混合物であってもよい。より具体的には、シロキサン主鎖の重合度や変性率、変性基の種類異なる、2種類以上のグリセリン誘導体変性シリコーンの混合物であってもよい。

【0086】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンとしては、下記構造式(1-1-1)：

【化37】



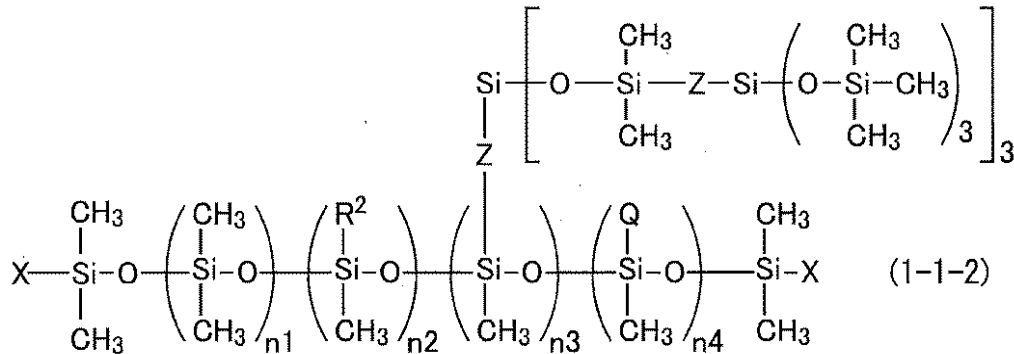
10

(式中、

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

20

【化38】



30

(式中、

$R^2$ 、 $Q$ 、 $X$ 、 $Z$ 、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 及び $n_4$ は上記のとおりである)で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンがより好ましい。

【0087】

グリセリン誘導体基含有有機基によるオルガノポリシロキサンの変性率は、主鎖であるポリシロキサンに結合した全ての官能基のうち0.001~50モル%の範囲であることが好ましく、0.01~30モル%の範囲であることがより好ましく、0.1~10モル%の範囲であることが更により好ましい。なお、構造式(1-1)で示されるグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、グリセリン誘導体基含有有機基による変性率(モル%)は下式：

40

変性率(モル%) = (1分子あたりの珪素原子に結合したグリセリン誘導体基含有有機基の数) / { 6 + 2 × (  $n_1$  +  $n_2$  +  $n_3$  +  $n_4$  ) } × 100

で示される。例えば、1つのグリセリン誘導体基含有有機基を有するトリシロキサンからなるグリセリン誘導体変性シリコーンの場合には、8個の珪素原子結合官能基のうち、1個がグリセリン誘導体基含有有機基により変性されているから、グリセリン誘導体基含有

50

有機基による変性率は、12.5モル%である。

【0088】

(グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の合成反応)

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、例えば、ヒドロシリル化反応触媒の存在下において、(a1)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体、(b1)珪素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、及び、(c1)反応性不飽和基を1分子中に1つ有する有機化合物、更に必要に応じて(d1)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は(e1)反応性不飽和基を1分子中に1つ有する長鎖炭化水素化合物又は鎖状オルガノポリシロキサン化合物、を反応させることにより、得ることができる。上記の反応性不飽和基は、好適には、炭素-炭素二重結合を有する不飽和性の官能基である、アルケニル基又は不飽和脂肪酸エステル基が例示できる。成分(c1)により上記の-R<sup>1</sup>が導入され、成分(d1)により上記の-L<sup>1</sup>が導入され、成分(e1)により上記の-R<sup>2</sup>が導入される。なお、この際、(b1)成分中の珪素原子結合水素原子に対して、過剰量の成分(a1)を用いることにより、グリセリン誘導体変性シリコーンおよび成分(a1)を含有する組成物を得ることもできる。

10

【0089】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、例えば、更に具体的には、以下のように得ることができる。

【0090】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、ケイ素-水素結合を有するオルガノポリシロキサンに対して、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和有機化合物、及び、分子中に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体の不飽和エーテル化合物を付加反応させることにより得ることができる。なお、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は、分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和長鎖炭化水素化合物又は分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する鎖状オルガノポリシロキサンを更に付加反応させてもよい。

20

【0091】

上記の場合、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、前記不飽和有機化合物、及び、前記グリセリン誘導体の不飽和エーテル化合物、並びに、任意に、前記シロキサンデンドロン化合物、及び/又は、不飽和長鎖炭化水素化合物又は分子鎖の片末端に炭素-炭素二重結合を有する鎖状オルガノポリシロキサンとSiH基含有シロキサンとのヒドロシリル化反応生成物として得ることができる。これにより、有機基及びグリセリン誘導体基含有有機基、並びに、任意に、シロキサンデンドロン構造を有するシリルアルキル基、及び/又は、長鎖炭化水素基又は鎖状オルガノポリシロキサン基、を前記グリセリン誘導体変性シリコーンのポリシロキサン鎖に導入することができる。この反応は、一括で行うこともできるし、逐次反応の形式をとることもできるが、逐次反応の方が安全面や品質管理の側面から好ましい。

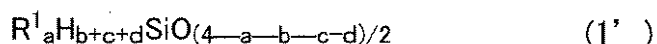
30

【0092】

例えば、前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、ヒドロシリル化反応触媒の存在下において、下記一般式(1'):

40

【化39】



(式中、

R<sup>1</sup>、a、b、c及びdは上記のとおりである)で表される(b2)オルガノハイドロジェンシロキサンと、(a2)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体を少なくとも反応させて得ることができる。(d)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は、(e)反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキ

50

サンを更に反応させることが好ましい。

【0093】

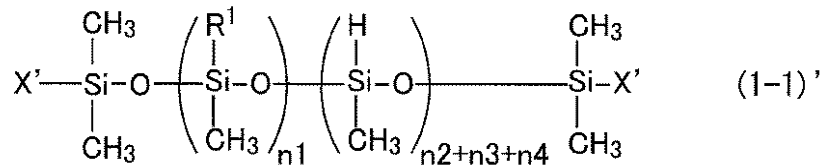
前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、(a2)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体、及び、任意に、(d)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物、及び/又は、(e)反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンが共存する状態として、前記(a2)成分、前記(d)成分及び/又は前記(e)成分、並びに、(b2)上記一般式(1')で表されるオルガノヒドロジェンシロキサンと一緒に反応させるか、或いは、前記(b2)オルガノヒドロジェンシロキサンと任意に前記(d)成分、及び/又は、前記(e)成分とを逐次付加反応させた後、前記(a2)成分を更に付加反応させること等により、好適に製造することができる。

10

【0094】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(b2)オルガノヒドロジェンシロキサンとしては、例えば、下記構造式(1-1)：

【化40】



20

(式中、

R<sup>1</sup>は、各々独立に、上記のとおりであり、

X'はR<sup>1</sup>又は水素原子から選択される基であり、

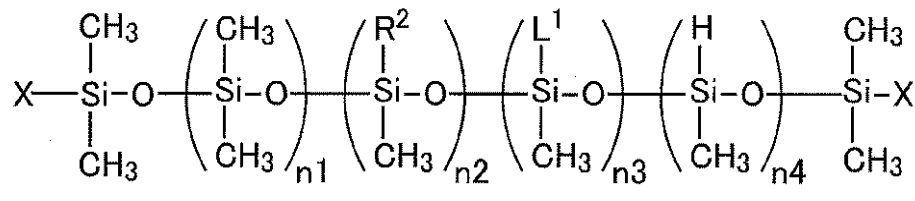
n1、n2、n3及びn4は上記のとおりである。但し、n2+n3+n4=0のとき、X'の少なくとも一方は水素原子である)で表されるオルガノヒドロジェンシロキサンが好ましい。

【0095】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンは、好適には、(a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、(b)オルガノヒドロジェンポリシロキサンとをヒドロシリル化反応させることにより合成されるものであり、この際、成分(b)であるオルガノヒドロジェンシロキサンは、逐次付加反応により、前記(d1)成分、及び/又は、前記(e1)成分と反応させて得たオルガノヒドロジェンシロキサンが好ましい。この際、成分(a)と反応させる直前(その他の成分との逐次反応後)のオルガノヒドロジェンシロキサンは、好適には、下記構造式(1-1A)で示される。

30

【化41】



40

1A)

(式中、

R<sup>2</sup>及びL<sup>1</sup>は、各々独立に、上記のとおりであり、

Xはメチル基、R<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>及び水素原子(H)からなる群から選択される基であり、

n1、n2、n3及びn4は、それぞれ独立して、0~2, 000の範囲の数であり、n1+n2+n3+n4は0~2, 000の範囲の数である。但し、n4=0のとき、Xの

50

少なくとも一方は水素原子である。)

【0096】

前記グリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、反応性不飽和基を1分子中に1つ有するグリセリン誘導体は、好適には、(a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体である。これらは、アリル(ポリ)グリセロール、アリルポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル等の分子鎖末端にアルケニル基等の反応性官能基を有する(ポリ)グリセリン誘導体であり、公知の方法により合成することができる。

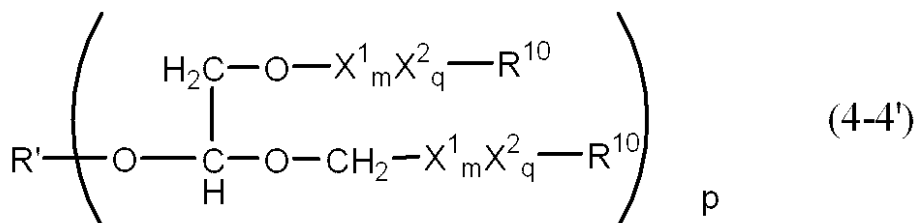
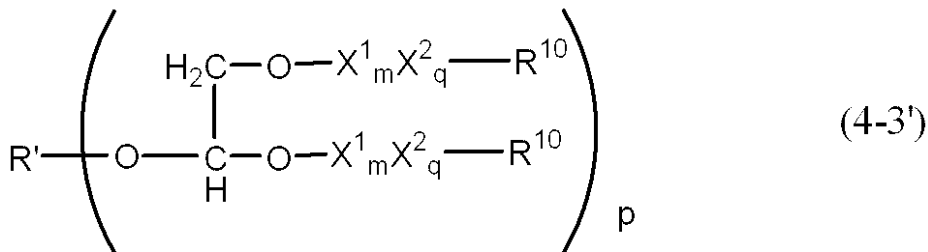
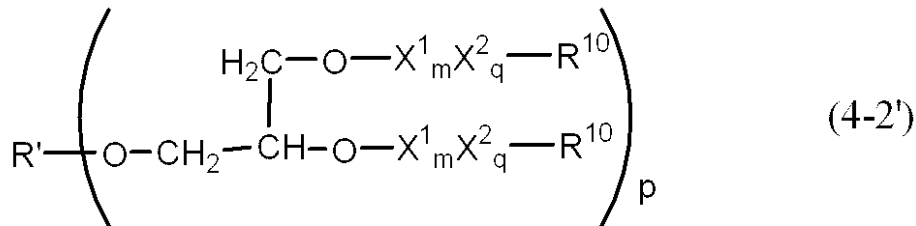
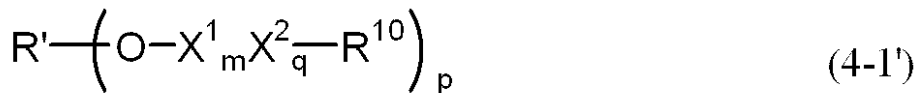
【0097】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンにおいて、油剤成分に対する増粘効果およびゲル化能、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、特に粉体処理剤としての使用および化粧品原料としての使用の観点から、成分(a)は、具体的には、(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル、(ポリ)グリセリルオイゲノールであって、モノグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン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である。

【0098】

かかる成分(a)として、下記構造式(4-1')~(4-4')で示される分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体が例示できる。式中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^{10}$ は前記同様の基であり、 $m$ 、 $q$ は前記同様の数である。 $R'$ は末端に炭素-炭素二重結合を有する不飽和有機基であり、炭素原子数3~5の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の不飽和炭化水素基が好ましい。炭素原子数3~5の不飽和炭化水素基としては、アリル基、ブテニル基、メタリル基等のアルケニル基を挙げることができる。好適には、アリル基である。

【化42】



【0099】

10

20

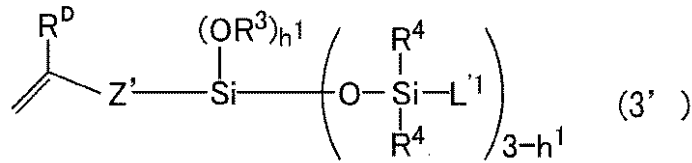
30

40

50

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(d)反応性不飽和基を1分子中に1つ有するシロキサンデンドロン化合物としては、下記一般式(3'):

【化43】



{式中、

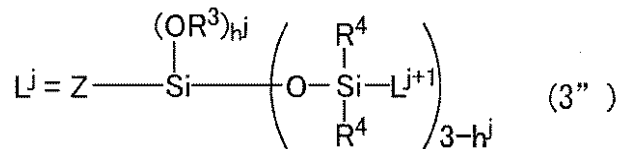
R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は上記のとおりであり、R<sup>D</sup>は水素原子又はメチル基であり、

Z'は二価有機基を表し、

h<sup>1</sup>は0~3の範囲の数であり、

L<sup>j<sup>1</sup></sup>は、R<sup>4</sup>、又は、j=1のときの下記一般式(3''):

【化44】



(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は上記のとおりであり、

Zは二価有機基を表し、

jはL<sup>j</sup>で示されるシリルアルキル基の階層を表し、該シリルアルキル基の繰り返し数である階層数がk'のとき1~k'の整数であり、階層数k'は1~9の整数であり、L<sup>j+1</sup>はjがk'未満のときは該シリルアルキル基であり、j=k'のときはR<sup>4</sup>である。

h<sup>j</sup>は0~3の範囲の数である)で表されるシリルアルキル基を表す}で表される分子鎖末端に1個の炭素-炭素二重結合を有するシロキサンデンドロン構造を有する化合物が好ましい。

【0100】

本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーンの合成に用いる、(e)反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物又は反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式:(2')

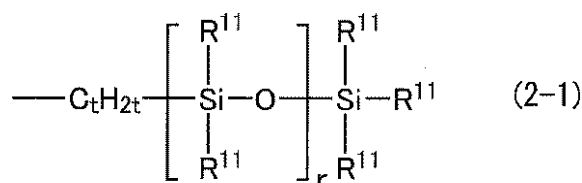
【化45】



(式中、R'は上記のとおりであり、

R<sup>2'</sup>は炭素原子数7~58の、置換若しくは非置換の、直鎖状又は分岐状の一価炭化水素基を表す)、又は下記一般式(2-1);

【化46】



(式中、R<sup>11</sup>、t及びrは上記のとおりである)若しくは下記一般式(2-2);

10

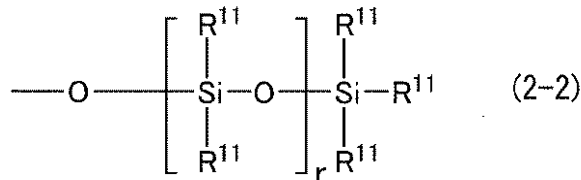
20

30

40



## 【化 4 7】



(式中、 $R^{11}$  及び  $r$  は上記のとおりである) で表されるモノ不飽和有機化合物が好ましい。

## 【0101】

(e) 反応性不飽和基を1分子中に1つ有する炭化水素化合物としては、炭素原子数9～30のモノ不飽和炭化水素が好ましく、1-アルケンがより好ましい。1-アルケンとしては、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等が例示される。反応性不飽和基を1分子中に1つ有する鎖状オルガノポリシロキサンとしては、片末端ビニル基封鎖ジメチルポリシロキサン、片末端ビニル基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が例示される。

10

## 【0102】

グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を合成するためのヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下または不存在下、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。

20

## 【0103】

ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に行うことにより低温かつ短時間で反応が進行するので好ましい。かかる触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム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。

30

## 【0104】

ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常30～120 であり、反応時間は、通常10分間～24時間、好ましくは1～10時間である。

## 【0105】

上記のヒドロシリル化反応を行う際に、[グリセリン誘導体基含有化合物中の炭素-炭素二重結合の物質量/オルガノヒドロジェンポリシロキサン中の、前記グリセリン誘導体基含有化合物の炭素-炭素二重結合に付加させたい珪素結合水素原子の物質量]の比は0.8～1.5となる範囲が好ましく、1.0～1.3となる範囲がより好ましい。すなわち、本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコーン又はグリセリン誘導体変性シリコーン含有組成物を合成する場合には、グリセリン誘導体基含有化合物を若干過剰に使用することがより好ましい。上記の比が1.5を超える仕込みも可能であるが、残存原料の割合が増えるために非経済的である。なお、上記の比が0.8～1.0の場合にはヒドロシリル化反応によって消費される珪素結合水素原子は0.8～1.0の範囲となり、0～0.2の比率で珪素結合水素原子が残存する計算となるが、反応条件により、グリセリン誘導体基中に含まれる水酸基や反応溶媒のアルコール性水酸基等との脱水素反応を生じさせ、当該残存珪素結合水素原子を消費することが可能である。

40

50

## 【0106】

一方、上記の比が0.8未満では、未反応のオルガノヒドロジェンポリシロキサンが残存するおそれがある。このようなグリセリン誘導体変性シリコーン又はグリセリン誘導体変性シリコーン含有組成物を外用剤又は化粧品原料として用いた場合には、残存するオルガノヒドロジェンポリシロキサンが他の原料と反応し、水素ガスが発生する原因となり、配合先の外用剤又は化粧品の変質、火災の原因、容器の膨張等の好ましくない影響をもたらす。また、上記の比が0.8未満の状況下で、脱水素反応により残存した珪素結合水素原子を消費しようとした場合、Si-O-C架橋結合の割合が増えるため製造中にゲル化する危険が高まる。従って、安全にオルガノヒドロジェンポリシロキサンを完全消費できるように、上記の比が0.8を超える、すなわち、グリセリン誘導体基含有化合物を0.8当量より多い条件で反応させることが好ましい。

10

## 【0107】

(グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の酸処理及び臭気の低減)

本発明のグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法は、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、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で処理する工程を含み、その臭気を大きく低減することを特徴とする。このため、本発明の製造方法は、「臭気低減方法」という側面を有する。

20

## 【0108】

上記の酸処理に用いる酸性無機塩は、本発明の特徴的な化合物であり、かかる酸性無機塩を用いてグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を処理することにより、通常の酸性物質による処理に比して、はるかに高い低臭化を実現することができる。

## 【0109】

本発明の製造方法により処理されるグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、上記の方法で合成することができる。

好適には、本発明の製造方法は、(a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するグリセリン誘導体と、

(b)オルガノヒドロジェンポリシロキサンとをヒドロシリル化反応させることによりグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を合成する工程〔A〕；および

30

上記合成工程〔A〕と共に、又は、上記合成工程〔A〕の後に、

グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を、(c)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の存在下で処理する工程〔B〕

を含む、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物の製造方法である。また、前記酸性無機塩を用いた処理工程は、臭気原因物質の発生を伴うため、工程〔B〕の後に、加熱又は減圧することにより、臭気原因物質を除去する工程を含むことが、臭気低減の実効の観点からより好ましい。

40

## 【0110】

一例として、工程〔A〕において、(a)(ポリ)グリセリンモノアリルエーテル等のグリセリン誘導体化合物、(b)前記の構造式(1-1A)で示される直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用し、成分(b)中の珪素結合水素原子に対して、成分(a)の物質量が過剰となる量で上記のヒドロシリル化反応を行った場合、構造式(1-1)で示されるグリセリン誘導体変性シリコーンが合成され、該グリセリン誘導体変性シリコーンおよび未反応の成分(a)を含有する本発明に係るグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の粗製品が得られる。

## 【0111】

<工程(B)>

50

工程(B)は本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の製造法の特徴となる工程であり、特定の酸性無機塩を用いて該組成物の加水分解処理を行うことにより、ポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合や側鎖部分の炭素-酸素結合の切断がほとんど起こらず、該組成物を高いレベルで低臭化し、経時における臭気の発生を有効に抑制するために必須となる工程である。

【0112】

かかる工程(B)は、具体的には、加水分解により、グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の粗製品から、臭気原因物質を除去する工程であり、(c)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の存在下で処理を行うことを特徴とする。なお、本発明におけるpHの値は、室温(25)下、試料水溶液をガラス電極を用いたpH計を用いて測定したpH値であり、本願におけるpH測定には、具体的には、東亜電波工業株式会社製「HM-10P」を用いた。

10

【0113】

成分(c)である酸性無機塩としては、25で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHが4以下であることが必要であり、より好適にはpHが3.5以下であることが好ましく、2.0以下であることが特に好ましい。かかる水溶性の酸性無機塩を用いて該組成物の加水分解処理を行うことにより、炭素-酸素結合やケイ素-酸素結合の切断をほとんど生じることなく、該組成物を高いレベルで低臭化し、経時での着臭を有効に抑制することができる。

20

【0114】

酸性無機塩は例えば、二価以上の無機酸の少なくとも一価の水素原子が塩基により中和された酸性無機塩を用いることが出来る。二価以上の無機酸としては例えば、硫酸、亜硫酸等が挙げられる。塩基としては、アルカリ金属、アンモニアなどが挙げられる。

【0115】

成分(c)はより具体的には、硫酸水素イオン( $\text{HSO}_4^-$ )または亜硫酸水素イオン( $\text{HSO}_3^-$ )および1価の陽イオン( $\text{M}^+$ )からなる1種類以上の酸性無機塩であることが好適であり、1価の陽イオン( $\text{M}^+$ )として、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンが例示される。特に好適には、ナトリウムイオン、カリウムイオンおよびアンモニウムイオンからなる群から選択される1種類以上の1価の陽イオンが好ましい。また、これらの酸性無機塩は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組合せて使用してもよい。さらに、これらの酸性無機塩は室温(25)で固体であるため、処理後にろ過により容易に除去することができる。また水溶性であるため、製造後の洗浄工程においても水で容易に洗い流すことができる。

30

【0116】

一方、上記の(c)成分の条件を満たさない酢酸塩やリン酸塩等による加水分解処理では、加水分解後の該組成物を十分に低臭化することができない。一方、塩酸等の強酸による加水分解処理や硫酸ジルコニア等の公知の固体酸による加水分解処理では、一定の低臭化は実現できるが、加水分解後の該組成物の炭素-酸素結合やケイ素-酸素結合の切断が生じやすい。

40

【0117】

成分(c)である酸性無機塩としては、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素ルビジウム、硫酸水素セシウム、硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム又は、これらの水和物が具体的に例示される。かかる酸性無機塩50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHは下表に示す通りである。低臭化という技術的効果から、pHが2.0以下の水溶性の酸性無機塩として、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される1種類以上の酸性無機塩の使用がもっとも好適である。

【表 1】

酸性無機塩	pH (50g/L)
硫酸水素ナトリウム	1.5以下
硫酸水素カリウム	2.0以下
硫酸水素アンモニウム	1.5以下
亜硫酸水素ナトリウム	3.5

## 【0118】

本発明の特徴となる酸性無機塩存在下の処理は、例えば、(1)ヒドロシリル化反応により合成された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。

10

## 【0119】

特に、前記した工程〔A〕の後、本発明に係るグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の粗製品を含む反応系中に、少なくとも酸性無機塩と水を添加して、場合により相溶性を改善して処理効率を高める目的で他の親水性溶媒をさらに追加して、更に機械力を用いて攪拌する加水分解処理が好ましい。加水分解処理は任意の温度、処理時間を選択して行うことができ、0~200、より好ましくは50~100の温度条件で、0.1~24時間、より好ましくは0.5~10時間程度の反応時間で行うことが好ましい。酸性無機塩の使用量は、処理装置および処理時間に応じて適宜選択することができるが、グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物に対して100~10,000ppmの範囲が好ましく、500~5,000ppmの範囲がより好ましい。

20

## 【0120】

本発明の製造方法において、臭気の原因物質である低沸分(プロピオンアルデヒド等)を除去するストリッピング工程を含むことが好ましい。また、ストリッピング後に、再び酸性無機塩存在下の処理を行うことでより多くのプロピニルエーテル基含有グリセリン誘導体を加水分解することができ、臭気原因物質であるプロピオンアルデヒド等を除去することができる。このとき、酸性無機塩が残存しているので、新たに酸性無機塩を追加する必要はなく、水に代表される親水性溶媒のみを添加すればよいという利点がある。すなわち、上記の工程〔B〕およびストリッピング工程は、低臭化の程度を高める目的等で2回以上繰り返し行うことができる。

30

## 【0121】

なお、ストリッピング工程によって留去される「低沸物」には、臭気の原因物質であるプロピオンアルデヒドのほか、ヒドロシリル化反応(工程〔A〕)に使用した反応溶媒、低臭化処理工程で使用した水、その他の親水性溶媒などが含まれる。

## 【0122】

ストリッピング工程(低沸物の留去)は、工程〔B〕の前工程として、グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の粗製品に対して実施してもよいし、工程〔B〕の後工程として、グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物に対して実施してもよい。また、工程〔B〕の前工程および後工程としてそれぞれ実施することもできる。好適には、上記の工程〔B〕に次いで、加水分解反応により生成した臭気原因物質であるプロピオンアルデヒドを除去する目的で行うことが好ましい。

40

## 【0123】

除去方法としては、常圧下あるいは減圧下でのストリッピングが好ましく、120以下で行うことが好ましい。効率よくストリッピングするためには、減圧下で行うか、例えば窒素ガスのような不活性ガス注入下で行うことが好ましい。低沸物の留去操作の一例を具体的に示せば、低沸物が含まれているグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物の粗

50

製品を、還流冷却管、窒素挿入口などを備えたフラスコに仕込み、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して昇温し、圧力と温度を一定に保持することにより軽質物を留去させる。ここに減圧条件としては、0.1～10.0kPaとされ、加熱温度としては40～120とされ、処理時間としては10分間～24時間とすることが一般的である。

#### 【0124】

本発明では、前記酸処理工程後に、塩基性物質によってグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を中和処理してもよい。塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア水、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基、アミン、ピリジン、塩基性アミノ酸等の有機塩基等を挙げることができる。塩基性物質の量はグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物を含む反応系を中和する量が好ましいが、必要に応じて、弱酸性又は弱アルカリ性となるよう添加量を加減することもできる。

10

#### 【0125】

##### 〔アルカリ性緩衝剤の添加〕

本発明では、前記酸処理工程後に、特に、得られたグリセリン誘導体変性シリコー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を添加することが好ましい。これにより、低臭化されたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物が、経時での着臭することを、さらに有効に抑制し、実質的に無臭および経時での着臭がないグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物を得ることができる。有用なアルカリ性緩衝剤は、強塩基と弱酸の組み合わせからなるアルカリ性緩衝剤であれば特に制限されるものではないが、リン酸3ナトリウム、リン酸3カリウム、クエン酸3ナトリウム、酢酸ナトリウム等のアルカリ性緩衝剤が例示される。なお、これらのアルカリ性緩衝剤は、グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを主として含む組成物からなる化粧品原料等に添加しても良く、その他の化粧品原料や水を含むグリセリン誘導体変性シリコーン組成物や化粧料の調製段階や配合後の組成物に添加しても良く、経時や処方中での着臭を、さらに有効に抑制できる点で有用である。

20

#### 【0126】

本発明のグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下の処理の前工程または後工程として、水素添加処理を行うこともできる。水素添加反応による無臭化処理は、上記の工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下の処理後に、水素添加反応による処理を行ってもよいし、一方、水素添加反応による処理を行った後に、上記の工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下に処理してもよい。ただし、これらの処理は、製品製造時のコスト増につながる場合がある。

30

#### 【0127】

##### <低臭化されたグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物>

以上の工程〔A〕および工程〔B〕、並びに必要なに応じて実施されるストリッピング工程を有する本発明の製造方法により、本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物が得られる。本発明のグリセリン誘導体変性オルガノポリシロキサン組成物は、経時や配合処方中で親水性シリコーンに特有の臭気を発生することがほとんど無く、皮膚や毛髪用の化粧品、洗浄剤、繊維等各種処理剤を中心に、無香料化が困難であった分野にも、好適に利用することができる。

40

#### 【0128】

具体的には、本発明の製造方法により得られるグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物は、工程〔B〕において特定の酸性無機塩存在下の加水分解による低臭化処理が施されていることにより、この組成物は、アルデヒド臭がなく、また、処方中や経時による着臭も有効に抑制されている。さらに、工程〔B〕においてポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合や側鎖部分の炭素-酸素結合の切断がほとんど起こらず、構造や特性が安定している。これにより、本発明の製造方法により得られるグリセリン誘導体変性ポリシロキサン組成物は、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、化粧品や外用剤全体の0.1～40

50

質量%程度の範囲での使用が好ましい。

【0129】

(カルボニル価測定方法)

更に、本発明は、グリセリン誘導体変性シリコンの臭気の原因の1つと考えられるカルボニル化合物を正確に、また、簡便に定量する方法を提供する。当該方法は、簡便かつ安全な手段により、製品の臭気の程度を定量化することができる。このため、官能試験を行う必要なく、低臭化の程度を、安全に、且つ、客観的に数値化することが可能であり、本発明に係るグリセリン誘導体変性シリコン、又はそれを含む外用剤若しくは化粧料の製品において、当該製品が低臭化されていることを需要者に対して明示することを可能にする点で、有用である。

10

【0130】

当該方法は、より具体的には、カルボニル化合物を含むグリセリン誘導体変性シリコン又は該グリセリン誘導体変性シリコンを含む組成物、及び、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)を少なくとも1種の炭素原子数1~4の一価低級アルコールを含む反応媒体中で反応させて得られる反応溶液の吸光度から当該グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物のカルボニル価を測定する方法である。なお、「カルボニル化合物」には、アルデヒド類やケトン類のようにカルボニル基を有する化合物のほか、アセタールやプロペニルエーテル等、カルボニル基を有していないが、ある条件で分解してカルボニル基を生じるような潜在的なカルボニル化合物も含まれる。

20

【0131】

本発明では、グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物中のカルボニル化合物と2,4-DNPHとを反応させて得られる反応溶液の吸光度から、当該グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物のカルボニル価を求めており、このカルボニル価から、予め測定された検量線を利用して、当該グリセリン誘導体変性シリコン又は当該組成物におけるプロパナル換算のカルボニル総量を測定することができる。

【0132】

「カルボニル価」とは、カルボニル含有量の指標値であって、2,4-DNPHを試料に反応させてなる反応溶液の吸光度(430nm又は460nmの吸光度)を試料1gあたりに換算することにより求められる値をいう。

30

【0133】

カルボニル価の測定は、酸の存在下にカルボニル類と2,4-DNPHとを反応させて生成されたヒドラゾンが、塩基性でキノイドイオンとなって発色する性質を利用するものであり、発色の程度を示す430nm(その近傍に飽和カルボニルに由来の極大波長がある。)又は460nm(その近傍に不飽和カルボニルに由来の極大波長がある。)の吸光度から、カルボニル価が求められる。

【0134】

「カルボニル総量」とは、グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物に対するカルボニル化合物の総量である。カルボニル化合物の濃度(プロピオンアルデヒドの濃度)が既知である標準試料についてのカルボニル価を測定して検量線を得ることにより、種々の試料(グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物)について、カルボニル化合物の濃度(カルボニル総量)を測定することができる。

40

【0135】

本発明の測定方法では、カルボニル化合物と2,4-DNPHとの反応における反応溶媒として、炭素原子数1~4の一価低級アルコールを少なくとも使用するが、水を併用することが好ましい。

【0136】

反応溶媒として、炭素原子数1~4の一価低級アルコールと共に、水を使用することにより、アセタール等のアルデヒド縮合物(潜在的なカルボニル化合物)を含有する試料であっても、そのカルボニル価を高い精度で確実に求めることができ、着臭原因物質であるこれらに由来するカルボニル化合物をも考慮した合目的的なカルボニル総量を定量するこ

50

とが可能となる。この理由としては明らかではないが、反応系に水が存在することにより、アルデヒド縮合物が分解されて2, 4-DNPHとの反応が確実に行われるからであると推測される。炭素原子数1~4の一価低級アルコールと水とからなる反応溶媒における両者の混合割合としては、炭素原子数1~4の一価低級アルコール：水（質量比）が99.9：0.1~50：50が好ましく、99：1~75：25がより好ましい。

**【0137】**

本発明において、「反応溶媒」とは、試料中のカルボニル化合物と、2, 4-DNPHとの反応系に存在する溶媒をいい、(a)試料溶液を調製するために使用した溶媒のほか、(b)添加する酸の溶液を調製するために使用した溶媒、(c)2, 4-DNPHの溶液を調製するために使用した溶媒等により反応溶媒が構成される。

10

**【0138】**

(a)試料溶液を構成するアルコール、(b)酸の溶液を構成するアルコール、(c)2, 4-DNPHの溶液を構成するアルコールが、それぞれ、炭素原子数1~4の一価低級アルコールでなくてもよく、これらを混合してなる反応溶媒中のアルコールが、炭素原子数1~4の一価低級アルコールを含んでいればよい。

**【0139】**

本発明の測定方法では、反応溶液の吸光度を測定する際に当該反応溶液の容量を一定にするために添加する溶媒（以下、「希釈溶媒」ともいう）としてアルコールを使用することが好ましく、炭素原子数1~4の一価低級アルコールを使用することが好ましい。なお、希釈溶媒のすべてがアルコールである必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、希釈溶媒の一部として、水及び/又は有機溶剤（その構造にカルボニル基を有さないものであって、有害性の少ないもの）を使用してもよい。

20

**【0140】**

前記炭素原子数1~4の一価低級アルコールとしては、飽和アルコールが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノールが挙げられる。これらの一価低級アルコールは、グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物の構造や組成に応じて、それら試料を溶解乃至は均一分散できるものを適宜選択することが好ましい。例えば、グリセリン誘導体による変性率が大きく親水性の大きいグリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物の場合には、メタノールやエタノールを選択することが適している。一方、グリセリン誘導体による変性率が小さく親水性のあまり大きくないグリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物の場合には、n-プロパノールやi-プロパノールを選択することが適している場合が多い。更に、長鎖アルキル基等有機的な油性の強い基によって共変性されたグリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物の場合には、n-ブタノールやi-ブタノール、sec-ブタノールを選択することが適している。炭素原子数1~4の一価低級アルコールとして1種類のを単独で使用してもよく2種類以上を混合して使用してもよい。

30

**【0141】**

これらのアルコールは、ベンゼンのような有害性がなく、また、極性・分子量の異なる種々の物質を溶解することができる。従って、反応溶媒及び希釈溶媒として、これらのアルコールを使用することにより、カルボニル価を求めるための各操作を安全かつ容易に行うことができる。

40

**【0142】**

前記炭素原子数1~4の一価低級アルコールとしては、例えば、試薬特級品レベルの純度のものであれば、通常は問題なく使用可能である。しかし、特に精密な分析を必要とする場合には、そこに含まれるアルデヒド・ケトンの総量が3ppm以下、好ましくは2ppm以下、より好ましくは1ppm以下のもの（以下、「超高純度アルコール」ともいう）を使用することが好ましい。アルデヒド・ケトンの総量が3ppm以下である超高純度アルコールを反応溶媒として使用することにより、カルボニル含有量が少ない（例えば、カルボニル価が2未満）試料についても、カルボニル価を有効数字3ケタまで正確に求め

50

ることができる。

【0143】

超高純度アルコールの調製方法（精製方法）としては、精製すべきアルコールに、2，4-DNPH及び酸化作用を有しない酸（例えば塩酸やトリクロロ酢酸）を適量添加し、この系を数時間かけて加熱攪拌した後、常圧又は減圧下にアルコールを蒸留する方法を挙げることができる。なお、これらの精製処理は、反応溶液について吸光度の測定を行う前24時間以内に実施することが好ましい。

【0144】

また、超高純度アルコールとして、アルデヒド・ケトンの総量が3ppm以下となるまで精製された市販の高純度試薬を使用することが好ましい。超高純度アルコールとして使用するのことができる市販の高純度試薬としては、エタノール（99.8%）インフィニティピュア、エタノール（99.8%）精密分析用、エタノール（99.5%）高速液体クロマトグラフ用、エタノール（99.5%）分光分析用、2-プロパノール（99.9%）インフィニティピュア、2-プロパノール（99.9%）精密分析用、2-プロパノール（99.5%）高速液体クロマトグラフ用、2-プロパノール（99.5%）分光分析用、1-プロパノール（99.8%）インフィニティピュア、1-プロパノール（99.5%）高速液体クロマトグラフ用、メタノール（99.8%）インフィニティピュア、メタノール（99.8%）精密分析用、メタノール（99.5%）高速液体クロマトグラフ用、メタノール（99.5%）分光分析用、n-ブチルアルコール高速液体クロマトグラフ用、n-ブチルアルコール分光分析用（以上、和光純薬工業（株）製）等を例示することができる。

10

20

【0145】

なお、上記のような高純度試薬であっても、アルデヒド・ケトンの総量が経時的に増加してアルデヒド・ケトンの総量が3ppmを超えることがある。また、開封後においては比較的短い時間（例えば24時間以内）で当該総量が3ppmを超えてしまう。そこで、特に精密な分析を必要とする場合には、超高純度アルコールとしての必須要件（アルデヒド・ケトンの総量が3ppm以下）を満足させる観点から、当該高純度試薬は、

（a）使用前6月以内に製造されたものであり、かつ、

（b）使用前24時間以内に開封されたものであることが好ましい。

【0146】

本発明の測定方法では、反応溶媒として使用する溶媒が、炭素原子数1～4の一価低級アルコール又は炭素原子数1～4の一価低級アルコールと水との混合溶媒のみからなる必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、反応溶媒の一部として、その構造にカルボニル基を有さないものであって、有害性の少ない有機溶剤を使用してもよい。但し、反応溶媒の一部として、炭素原子数1～4の一価低級アルコール以外の有機溶剤を使用する場合には、当該有機溶剤（一部）と、炭素原子数1～4の一価低級アルコール（残部）とを混合してなる反応溶媒（水を除く全部）に含まれるアルデヒド・ケトンの総量が3ppm以下であることが好ましい。

30

【0147】

本発明の測定方法においては、試料を溶媒に溶解してなる試料溶液に酸及び2，4-DNPHを添加し、この系を加熱処理することによって試料中のカルボニル化合物と2，4-DNPHとを反応させ、冷却後、この系にアルカリを添加し、次いで、希釈溶媒で一定の容量に調整することにより、塩基性の反応溶液（吸光度の測定に供される反応溶液）を調製することができる。ここに、塩基性の反応溶液を調製するための容器としては、容量が10～100mLのメスフラスコを使用することが好ましい。

40

【0148】

（1）試料溶液

試料溶液を調製するために使用する溶媒は、そのまま反応溶媒を構成するものとなるので、かかる溶媒としては、超高純度アルコール、又は、超高純度アルコールと水との混合溶媒が好ましい。吸光度を測定するために使用する試料溶液（試料及び溶媒）の質量とし

50



ては、通常 2 ~ 6 g 程度とされ、好ましくは 5 g 程度とされる。試料溶液中に含める試料の質量としては、吸光度の測定に供される反応溶液の調製量（使用するメスフラスコの容量）、試料中のカルボニル含有量（カルボニル価）によっても異なるが、例えば 50 mL のメスフラスコを使用して反応溶液（吸光度の測定に供される反応溶液）を調製する場合、純分で 5 ~ 250 mg であることが好ましく、更に好ましくは 10 ~ 150 mg とされる。

#### 【0149】

##### (2) 酸

試料溶液に添加される酸としては、希硫酸、塩酸、希硝酸、燐酸等の鉱酸、トリクロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ギ酸、酢酸、スルホン酸、フェノール酸等の有機酸、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$  等のルイス酸等を挙げることができ、これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち、高度に精製されたグリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物におけるカルボニル総量を正確に定量できるという観点から、トリクロロ酢酸、希硫酸（特に濃度 20% 以下のもの）及び塩酸（特に濃度 37% 以下のもの）が好ましい。また、本発明で使用する酸は、できるだけ高純度のもの（試薬特級又はそれ以上の純度のもの）であることが好ましい。

10

#### 【0150】

これらの酸は、試料溶液にそのまま添加してもよいが、正確な計量を行う等の観点から、適宜の溶媒に溶解してなる溶液状態で添加することが好ましい。なお、酸の溶液を調製するために使用する溶媒はそのまま反応溶媒を構成するものとなるので、かかる溶媒としては、炭素原子数 1 ~ 4 の一価低級アルコール、又は、炭素原子数 1 ~ 4 の一価低級アルコールと水との混合溶媒を使用することが好ましい。50 mL のメスフラスコで反応溶液（純分で 5 ~ 250 mg の試料を含む反応溶液）を調製する場合に、酸の添加量は、純分で 0.03 ~ 5.0 g であることが好ましい。

20

#### 【0151】

##### (3) 2, 4 - DNPH

試料溶液に添加される 2, 4 - DNPH としては、等量の水を含有する試薬特級又はそれ以上の純度のものを用いることが好ましい。また、再結晶等の精製操作により更に純度を高くしてもよい。2, 4 - DNPH は、試料溶液にそのまま添加してもよいが、正確な計量を行う等の観点から、適宜の溶媒に溶解してなる溶液状態で添加することが好ましい。なお、2, 4 - DNPH の溶液を調製するために使用する溶媒は、そのまま反応溶媒を構成するものとなるので、かかる溶媒としては、炭素原子数 1 ~ 4 の一価低級アルコール、又は、炭素原子数 1 ~ 4 の一価低級アルコールと水との混合溶媒を使用することが好ましい。50 mL のメスフラスコで反応溶液（純分で 5 ~ 250 mg の試料を含む反応溶液）を調製する場合に、2, 4 - DNPH の添加量は、純分で 0.5 ~ 100 mg であることが好ましい。

30

#### 【0152】

##### (4) 加熱処理

試料、酸及び 2, 4 - DNPH を含有する混合溶液の加熱処理条件としては、30 ~ 120（但し、反応溶媒の沸点よりも低い温度）で 20 ~ 180 分間とされる。処理温度が 30 未満では、試料中のカルボニル化合物と、2, 4 - DNPH との反応に長時間を要し効率的ではない。一方、120 よりも高い温度で加熱すると、生成したヒドラゾンが分解するおそれがある。処理時間が 20 分間未満では、2, 4 - DNPH との反応を完結させることが困難となる。一方、処理時間が 180 分間を超えると、生成したヒドラゾンが分解するおそれがある。

40

#### 【0153】

##### (5) アルカリ

試料中のカルボニル化合物と 2, 4 - DNPH との反応による反応溶液に添加されるアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機強塩基を用いることが好ましい。これらのアルカリは、試料溶液にそのまま添加してもよいが、正確な計量を行う等

50

の観点から、適宜の溶媒に溶解してなる溶液状態で添加することが好ましい。かかる溶媒としては、アルカリを溶解することができ、その構造にカルボニル基を有さないものであって、反応溶媒として使用された溶媒との相溶性があり、有害性の少ないものの中から1種又は2種以上を選択して使用することができ、具体的には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール等の一価の飽和低級アルコール、又は、これらに水及び/又はその他の有機溶剤（その構造にカルボニル基を有さないものであって、有害性の少ないもの）を適量混合してなる混合溶媒を例示することができ、超高純度アルコール、又は、超高純度アルコールと水との混合溶媒を使用することが好ましい。50 mLのメスフラスコで反応溶液（純分で5～250 mgの試料を含む反応溶液）を調製する場合に、アルカリの添加量は、純分で0.05～5.0 gであることが好ましい。

10

## 【0154】

## (6) 希釈溶媒

アルカリが添加された反応溶液は、アルコールを主体とする希釈溶媒で一定の容量（例えば50 mL）に調整される。希釈溶媒を構成するアルコールとしては、超高純度アルコールを使用することが好ましい。

## 【0155】

## (7) 具体的な調製方法

吸光度の測定に供される反応溶液の調製方法の一例を示せば、容量50 mLのメスフラスコに、5～250 mgの試料を、炭素原子数1～4の一価低級アルコールと水との混合溶媒で溶解してなる試料溶液5 gを仕込み、次いで、0.03～5.0 gの酸が炭素原子数1～4の一価低級アルコールに溶解された溶液と、0.5～500 mgの2,4-DNPHが炭素原子数1～4の一価低級アルコールに溶解された溶液とを添加した後、このメスフラスコに栓をして、30～120 で20～180分間かけて加熱処理することにより、試料中のカルボニル化合物と2,4-DNPHを反応させ、これを室温まで冷却した後、このメスフラスコに、0.05～5.0 gのアルカリがアルコールに溶解された溶液を添加し、その後、アルコールからなる希釈溶媒を添加して容量を50 mLに調整する。

20

## 【0156】

本発明の測定方法においては、上記のようにして得られた塩基性の反応溶液について、必要に応じて濾過処理を行った後、430 nm又は460 nmの吸光度を測定する。ここに、試料中に含まれるカルボニル化合物が、主に飽和カルボニル化合物であると推定される場合には、当該反応溶液について430 nmの吸光度を測定し、試料中に含まれるカルボニル化合物が、主に不飽和カルボニル化合物であると推定される場合には、当該反応溶液について460 nmの吸光度を測定する。吸光度の測定において、反応溶液を収容する吸収セルは石英製のものを使用することが好ましい。また、吸収セルにより規定される液層の長さ（厚さ）は1 cmであることが好ましい。

30

## 【0157】

吸光度の測定は、試料中のカルボニル化合物と2,4-DNPHとの反応による反応溶液にアルカリを添加してから10分経過後乃至20分経過前に実施することが好ましい。アルカリを添加してから10分が経過する前に測定される吸光度は安定性に欠けることがあり、また、アルカリを添加してから20分が経過した後は、反応溶液が褪色して吸光度が低下する傾向がある。種々の試料について実施した経験から、アルカリを添加してから15分経過時に吸光度を測定すると、最も再現性のよい値が得られる。

40

## 【0158】

本発明の測定方法においては、上記のようにして測定された吸光度から、試料（グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物）のカルボニル価を求める。そして、このカルボニル価から、予め測定された検量線を利用して、当該試料中におけるカルボニル総量を測定することができる。ここに、検量線は、上記の方法（カルボニル価の測定法）に従って、カルボニル総量（プロピオンアルデヒド濃度）が既知である複数の標準試料についてのカルボニル価を測定することにより得られる。

## 【0159】

50

例えば、下記の工程(1)～(9)により測定される吸光度( $A_1$ )及び吸光度( $A_2$ )を、数式： $CV = (A_1 - A_2) / B$ 〔但し、 $B$ は、試料溶液5.000g中に含まれる試料の質量(g)である〕に代入してカルボニル価(CV)を求める方法によって、カルボニル総量(プロピオンアルデヒドの濃度)が既知である標準試料についてのカルボニル価を測定して検量線を得、この検量線を得るために採用した前記方法と同一の方法により、カルボニル総量が未知である試料(グリセリン誘導体変性シリコン又はそれを含む組成物)についてのカルボニル価を測定し、このカルボニル価及び前記検量線から、当該試料中のカルボニル総量を測定することができる。なお、特に精密な分析を必要とする場合には、下記の工程(1)及び工程(9)で使用する後記溶媒が、超高純度アルコールと水とを含有し、下記の工程(7)で使用する後記溶媒が超高純度アルコールを含有することが好ましい。

10

## 【0160】

## 〔工程〕

(1) 試料を溶媒に溶解して試料溶液を調製する工程

(2) 前記試料溶液5.000gに、4.3%(wt/vol)トリクロロ酢酸のアルコール溶液3mLを添加する工程

(3) 上記の工程(2)により得られた混合溶液に、2,4-DNPHのアルコール溶液〔0.025%(wt/vol)〕5mLを添加する工程

(4) 上記の工程(3)により得られた混合溶液を60℃で30分間加熱して、試料中のカルボニル化合物と2,4-DNPHとを反応させる工程

20

(5) 上記の工程(4)により得られた反応溶液を室温で30～70分間放置する工程

(6) 上記の工程(5)により放置された後の反応溶液に、水酸化カリウムのアルコール溶液〔4.0%(wt/vol)〕10mLを添加する工程

(7) 上記の工程(6)から5～10分経過後、当該反応溶液に溶媒を添加し、総量が50mLの反応溶液を調製し、必要に応じて、この反応溶液を濾過処理する工程

(8) 上記の工程(6)から10～20分経過後、上記の工程(7)で得られた反応溶液について、430nm又は460nmの吸光度( $A_1$ )を測定する工程

(9) 空試験として、前記試料溶液に代えて溶媒5.000gを使用し、上記の工程(2)～(7)と同様の操作を行って得られた溶液について、430nm又は460nmの吸光度( $A_2$ )を測定する工程。

30

## 【0161】

なお、検量線の測定(標準試料についてのカルボニル価の測定)と、未知試料についてのカルボニル価の測定は、いずれを先に行ってもよい。

## 【0162】

以下、各工程について説明する。なお、反応溶液の調製に係る工程(2)～(7)は、通常、50mLのメスフラスコを使用して行われる。

## 【0163】

工程(1)は、炭素原子数1～4の一価低級アルコールを含有する溶媒に試料を溶解して試料溶液を調製する工程である。試料溶液における試料の割合は、当該試料について予測されるカルボニル価に応じて変更される。例えば、カルボニル価が6未満であると予測される試料では2～3重量(質量)% (試料溶液5.000gあたり100～150mg)、カルボニル価が6～15の範囲にあると予測される試料では0.8～2重量(質量)% (試料溶液5.000gあたり40～100mg)、カルボニル価が15～30の範囲にあると予測される試料では0.4～0.8重量(質量)% (試料溶液5.000gあたり20～40mg)、カルボニル価が30～60の範囲にあると予測される試料では0.2～0.4重量(質量)% (試料溶液5.000gあたり10～20mg)、カルボニル価が60を超えると予測される試料では0.2重量(質量)%未満(試料溶液5.000gあたり10mg未満)とすることが好ましい。

40

## 【0164】

また、試料溶液を調製する場合には、試料を段階的に希釈することが好ましい。例えば

50

、2重量(質量)%の試料溶液5.000gを調製する方法として、まず、試料2.00gを、炭素原子数1~4の一価低級アルコール23.00gに溶解させて、8重量(質量)%の溶液25.00gを調製する。次いで、50mLのメスフラスコに、8重量(質量)%の溶液1.250gと、炭素原子数1~4の一価低級アルコール3.750gとを正確に添加して4倍に希釈する方法を挙げることができる。

【0165】

工程(2)は、上記の工程(1)により得られた2重量(質量)%の試料溶液5.00g(試料:0.100g)に、4.3%(wt/vol)のトリクロロ酢酸のアルコール溶液3mLを、ホールピペット等を用いて添加する工程である。このアルコール溶液の溶媒(炭素原子数1~4の一価低級アルコール)は、特に精密な分析を必要とする場合には超高純度アルコールであることが好ましい。この場合、トリクロロ酢酸のアルコール溶液は、超高純度アルコール100mLを収容する瓶を開封し、この瓶に、トリクロロ酢酸4.3gを直接添加し、当該瓶に蓋をした後、振り混ぜることにより、当該瓶内で均一化させることにより調製することが好ましい。また、トリクロロ酢酸のアルコール溶液は、反応溶液についての吸光度の測定前24時間以内に調製することが好ましい。

10

【0166】

工程(3)は、上記の工程(2)により得られた混合溶液に、2,4-DNPHのアルコール溶液〔0.025%(wt/vol)〕5mLを、ホールピペット等を用いて添加する工程である。この2,4-DNPHのアルコール溶液の溶媒(炭素原子数1~4の一価低級アルコール)は、特に精密な分析を必要とする場合には超高純度アルコールであることが好ましい。この場合、2,4-DNPHのアルコール溶液は、超高純度アルコール100mLを収容する瓶を開封し、この瓶に、2,4-DNPH(等量の水を含有する試薬特級品)50mgを直接添加し、当該瓶に蓋をした後、超音波洗浄機に5分間程度かけることにより、当該瓶内で2,4-DNPHを完全に溶解させることにより調製することが好ましい。また、2,4-DNPHのアルコール溶液は、反応溶液についての吸光度の測定前24時間以内に調製することが好ましい。試料中に存在するアセタール等のカルボニル化合物の前駆体をも加水分解させてカルボニル化合物として検出するために更に水を添加することが好ましい。

20

【0167】

工程(4)は、上記の工程(3)により得られた混合溶液を60℃で30分間加熱して、試料中のカルボニル類と、2,4-DNPHとを反応させる工程であり、これにより、ヒドラゾンを含む反応溶液が得られる。

30

【0168】

工程(5)は、工程(4)により得られた反応溶液を室温で30~70分間放置して冷却する工程である。

【0169】

工程(6)は、放置された後の反応溶液に、水酸化カリウムのアルコール溶液〔4.0%(wt/vol)〕10mLを、ホールピペット等を用いて添加して混合する工程である。これにより、反応溶液が塩基性を示し、生成したヒドラゾンがキノイドイオンとなって発色する。この水酸化カリウムのアルコール溶液の溶媒(炭素原子数1~4の一価低級アルコール)は、特に精密な分析を必要とする場合には超高純度アルコールであることが好ましい。この場合、水酸化カリウムのアルコール溶液は、超高純度アルコール100mLを収容する瓶を開封し、この瓶に、水酸化カリウム(ペレット状の試薬特級品)4.0gを直接添加し、当該瓶に蓋をし、ペレットが消失するまで振り混ぜた後、超音波洗浄機に5~10分間程度かけることにより、当該瓶内で水酸化カリウムを完全に溶解させることにより調製することが好ましい。また、水酸化カリウムのアルコール溶液は、反応溶液についての吸光度の測定前24時間以内に調製することが好ましい。

40

【0170】

工程(7)は、上記の工程(6)から5~10分経過後、当該反応溶液に、炭素原子数1~4の一価低級アルコール(好ましくは超高純度アルコール)からなる希釈溶媒を添加

50

し、総量が50 mLの反応溶液(塩基性の反応溶液)を調製する工程である。この反応溶液が、中和塩の析出によって不均一である場合には、更に濾過処理を行って均一な溶液を得ることが出来る。

【0171】

工程(8)は、上記の工程(7)で得られた反応溶液について、430 nm(試料中に含まれるカルボニルが主に飽和カルボニルであると推定される場合)又は(試料中に含まれるカルボニルが主に不飽和カルボニルであると推定される場合)460 nmの吸光度( $A_1$ )を測定する工程である。吸光度の測定は、上記の工程(6)の水酸化カリウムのアルコール溶液の添加時から10分経過後乃至20分経過前に実施することが必要とされ、水酸化カリウムのアルコール溶液の添加時から15分経過時に吸光度を測定することが最も好ましい。

10

【0172】

工程(9)は、空試験として、前記試料溶液に代えて、炭素原子数1~4の一価低級アルコール5.000 gを使用し、上記の工程(2)~(7)と同様の操作(トリクロロ酢酸のアルコール溶液の添加; 2,4-DNP Hのアルコール溶液の添加と水の添加; 得られる混合溶液の加熱及び冷却; 水酸化カリウムのアルコール溶液の添加; 炭素原子数1~4の一価低級アルコールからなる希釈溶媒の添加)を行って得られた溶液について、430 nm又は460 nmの吸光度( $A_2$ )を測定する工程である。

【0173】

上記の工程(1)~(8)により得られる吸光度( $A_1$ )と、上記の工程(9)により得られる吸光度( $A_2$ )を、それぞれ、数式: $CV = (A_1 - A_2) / B$ に代入することにより、カルボニル価(CV)を求めることができる。上記の数式において、Bは、試料溶液5.000 g中に含まれる試料の重量(質量)(g)であり、2重量(質量)%の試料溶液においては、0.1(5.000 × 0.02)となる。

20

【0174】

本発明の製造方法によって得られるグリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含む組成物は、低臭性であり、上記方法により測定されたカルボニル価は、3.0 Abs/g以下に低減されている。逆に、カルボニル価が低減されたグリセリン誘導体変性シリコーンは、化粧品等に配合した場合でも、臭気を感じる事がほとんどなく、官能試験の結果ともよく一致する。更に、本発明の製造方法によって得られる低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含む組成物は、上記方法により測定されたカルボニル価が2.0 Abs/g以下であることがより好ましく、1.0 Abs/g以下であることが更に好ましい。なお、酸処理を行わない場合、グリセリン誘導体変性シリコーン又はそれを含む組成物のカルボニル価は、一般に9.0 Abs/g以上であり、独特の臭気を感じられる。

30

【0175】

本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンは、従来の低臭性ポリエーテル変性シリコーンとは異なり、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)においてグリセリン誘導体変性シリコーンに対し10~1000 ppm、好ましくは50~500 ppmとなる範囲である。

40

【0176】

(外用剤又は化粧品用原料)

本発明の製造方法を用いて得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、臭いが少なく、処方中や経時による着臭も抑制されている。しかも、グリセリン誘導体変性シリコーンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合及び側鎖を構成する炭素-酸素結合がほとんど切断されないという利点がある。したがって、本発明の低臭性グ

50

リセリン誘導体変性シリコーンは人体に使用される外用剤及び化粧料の原料として好適に利用することができる。

【0177】

外用剤及び化粧料用の原料中に占める低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンの割合は、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、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコー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できるためである。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。

10

【0178】

その他、本発明に係る製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、その構造およびグリセリン誘導体変性基以外の官能基の種類に応じて、上記の特許文献20（国際公開特許 WO2011/049247号公報）または特許文献21（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と共通の用途に適用することが可能であり、油性原料の増粘剤またはゲル化剤、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、特に粉体処理剤としての使用および化粧料原料等としての使用が好適である。また、本発明に係る製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、任意の化粧料原料成分との組み合わせ、外用剤、特に化粧料の剤形、種類および処方例においても、特許文献20および特許文献21に開示された共変性オルガノポリシロキサンと同様に使用でき、各種化粧料等に配合することができる。更に、本発明に係る製造方法により得られたグリセリン誘導体変性シリコーンまたはそれを含む組成物は、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）、皮膜形成剤、粘度調整剤、増粘剤として使用することができる。

20

【0179】

（外用剤・化粧料）

本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン、又は、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンからなる外用剤及び化粧料用の原料は、外用剤又は化粧料に好適に配合することができる。これらは、特に有効成分が酸性物質である制汗剤組成物、ピーリング効果の期待される弱酸性の外用剤又は洗浄剤、化粧料等（これらの処方酸性であるため、変性シリコーン由来の異臭発生が特に起こりやすいとされている）において、その低臭性の真価を発揮する。

30

【0180】

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、発毛剤、育毛剤、鎮痛剤、殺菌剤、抗炎症剤、清涼剤、皮膚老化防止剤が例示されるが、これらに限定されない。

40

【0181】

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。化粧料も人体の皮膚、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。外用剤又は化粧料としては、制汗剤、皮膚洗浄剤、皮膚外用剤若しくは皮膚化粧料、又は、毛髪洗浄剤、毛髪外用剤又は毛髪化粧料が好ましい。

【0182】

50

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料は、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含有しており、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料等として、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ーキャップ化粧品等が例示される。

【0183】

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料は、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含有しており、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、揮発性環状シリコー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、パーマントウエーブ剤、ムース剤、染毛剤等として使用できる。

【0184】

その他の本発明に係る化粧料又は外用剤組成物の種類、形態および容器は、出願人が上記の特許文献21（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。

【0185】

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

【0186】

〔（F）粉体又は着色剤〕

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

【0187】

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。

【0188】

10

20

30

40

50

これらの具体例は、出願人らが上記の特許文献 2 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 0 ~ 0 1 5 2 に開示した粉体又は着色剤と共通である。

【 0 1 8 9 】

例示された粉体のうち、シリコンエラストマー粉体について特に説明する。シリコ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ヒ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、前記共変性オルガノポリシロキサンにより表面処理を行うと、シリコ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、シリコンエラストマー粉体と共に前記共変性オルガノポリシロキサンを化粧料に配合する場合は、化粧料全体における当該粉体の分散安定性が改善され、経時的に安定な化粧料を得ることができる。

10

【 0 1 9 0 】

シリコ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。シリコンエラストマー粉体は油分散体の形態であってもよい。本発明の化粧料には、粒子形状を有するシリコ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 ~ 5 0 μ m の範囲に入り、且つ、一次粒子の形状が球状のシリコンエラストマー粉体を好適に配合することができる。シリコンエラストマー粉体を構成するシリコンエラストマーは、J I S K 6 2 5 3 「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 8 0 以下のものが好ましく、6 5 以下のものがより好ましい。

20

【 0 1 9 1 】

かかるシリコンエラストマー粉体のうち、特にシリコンエラストマー球状粉体の具体例は、出願人らが上記の特許文献 2 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 8 に開示したものと共通であり、同段落 0 1 5 0 ~ 0 1 5 2 にも例示の通り、各種撥水化処理を行ったシリコンエラストマー粉体でも良い。

30

【 0 1 9 2 】

〔 ( G ) 油剤 〕

本発明に係る化粧料又は外用剤に用いる油剤は、好適には、( G ) 5 ~ 1 0 0 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。これらは、特にメイクアップ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。前記低臭性グリセリン誘導体変性シリコ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、前記低臭性グリセリン誘導体変性シリコンは、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。

40

【 0 1 9 3 】

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

50



な状態で塗布することができるので、保湿成分の肌上の保湿効果が向上する。したがって、非シリコーン系油剤（炭化水素油、脂肪酸エステル油等）のみを含む化粧品に比して、非シリコーン系油剤と共にシリコーンオイルを含む化粧品は、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。

【0194】

これらの油剤は、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0130～0135、段落0206等を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。

【0195】

本発明の化粧品又は外用剤には、更に（H）水を配合することができ、本発明の化粧品又は外用剤は水中油型エマルジョン又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、本発明の化粧品又は外用剤は優れた乳化安定性及び使用感を示す。含水化粧品およびエマルジョン化粧品の調製については、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0128～0146等を開示したものと共通である。

【0196】

本発明の化粧品又は外用剤には、更に、（I）その他の界面活性剤を配合することができる。これらの界面活性剤は、皮膚や髪洗净成分あるいは油剤の乳化剤として機能する成分であり、化粧品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、シリコーン系のノニオン性界面活性剤を併用することが好ましい。

【0197】

これらの界面活性剤は、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0162, 0163, 0195～0201等を開示したものと共通である。本発明で使用される低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンは分子内に親水性部分と疎水性部分を有するため、分散剤としての機能を有する。このため、シリコー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、前記低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンは、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、糖アルコール変性シリコーンと併用することが好適であり、これらのシリコーン系のノニオン性界面活性剤は、アルキル分岐、直鎖シリコーン分岐、シロキサン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。

【0198】

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、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0159, 0160等を開示したものと共通である。

【0199】

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種以上の無機塩類及び/又は有機酸塩を用いることができる。これらの塩類は、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0161等を開示したものと共通である。

【0200】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、（N）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、シリコーン樹脂、アクリルシリコーンデンドリマーコポリマー、シリコーン生ゴム、ポリアミド変性シリコーン、アルキル変性シリコーンワックス、アルキル変性シリコーンレジンワックスからなる群から選

10

20

30

40

50

扱われる少なくとも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21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0161～0193等に掲載したものと同様である。

【0201】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、（P）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21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）の段落0201等に掲載したものと同様である。

【0202】

本発明の化粧品又は外用剤には、その目的に応じて、（S）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、出願人が上記の特許文献21（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同様であるが、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：登録商標チノソルブS〕等のトリアジン系紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの紫外線防御成分は、汎用されており、入手が容易で、かつ紫外線防御効果が高いため好適に使用することができる。特に、無機系と有機系の紫外線防御成分を併用することが好ましく、UV-Aに対応した紫外線防御成分とUV-Bに対応した紫外線防御成分を併用することが更に好ましい。

【0203】

本発明の化粧品又は外用剤において、前記低臭性グリセリン誘導体変性シリコンを含む化粧品用原料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。

【0204】

本発明の化粧品又は外用剤には、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、出願人が上記の特許文献21（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同様である。

【0205】

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、出願人が上記の特許文献21（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同様である。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、出願人が上記の特許文献21（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同様である。

【産業上の利用可能性】

【0206】

本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコンまたはそれを含む組成物の製造方法は、安価かつ簡便に実施することができ、当該方法により製造された低臭性グリセリン誘導体変性シリコンおよびそれを含んでなる組成物は、臭気が低減されており、外用剤又は

10

20

30

40

50

化粧品用の原料として好適に使用することができ、無臭または不快な臭気のない、外用剤、医薬および化粧料を提供しうる。

【0207】

また、本発明のカルボニル価測定方法は、カルボニル化合物を正確に、また、簡便に定量することができるので、本発明の製造方法により得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含む外用剤又は化粧品原料、外用剤、化粧料の製品の臭気評価に好適に使用することができる。

【実施例】

【0208】

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。また、比較例2、3および実施例2に係るグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物は「ガム状」であり、極めて高粘度であることから、比較例4に示したような水素化処理による低臭化を行うことが困難なグリセリン誘導体変性シリコーンである。

10

【0209】

下記組成式において、Meはメチル(-CH<sub>3</sub>)基を表し、Me<sub>3</sub>SiO基(又は、Me<sub>3</sub>Si基)を「M」、Me<sub>2</sub>SiO基を「D」、MeHSiO基を「D<sup>H</sup>」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<sup>R</sup>」および「D<sup>R</sup>」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。

20

【0210】

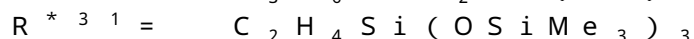
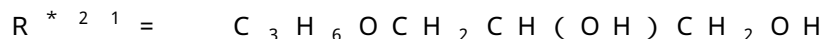
[比較例1]

<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<sub>7.2</sub>D<sup>H</sup><sub>1.2</sub>Mで表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン177.5g、平均組成式CH<sub>2</sub>=CH-Si(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>で表されるビニルトリストリメチルシロキシシラン107.6g、構造式CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OHで表されるグリセリンモノアリアルエーテル14.7g、IPA90gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら40℃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0.130g添加し、80℃で3時間反応を行なった。次いで反応液を2g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<sub>7.2</sub>D<sup>R\*</sup><sub>3.1</sub>D<sup>R\*</sup><sub>2.1</sub>Mで表されるシロキサンデンドロン構造を有するグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物289gを、ほぼ無色の半透明均一な液体として得た。

30

式中、R<sup>\*</sup><sub>2.1</sub>およびR<sup>\*</sup><sub>3.1</sub>は下記を示す。



なお、この組成物は製造後1ヶ月経過後に強いアルデヒド臭の発生が認められた。

【0211】

[比較例2]

<比較用シリコーン化合物RE-2の合成>

40

ステップ1：反応器に平均組成式MD<sub>3.3</sub>D<sup>H</sup><sub>8.0</sub>Mで表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン110.3g、平均組成式CH<sub>2</sub>=CH-Si(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>で表されるビニルトリストリメチルシロキシシラン12.1gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら35℃で白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のIPA溶液(Pt濃度0.4wt%)を0.25g添加した。発熱による温度上昇が収まったところで、ビニルトリストリメチルシロキシシラン(2回目)12.1gを添加して同様に反応させた。発熱による温度上昇が収まったところで、ビニルトリストリメチルシロキシシラン(3回目)12.1gを添加して同様に反応させた。反応液を2g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応率に問題がないことを確認した。

ステップ2：反応液にポリグリセリンモノアリアルエーテル8.0g、天然ビタミンEを0

50

． 0 2 g、I P A を 6 0 g 添加し、上記と同じ白金触媒溶液を 0 . 2 5 g 追加投入した。発熱による温度上昇が収まった後、6 5 ~ 8 0 で 2 時間反応を行ない、同様の方法で反応率に問題ないことを確認した。

ステップ 3 : 約 6 5 の反応液にヘキサデセン ( オレフィン純度 = 9 1 . 7 % ) 1 5 . 1 g を添加した。発熱による温度上昇が収まったところで、ヘキサデセン ( 2 回目 ) 1 5 . 1 g を添加して同様に反応させた。発熱による温度上昇が収まったところで、ヘキサデセン ( 3 回目 ) 1 5 . 2 g 及び白金触媒溶液 0 . 2 5 g を追加投入し、6 5 ~ 8 0 で 3 時間反応を行なった。反応液を 2 g 採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ、反応は完結していた。

ステップ 4 : 希釈剤のカプリリルメチコン ( S S - 3 4 0 8 ) を 2 0 0 g 添加して溶解させた後、減圧下で加熱して I P A 及び低沸分を溜去した。さらに 7 0 で濾過を行い、平均組成式  $M D_{330} D^{R*12}_{45} D^{R*31}_{30} D^{R*22}_5 M$  で表されるシロキサンデンドロン構造と長鎖アルキル基とを有するグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物と、カプリリルメチコンとの 5 0 : 5 0 ( w t 比 ) 混合物 3 8 0 g が得られた。この混合物は、室温では乳白色均一なガム状であった。

式中、 $R^{*12} = - C_{16} H_{33}$

$R^{*31} = C_2 H_4 S i ( O S i M e_3 )_3$

$R^{*22}$  は、 $C_3 H_6 O - X$  , X はテトラグリセリン部分

この混合物は、製造後 1 ヶ月経過後にアルデヒド臭の発生が認められた。

なお、前記のポリグリセリンモノアリルエーテルは、グリセリンモノアリルエーテル 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、グリセリンモノアリルエーテルには 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 2 1 2 】

[ 比較例 3 ]

< 比較用シリコーン化合物 R E - 3 の合成 >

反応器に、比較例 2 で得られた平均組成式  $M D_{330} D^{R*12}_{45} D^{R*31}_{30} D^{R*22}_5 M$  で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンとカプリリルメチコンとの 5 0 : 5 0 ( w t 比 ) 混合液 1 5 0 g、I P A 4 5 g、0 . 1 % リン酸水 1 . 1 g を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 7 5 ~ 8 0 で 1 . 5 時間の酸処理を行った後、減圧下 7 0 で I P A 及び低沸分を溜去し、溜出が止まったところで復圧した ( 酸処理 1 回目 ) 。次いで、I P A 4 5 g と水 1 . 1 g を添加して同様に 1 時間の処理を行った後、I P A 及び低沸分の溜去をしてから復圧した ( 酸処理 2 回目 ) 。更に I P A 4 5 g と水 1 . 1 g を添加して同様に 1 時間の処理を行った ( 酸処理 3 回目 ) 後、アンモニアガスを 4 m l / m i n の流速で 1 2 分間吹き込み中和を行った。減圧下で 7 5 ~ 8 5 に加熱して I P A 及び低沸分を溜去し、平均組成式  $M D_{330} D^{R*12}_{45} D^{R*31}_{30} D^{R*22}_5 M$  で表されるシロキサンデンドロン構造と長鎖アルキル基とを有するグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物と、カプリリルメチコンとの 5 0 : 5 0 ( w t 比 ) 混合物 1 4 7 g が得られた。

式中、 $R^{*12}$ 、 $R^{*31}$ 、 $R^{*22}$  は上記のとおりである。

この混合物は、室温では乳白色均一なガム状であり、製造後 1 ヶ月経過後に若干のアルデヒド臭の発生が感じられた。

【 0 2 1 3 】

[ 比較例 4 ]

< 比較用シリコーン化合物 R E - 4 の合成 >

反応器に平均組成式  $M D_{61} D^H_{15} M$  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  $C H_2 = C H S i M e_2 ( O S i M e_2 )_6 O S i M e_3$  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 ( P t 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 2 1 4 】

また、別の反応器にトリグリセリンモノアリルエーテル 7 . 0 g、1 - ドデセン ( オレフィン純度 = 9 5 . 4 % ) 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 2 1 5 】

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 2 1 6 】

この濾液を別の反応器に仕込み、窒素流通下 1 0 0 , 2 0 T o r r 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 :  $M D_{61} D^{R*11} D^{R*13} D^{R*23} M$  で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンを含む無臭化組成物 1 3 8 g を、ほぼ無色の半透明均一液体として得た。

式中、 $R^{*11} = -C_{12}H_{25}$

$R^{*13} = -C_2H_4SiMe_2(OSiMe_2)_6OSiMe_3$

$R^{*23} = C_3H_6O-X$ , X はトリグリセリン部分。

この組成物は、製造後 1 ヶ月経過後もアルデヒド臭の発生は認められなかった。

【 0 2 1 7 】

[ 実施例 1 ]

< 低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン No . 1 の合成 >

反応器に、比較例 1 で得られた平均組成式  $M D_{72} D^{R*31} D^{R*21} M$  で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物 1 5 0 g、硫酸水素ナトリウム一水和物 0 . 1 5 g を精製水 1 5 g に溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 7 0 ~ 8 0 で 1 . 5 時間の酸処理を行った後、減圧下 7 0 で低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した ( 酸処理 1 回目 ) 。次いで、精製水 1 5 g を添加して同様に 1 時間の処理を行った後、低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した ( 酸処理 2 回目 ) 。再度同じ操作を繰り返し ( 酸処理 3 回目 ) 、平均組成式  $M D_{72} D^{R*31} D^{R*21} M$  で表されるシロキサンデンドロン構造を有する低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物 1 4 6 g を、乳白色の均一液体として得た。

式中、 $R^{*21}$  および  $R^{*31}$  は上記のとおりである。

この組成物は、製造後 1 ヶ月経過後もアルデヒド臭の発生は認められなかった。

【 0 2 1 8 】

[ 実施例 2 ]

< 低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン No . 2 の合成 >

反応器に、比較例 2 で得られた平均組成式  $M D_{330} D^{R*12} D^{R*31} D^{R*22} M$  で表されるグリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物とカブリリルメチコンとの 5 0 : 5 0 ( w t 比 ) 混合液 2 0 0 g、IPA 6 0 g、硫酸水素ナトリウム一水和物 0 . 2 1 g を精製水 2 0 g に溶かした水溶液を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら 7 0 ~ 8 0 で 1 時間の酸処理を行った。その後、減圧下 7 0 で IPA 及び低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した ( 酸処理 1 回目 ) 。次いで、IPA 6 0 g と水 2 0 g を添加して同様に 1 時間の処理を行った後、IPA 及び低沸分を溜去し、系内の水滴が消失したところで復圧した ( 酸処理 2 回目 ) 。再度同じ操作を繰り返し ( 酸処理 3 回目 ) 、平均組成式  $M D_{330} D^{R*12} D^{R*31} D^{R*22} M$  で表され

10

20

30

40

50

るシロキサンデンドロン構造と長鎖アルキル基とを有する低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物と、カプリリルメチコンとの50：50（w t比）混合液194gが得られた。

式中、 $R^{*12}$ 、 $R^{*31}$ 、 $R^{*22}$  は上記のとおりである。

この混合物は、室温では乳白色均一なガム状であり、製造後1ヶ月経過後もアルデヒド臭の発生は認められなかった。

#### 【0219】

##### 〔カルボニル総量の測定〕

以下の手順に従って、実施例1、2及び比較例1～4で得られた変性シリコーン組成物（試料）のカルボニル総量を「カルボニル価（COV）」として測定することにより、当該組成物の臭気原因となるカルボニル類を定量的に評価した。

##### 〔調製例1A〕

試薬特級n-ブタノール（A）を100mL褐色ガラス瓶に秤取し、さらに試薬特級トリクロロ酢酸4.3gを添加し、当該瓶に蓋をした後、振り混ぜて均一化することにより、トリクロロ酢酸のアルコール溶液〔酸濃度として4.3%（w t/v o l）〕を調製した。以下、この溶液を「トリクロロ酢酸溶液（1A）」とする。なお、この調製操作は、吸光度の測定前3時間以内に行った。

#### 【0220】

##### 〔調製例2A〕

試薬特級n-ブタノール（A）を100mL褐色ガラス瓶に秤取し、さらに2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（等量の水を含有する試薬特級品、以下、「2,4-DNPH」と略す）50mgを添加し、当該瓶に蓋をした後、超音波洗浄機に10分間かけることにより、アルコール（A）によって2,4-DNPHを完全に溶解させて、0.025%（w t/v o l）の2,4-DNPHのアルコール溶液を調製した。以下、この溶液を「2,4-DNPH溶液（2A）」とする。なお、この調製操作は、吸光度の測定前3時間以内に行った。

#### 【0221】

##### 〔調製例3B〕

試薬特級エタノール（B）を100mL褐色ガラス瓶に秤取し、さらに、水酸化カリウム（ペレット状試薬特級品）4.0gを直接添加し、当該瓶に蓋をし、時々振り混ぜながら超音波洗浄機に20分間かけることにより、アルコール（B）によって水酸化カリウムを完全に溶解させて、4.0%（w t/v o l）の水酸化カリウムのアルコール溶液を調製した。以下、この溶液を「水酸化カリウム溶液（3B）」とする。なお、この調製操作は、吸光度の測定前3時間以内に行った。

#### 【0222】

##### 〔カルボニル価の測定〕

試料 2.00gと、試薬特級n-ブタノール（A）23.00gとを50mLの蓋付スクリー管に仕込み、これらを混合して、試料濃度 = 8質量%の試料溶液（Sa）25.00gを調製した。

#### 【0223】

得られた試料溶液（Sa）1.250gと、試薬特級n-ブタノール（A）3.750gとを50mLのメスフラスコに仕込み、両者を混合して、試料濃度 = 2質量%の試料溶液（Sb）5.000gを調製した。

#### 【0224】

試料溶液（Sb）5.000gが収容されている当該メスフラスコに、調製例1Aで得られたトリクロロ酢酸溶液（1A）3mLと、調製例2Aで得られた2,4-DNPH溶液（2A）5mLとをホールピペットにより添加した。さらに、精製水1.050gを添加して混合した。これは、試料中に存在し得るアセタール等カルボニル化合物の前駆体をも加水分解させて、カルボニルとして検出するためである。

#### 【0225】

10

20

30

40

50

次いで、当該メスフラスコに栓をし、そのまわりにテフロン（登録商標）シーンを巻いて気密性を確保した後、当該メスフラスコを60の恒温槽に入れて30分間加熱することにより、試料中に含まれるカルボニル類と、2,4-DNPHとを反応させた。次いで、当該メスフラスコを恒温槽から取り出し、室温で30分間放置した。

【0226】

次いで、当該メスフラスコの栓を開けて、調製例3Bで得られた水酸化カリウム溶液（3B）10mLをホールピペットにより添加し、当該メスフラスコを振って混合した。水酸化カリウム溶液（3B）10mLを添加してから8分経過後、希釈溶媒として試薬特級n-ブタノール（A）を添加し、この系を振り混ぜて総量が50mLの反応溶液（塩基性の反応溶液）を調製した。次いで、水酸化カリウム溶液（3B）10mLを添加してから15分経過後、上記の反応溶液を吸収セル（液層の長さ=1cm）に入れ、吸光光度計により、430nmの吸光度（ $A_1$ ）を測定した。

10

【0227】

一方、空試験として、前記試料溶液（Sb）に代えて、試薬特級n-ブタノール（A）5.000gを使用し、上記と同様の操作〔トリクロ酢酸溶液（1A）の添加、2,4-DNPH溶液（2A）の添加、得られた混合溶液の加熱及び冷却、水酸化カリウム溶液（3B）の添加、試薬特級n-ブタノール（A）からなる希釈溶媒の添加〕を行って得られた溶液を吸収セル（液層の長さ=1cm）に入れ、上記と同様にして430nmの吸光度（ $A_2$ ）を測定した。

【0228】

以上のようにして得られた吸光度（ $A_1$ ）及び吸光度（ $A_2$ ）を、数式： $CV = (A_1 - A_2) / 0.1$ に代入することによりカルボニル価（COV）を求めた。但し、実施例2、比較例2、比較例3の試料はカプリリルメチコンを変性シリコンと同量含むため、前記数式により算出した数値を2倍した値をCOVとした。

20

【0229】

以下の表1に、実施例・比較例において得られた各種変性シリコン組成物のカルボニル総量（COV）と、室温1ヶ月保管後に発生したアルデヒド臭の評価結果をまとめた。実施例1、2の（ポリ）グリセリン変性シリコンは、硫酸水素ナトリウム-水和物水溶液による3回の酸処理のみで、水素添加処理を行った比較例4と同等の無臭化を実現することができた。

30

【表 2】

	変性シリコーンの構造	低臭化処理	アルデヒド臭 1M (RT)	COV (Abs/g)
実施例 1	MD <sub>72</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>9</sub> D <sup>R*21</sup> <sub>3</sub> M (グリセリン変性)	NaHSO4 水処理	○ (無し)	0.48
実施例 2	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	NaHSO4 水処理	○ (無し)	2.8
比較例 1	MD <sub>72</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>9</sub> D <sup>R*21</sup> <sub>3</sub> M (グリセリン変性)	なし	×× (強い)	14.8
比較例 2	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	なし	× (有り)	9.3
比較例 3	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	リン酸水 処理	△ (弱い)	8.1
比較例 4	MD <sub>61</sub> D <sup>R*11</sup> <sub>12</sub> D <sup>R*13</sup> <sub>2</sub> D <sup>R*23</sup> <sub>1</sub> M (トリグリセリン変性)	水素添加	○ (無し)	0.92

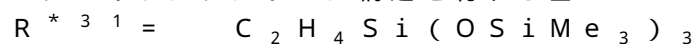
10

20

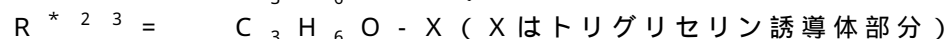
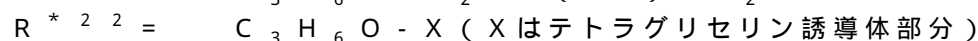
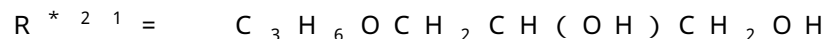
## 【0230】

表中、官能基の構造及びその分類は、以下の通りである。

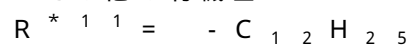
<シロキサンドロン構造を有する基：R<sup>\*31</sup>>



<グリセリン誘導体基：R<sup>\*2</sup>>



<その他の有機基：R<sup>\*1</sup>>



30

## 【0231】

[臭気加速試験]

親水性シリコーン組成物は、水と特定の多価アルコールが含まれる配合処方中で特有の経時着臭を発生し易いことが知られている。そこで、臭いに関わるキーマテリアル(No.1~No.3)を配合した単純処方を下記表2のとおり設計し、これに基づいて作成したサンプルを70℃で1週間という加速条件下で保管した。その後、サンプルを室温に戻して開封し、発生した臭気の強さ・量を嗅覚により官能評価した。

40



【表 3】

No.	原料名	質量 [g]
1	実施例 1、2 又は比較例 1～4 の変性シリコーンを含む組成物	3.0
2	1, 3-ブチレングリコール	3.0
3	精製水	24.0
(4)	(添加剤=アルカリ性緩衝剤 7.5%水溶液)*	(0 or 0.13)
合計		30.0

10

注\*) アルカリ性緩衝剤としては、リン酸 3 Na, リン酸 3 K, クエン酸 3 Na, 酢酸 Na の 4 種類を使用した。

## 【0232】

[加速試験用サンプルの調製]

1. 50 ml のスクリー管に表 2 の原料 No.1～No.3 を仕込み、栓をしてよく振り混ぜた。実施例、比較例で得られた変性シリコーン組成物ごとに、サンプルを作成した。(合計 6 点)

20

2. 別の 50 ml のスクリー管に表 2 の原料 No.1～No.4 を仕込み、栓をしてよく振り混ぜた。ここでは、実施例 1、2 に対して各々 4 種類の緩衝剤溶液を組み合わせたサンプル(合計 8 点)、及び比較例 1 に対してリン酸 3 Na 水溶液を組み合わせたサンプル(1 点)を作成した。

3. 上記のサンプルを 70 の恒温槽中に 1 週間静置した。

## 【0233】

[臭気テスト]

上記のとおり 70 恒温槽中に 1 週間静置したサンプルを取り出して室温に戻し、開封したときの特異臭の程度を、嗅覚により以下の基準に従って評価した。

## 【0234】

30

臭気テストの評価基準:

- : 特異臭は全く感じられない
- : ごく微かに特異臭が感じられる
- : 少し特異臭が認められる
- × : 溶剤臭が明確に認められ、不快である
- ×× : 強い溶剤臭が認められ、極めて不快である

## 【0235】

[臭気テスト結果]

配合処方での臭気加速試験の結果を、変性シリコーン組成物の COV と併せて下記表 3 にまとめた。表中、「低臭化処理」について「実施例 X + (アルカリ性緩衝剤)」と記載した箇所は、実施例 X で得られた試料と、各アルカリ性緩衝剤を添加した加速試験用サンプルを指す。

40

【表4】

試料	変性シリコーンの構造	低臭化処理	臭気テスト [配合処方]	COV (Abs/g)
実施例 1	MD <sub>72</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>9</sub> D <sup>R*21</sup> <sub>3</sub> M (グリセリン変性)	NaHSO <sub>4</sub> 水処理	○	0.48
		実施例 1 + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	◎	
		実施例 1 + K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , クエン酸3Na, 酢Na	◎~○	
実施例 2	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	NaHSO <sub>4</sub> 水処理	○~△	2.8
		実施例 2 + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	◎~○	
		実施例 2 + K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , クエン酸3Na, 酢Na	○	
比較例 1	MD <sub>72</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>9</sub> D <sup>R*21</sup> <sub>3</sub> M (グリセリン変性)	なし	××	14.8
		比較例 1 + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	△~×	
比較例 2	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	なし	×	9.3
比較例 3	MD <sub>330</sub> D <sup>R*12</sup> <sub>45</sub> D <sup>R*31</sup> <sub>30</sub> D <sup>R*22</sup> <sub>5</sub> M (ポリグリセリン変性)	リン酸水処理	×	8.1
比較例 4	MD <sub>61</sub> D <sup>R*11</sup> <sub>12</sub> D <sup>R*13</sup> <sub>2</sub> D <sup>R*23</sup> <sub>1</sub> M (トリグリセリン変性)	水素添加	◎	0.92

10

20

30

## 【0236】

以上の結果より、配合処方での経時着臭の程度とCOVは、概ね良好な対応関係にあることが分かった。更に、本発明の低臭化処理を行った低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンとアルカリ性の緩衝剤とを併用すると、配合処方の着臭が効果的に抑制される事が明らかとなった。

## 【0237】

## [経済性の評価]

以下の表4に、実施例1、2及び比較例1~4の各製品について、製造日数(反応器などの洗浄時間も含めた)、使用した反応器の数、原料費と加工費を反映する費用の指標値(比較例1の合計費用を1とした時の比で表したもの)、および低臭化の効果をとまとめた。ここで、「効果」に関しては前記表3の臭気テストの評価が○のものは5点、◎は4点、◎~○は3点、×は2点、××は1点として表4に記入した。

経済性%については、「効果÷(製造日数+反応器数+費用)」の数式により概算した値W<sub>1</sub>を、変性シリコーンの分子量に応じて、低臭化処理なしの比較例1又は比較例2について同様の数式により得られた数値W<sub>0</sub>によって割り、更に100倍することによって求めた。これにより、製造法毎の費用対効果が分かる。

具体的には、低臭化処理なしの比較例1は、低分子量タイプでありW<sub>0</sub> = 1 ÷ (0.5+1+1) =

40

50

0.40、低臭化処理なしの比較例 2 は、高分子量タイプであり  $W_0 = 2 \div (1.5+1+2) = 0.44$  と計算される。そして、NaHSO4水処理 - 実施例 1 (低分子量タイプ) に関しては、 $W_1 = 4 \div (1+1+1.2) = 1.3$  であるから、 $\text{経済性}\% = 100 \times W_1 \div W_0 = 100 \times 1.3 \div 0.40 = 325\%$  と計算される。また、NaHSO4水処理 - 実施例 2 (高分子量タイプ) に関しては、 $W_1 = 3.5 \div (2+1+2.2) = 0.67$  であるから、 $\text{経済性}\% = 100 \times W_1 \div W_0 = 100 \times 0.67 \div 0.44 = 152\%$  と計算される。

【表 5】

低臭化技術	番号	変性シリコンの構造	製造日数	反応器の数	費用	効果	経済性%
NaHSO4水処理	実施例 1	$MD_{72}D^{R*31}_9D^{R*21}_3M$ (グリセリン変性)	1	1	1.2	4	325
	実施例 2	$MD_{330}D^{R*12}_{45}D^{R*31}_{30}D^{R*22}_5M$ (ポリグリセリン変性)	2	1	2.2	3.5	152
NaHSO4処理+N a3PO4	実施例 1	$MD_{72}D^{R*31}_9D^{R*21}_3M$ (グリセリン変性)	1	1	1.2	5	400
	実施例 2	$MD_{330}D^{R*12}_{45}D^{R*31}_{30}D^{R*22}_5M$ (ポリグリセリン変性)	2	1	2.2	4.5	198
なし	比較例 1	$MD_{72}D^{R*31}_9D^{R*21}_3M$ (グリセリン変性)	0.5	1	1	1	100
	比較例 2	$MD_{330}D^{R*12}_{45}D^{R*31}_{30}D^{R*22}_5M$ (ポリグリセリン変性)	1.5	1	2	2	100
リン酸水処理	比較例 3	$MD_{330}D^{R*12}_{45}D^{R*31}_{30}D^{R*22}_5M$ (ポリグリセリン変性)	2	1	2.2	2	86
水素添加	比較例 4	$MD_{61}D^{R*11}_{12}D^{R*13}_2D^{R*23}_1M$ (トリグリセリン変性)	3	3	5	5	113

10

20

【0238】

表 3、4 に示す通り、実施例 1 で得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコンは、本発明の製造法により、その臭気及びカルボニル価 (COV) とも格段に低減され、費用対効果も極めて優れていることが実証された。具体的に説明すると、低臭化処理なしの比較例 1 の経済性%を100とした場合に、水素添加による無臭化処理を行った場合、非常に高い効果が得られるもののコストも非常に高くなるため、結果的に経済性%は僅か113に留まった。すなわち、このような原料を購入して利用する立場から見ると魅力の少ない材料となった。一方で、本発明のNaHSO4処理を行った実施例1の経済性%は325%、更にこれにNa3PO4を併用した場合には400%にも達し、未処理品から比較して格段の費用対効果の飛躍が認められた。

30

【0239】

また、実施例 2 で得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコンは、高分子量体であり 50%希釈した形態であってもガム様の性状を有するものであるが、こうした通常は低臭化が困難なものであっても、本発明の製造法により十分な低臭化が達成されていることが実証された。費用対効果についても、高分子量体の中で最も優れていた。具体的に説明すると、低臭化処理なしの比較例 2 の経済性%を100とした場合に、リン酸水処理による低臭化処理を試みた場合、かけたコストに対する効果が不十分であり、経済性%は86と元々の基準値にも満たない結果となった。高分子量タイプでの水素添加の事例は示していないが、上記の低分子量タイプ (比較例 4) の経済性%である113を上回ることはあり得ないと考えられる。これに対して、本発明のNaHSO4処理を行った実施例 2 の経済性%は152%、更にこれにNa3PO4を併用した場合には198%に達し、未処理品から比較して格段の費用対効果の向上が認められた。

40

【0240】

更に、実施例 1、2 で得られた低臭性グリセリン誘導体変性シリコンは、変性シリコン組成物自体のみならずこれを含む水系組成物であっても、経時的或いは高温による特異臭の発生が極めて少ないという優れた特長を有しており、化粧料を初めとする外用剤組

50

成物の原料として極めて有用であることが実証された。

【0241】

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

【0242】

[先願に既に開示された処方]

本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンは、様々な外用剤、化粧品に用いることができる。その具体的な処方例としては、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載した実施例等を開示された各種化粧品・外用剤の処方例中のシリコーン化合物No.1～No.16に相当する成分を、上記の本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン（低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンNo.1～No.2）で置き換えたものは、本願発明に係る化粧品・外用剤の処方例として、本願発明の範囲に包含されるものである。また、出願人らが上記の特許文献21（国際公開特許 WO2011/049248号公報）に記載した実施例等を開示されたシリコーン化合物No.1～No.13を、本発明の製造方法により処理して得られる低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを、当該特許文献に開示された各種化粧品・外用剤の実施例、処方例中のシリコーン化合物No.1～No.16に相当する成分と置き換えたものも、本願発明に係る化粧品・外用剤の処方例として、本願発明の範囲に包含されるものである。

【0243】

具体的には、上記特許文献21は、本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコー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を開示されている他、段落0459～0501に、以下の処方例が開示されている。本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物を用いることにより、その処方本来の効果に加えて製剤の経時着臭や香りの経時変化がほとんど無くなるという大きな利点が生まれる。

- [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]
- [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]
- [例16 アイシャドウ]
- [例17 マスカラ]
- [例18 マスカラ]
- [例19 固形パウダーアイシャドウ]
- [例20 プレストパウダー化粧品]
- [例21 パウダーファンデーション]
- [例22 プレストファンデーション]
- [例23 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 ]
- [ 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エマルジョン型皮膚外用剤 ] 10
- [ 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 ]
- [ 例 3 6 W/Oエマルジ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 サントークリーム ]
- [ 例 4 2 ポリオール/O型非水エマルジョン皮膚外用剤 ]
- [ 例 4 3 ポリオール/O型非水エマルジョン皮膚外用剤 ] 20
- 【 0 2 4 4 】
- この他の具体的な処方例としては、出願人らが上記の特許文献 2 0 ( 国際公開特許 W O 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 7 号公報 ) に記載した実施例等に関示された各種化粧品・外用剤の処方例中のシリコーン化合物No.1~No.14に相当する成分を、上記の本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン(低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンP2)で置き換えたものは、本願発明に係る化粧品・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、出願人らが上記の特許文献 2 0 ( 国際公開特許 W O 2 0 1 1 / 0 4 9 2 4 7 号公報 ) に記載した実施例等に関示されたシリコーン化合物No.1~No.12, No.14を、本発明の製造方法により処理して得られる低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを、当該特許文献に関示された各種化粧品・外用剤の実施例、処方例中のシリコーン化合物No.1~No.14に相当する成分と置き換えたものも、本願発明に係る化粧品・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。 30
- 【 0 2 4 5 】
- 具体的には、上記特許文献 2 0 には本発明に係る低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンにより置き換え可能な組成として、リップスティック、ゲル状組成物、乳化化粧品、油中水エマルジョン型透明ソフトゲル制汗剤が実施例等に関示されている他、段落 0 3 7 6 ~ 0 4 0 0 に、以下の処方例が開示されている。本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーンを含む組成物を用いることにより、その処方本来の効果に加えて製剤の経時着臭や香りの経時変化がほとんど無くなるという大きな利点が生まれる。
- [ 例 1 口紅 ] 40
- [ 例 2 リップスティック ]
- [ 例 3 口紅 ]
- [ 例 4 口紅 ]
- [ 例 5 油性固形アイシャドウ ]
- [ 例 6 アイライナー ]
- [ 例 7 ファンデーション ]
- [ 例 8 ファンデーション ]
- [ 例 9 ゲル状化粧品 ]
- [ 例 1 0 クリーム状乳化化粧品 ]
- [ 例 1 1 ペースト状乳化化粧品 ] 50

- [ 例 1 2 エアゾール制汗剤組成物 ]
- [ 例 1 3 ゲル状制汗スティック ]
- [ 例 1 4 油性ジェル型クレンジング剤 ]
- [ 例 1 5 ゲル状制汗剤スティック ]
- [ 例 1 6 ゲル状消臭剤スティック ]
- [ 例 1 7 ゲル状クリーム ]
- [ 例 1 8 ゲル状リップクリーム ]
- [ 例 1 9 マスカラ ]
- [ 例 2 0 ゲル状アフターシェーブクリーム ]
- [ 例 2 1 固形状ファンデーション ] 10
- [ 例 2 2 ゲル状日中用美白クリーム ]
- [ 例 2 3 ポリオール / O 型非水ゲルエマルジョン皮膚外用剤 ]
- [ 例 2 4 ポリオール / O 型非水ゲルエマルジョン皮膚外用剤 ]

## 【 0 2 4 6 】

## [ その他の処方 ]

その他、例えば、本発明の低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン 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処方も設計可能である。なお、下記ポリエーテル変性シリコーンの全量を低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン No. 1 で置換すれば、PEG-FREE 処方も設計可能である。

## 【 0 2 4 7 】 20

## [ 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	2 0 部		
2 . イソヘキサデカン		1 0 部	
3 . イソノナン酸イソトリデシル	3 部		
4 . トリカプリルカプリン酸グリセリル	2 部		
5 . ポリエーテル変性シリコーン ( 注 1 )	1 . 5 部		
6 . 低臭性グリセリン誘導体変性シリコーン No. 1	0 . 5 部		
7 . 有機変性粘土鉱物 ( ベントン 3 8 V )		1 . 5 部	
8 . メトキシケイ皮酸オクチル			5 部
9 . オクチルシラン処理酸化チタン	8 . 5 部		30
1 0 . オクチルシラン処理赤酸化鉄			0 . 4 部
1 1 . オクチルシラン処理黄酸化鉄			1 部
1 2 . オクチルシラン処理黒酸化鉄			0 . 1 部
1 3 . ジメチコン、ジメチコンクロスポリマー ( 注 2 )	2 部		
1 4 . イソドデカン / ( アクリレーツ / メタクリル酸ポリトリメチルシロキシ ) コポリマー ( 注 3 )	1 部		
1 5 . トリメチルシロキシケイ酸			1 部
1 6 . 1 , 3 - ブチレングリコール	5 部		
1 7 . グリセリン	3 部		40
1 8 . 塩化ナトリウム	0 . 5 部		
1 9 . 防腐剤	適量		
2 0 . 精製水	残量		
2 1 . 香料	適量		

注 1 ) 東レ・ダウコーニング社製 ES - 5 3 0 0

注 2 ) Dow Corning 社製 DC 9 0 4 5

注 3 ) 東レ・ダウコーニング社製 FA - 4 0 0 2 I D

## 【 0 2 4 8 】

## ( 製造方法 ) 50

工程 1 : 成分 1、2、5、6、7、8、13、14、15 を攪拌混合する。

工程 2 : 成分 3、4、9 ~ 12 を、3本ロールを用いて混練混合する。

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

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

【0249】

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

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>C 0 8 K</b>	<b>3/30</b>	<b>(2006.01)</b>		C 0 8 K	3/30	
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>		C 0 8 K	5/06	

Fターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB332 AB442 AC022 AC122 AC342 AC352 AC422 AC912  
AD152 AD161 AD162 CC02 CC11 CC12 DD32 EE01 EE06 EE50  
FF01  
4J002 CP031 CP041 DG046 EC047 ED027 FD206 GB00