J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
報 文
27(3) 297 - 303 (1993)

化粧品用無臭性ポリエーテル変性シリコーンの開発[†]

一戸省二, 河本英行

信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所[‡]

Non-Odor Type of Polyether Modified Silicones for Cosmetic^{†1)}

Shoji Ichinohe and Hideyuki Kawamoto

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.^{†2)}

Silicone-Electronics Materials Research Center

We developed polyether modified silicones as a nonionic w/o type emulsifier for dimethyl-polisiloxane. However, the silicone emulsion prepared with the polyether silicone gave an unpleasant odor after a few days, making it difficult to apply to cosmetics. We found that the smell is caused by a very small amount of propionaldehyde and that the mechanism forming the propionaldehyde is as follows.

In the process of producing polyether modified silicone, the terminal allyl group of polyether which is used as a starting material is partially isomerized to iso-propenyl group in the presence of the platinum catalyst. Isopropenyl group does not react with the hydrogen siloxane and remains as an impurity in the polyether modified silicone produced by the main reaction. Then, it is gradually hydrolyzed to produce propionaldehyde and polyethyleneglycol with the passage of time. And the hydrolysis of the isopropenyl group is accelerated by acid.

We developed refined and cosmetically applicable silicones by treating polyether modified silicones containing the iso-propenyl impurities with a dilute hydrochloric acid to give rise to propionaldehyde, followed by elimination of it.

1. 緒 言

最近, メイクアップ, スキンケア, ヘアケア等の用途に新しいシリコーンエマルジョンの手法が応用されてきている。

この方法はシリコーンの W/O エマルジョンを調整する際にポリエーテル変性シリコーンを乳化剤に使用するものである。

シリコーン W/O エマルジョンは以下の優れた特徴がある。

まず第一に, シリコーンエマルジョンは安定であり, また親油基の結晶性が小さい為に凝集しづらい。さらに油相と水相の比重差がシリコーン油は炭化水素油よりも小さい為に乳化粒子のクリーミングが起こりにくい。

第二に, さらっとしており, 油っぽくなく, 良好なエモリエント感がある。

第三に, 耐水性が良く化粧くずれしにくい。

このような状況を踏まえ, 我々は先に W/O 乳化用の乳化剤としてポリエーテル変性シリコーンを種々合成した。

Fig.-1 にはその合成ルートを, また Table-1 には合成したポリエーテル変性シリコーンを示し

^{†1} 第17回 IFSCC 横浜大会 (’92年10月) で口頭発表

^{†2} 〒379-02 群馬県碓氷郡松井田町人見1-10; 1-10, Hitomi, Matuida, Gunma, 379-02 Japan

Fig.-1 Synthetic Route of Polyether Modified Silicones

Table-1 Synthesized Polyether Modified Silicones

Surfactant	Structure	I	m	n	a	HLB
A	(I)	27	3	-	4	4.5
B	(I)	8	1	-	4	4.5
C	(II)	-	-	18	4	5.0
D	(II)	-	-	40	9	4.5
E	(I)	60	3	-	9	4.5

た。なお、Table-1 中の HLB は計算値である。

次に、20部のジメチルポリシロキサン、50部のイオン交換水、2部のLグルタミンソーダ、4部の界面活性剤を使用してシリコーンエマルジョンを調整し、室温、1ヶ月間の安定性をチェックした。Table-2にあるように、界面活性剤Eにより調整されたシリコーンエマルジョンが最も安定であることがたかった。界面活性剤Eを使用した処方例を Table-3¹⁾、Table-4²⁾ に示した。

その際、使用した界面活性剤Eそれ自体に関し、我々はシリコーンを含まない通常のポリエーテルの脱臭方法を適用し脱臭を行ったが、この界面活性剤Eで乳化したシリコーンエマルジョンは数日後に悪臭を発した。

本研究の目的は経時により悪臭を発しないポリ

Table-2 Emulsifying ability towards silicone oils

Surfactant	Decamethylpentacyclosiloxane	Dimethylpolysiloxane (6cs)
Sorbitan-mono isostearate	poor	poor
A	excellent	good
B	poor	poor
C	poor	poor
D	excellent	good
E	excellent	excellent

Table-3 Application to hand-cream

Decamethylpentacyclosiloxane	10.0%
Dimethylpolysiloxane (6cs)	5.0
Paraffin oil (120cs)	5.0
Surfactant E	5.0
Perfume	0.2
Ion exchanged water	65.6
Sodium L-glutamate	4.0
1,3-Butylene glycol	5.0
Preservative	0.2

エーテル変性シリコーンの精製法を開発することであり、また悪臭発生のメカニズムについて明らかにすることである。

Table-4 Application to foundation

Ion exchanged water	50.7%
Distearyldimethylammonium chloride	0.1
Sodium L-glutamate	2.0
Surfactant E	4.0
Decamethylpentacyclosiloxane	12.0
Paraffin oil (120cs)	5.0
Sericite	5.4
Kaolin	4.0
Titanium oxide	9.3
Ferric oxide yellow	0.8
Ferric oxide red	0.4
Ferric oxide black	0.2

2. 実 験

2.1 悪臭物質の同定

2.1.1 ガスクロマトグラフィーによる同定

界面活性剤E由来の悪臭物質は水系で発生することから、分析サンプルを **Fig.-2** のように調整した。

<method>

Surfactant E	1.0g
Ion exchange water	1.0g
↓	weighed out in a vial
↓	sealed by a rubber septum
↓	shaking
↓	aging at 50°C for 24hrs
↓	separating water layer
injection	

Fig.-2 Preparation of Analysis Sample

2.1.2 においの程度と悪臭原因物質量の相関性

2.1.1で調整したサンプルの官能試験を行ない、悪臭原因物質との相関性をチェックした。

2.2 pH による悪臭物質発生量の増減

悪臭物質発生量が pH により増減するのではないかと考え、**Fig.-2** のイオン交換水を稀塩酸水ならびに稀苛性ソーダ水に替えたサンプルを調整

し、ガスクロマトグラフィーによる分析を行った。

2.3 悪臭物質発生メカニズムの解明

悪臭物質発生メカニズムを解明する目的で、界面活性剤E中の水溶性物質の分析を行った。

シラン処理セライトカラムを用い、本体の活性剤をカラムに吸着させ、高極性成分を n-ブタノール飽和水で溶出させる。

本体の活性剤は最後にエタノールによって溶出させる。

<ガスクロ条件>カラム：ウルトラ 2 25m×0.2mm×0.33μm

カラム温度：200°C→300°C, 10°C/分

検出器：FID

3. 結 果

3.1 ガスクロマトグラフィーによる同定結果

Fig.-3 にガスクロのチャートを示す。

Fig.-3 のピークのガスマス分析により、悪臭原因物質はプロピオンアルデヒドと同定された。

Fig.-3 Gas chromatogram of separated water layer

3.2 においとプロピオンアルデヒドの 相 関 結 果

Fig.-4 にあるように、においの程度とプロピオンアルデヒド量とはよい相関があることが分った。

Fig.-4 Odor vs Quantity of Propionaldehyde

3.3 処理 pH とプロピオンアルデヒド発生量の関係

我々は、プロピオンアルデヒドを与える前駆体は **Table-5** にあるような SiOC の形でシロキサン鎖にグラフトしており、グラフトしたイソプロ

Table-5 The quantity of propionaldehyde generated by varying pH

Aqueous solution	pH	Propionaldehyde
10^{-3} N, hydrochloric acid	2.30	133ppm
10^{-3} N, hydrochloric acid	3.08	95
10^{-4} N, hydrochloric acid	3.88	24
10^{-5} N, hydrochloric acid	4.96	16
Ion exchanged water	5.96	13
10^{-6} N, sodium hydroxide	6.62	15
10^{-4} N, sodium hydroxide	9.29	13
10^{-3} N, sodium hydroxide	10.40	1

Fig.-5 Gas chromatogram of the water soluble products from hydrochloric acid treated Surfactant E (propionaldehyde N. D.)

ベニルグループが加水分解してプロピオンアルデヒドを生成すると推定していた。

そこで、水溶液の pH を変化させて 50°C、24 時間後のプロピオンアルデヒドの発生量試験を行なった。

Table-5 にあるようにプロピオンアルデヒドの発生は酸により加速され、加水分解速度は pH を低くすることにより増大することが明らかになった。

3.4 無臭性ポリエーテル変性シリコーンの精製処方

稀塩酸水処理による知見から、合成したポリエーテル変性シリコーンを 0.01N の稀塩酸水で処理し、意図的にプロピオンアルデヒドを発生させ、引き続きこれをストリップすれば、ポリエーテル

変性シリコーンは経時により悪臭を発生することがないことを我々は見出した³⁾。

3.5 プロピオンアルデヒド発生メカニズムの解明

Fig.-5 は、塩酸水処理した界面活性剤 E をブタノール飽和水で処理し、界面活性剤 E 中の水溶性成分を取り出し、ガスクロを測定したものである。

Fig-5 にあるように、水溶性成分はポリエチレングリコールであった。

Fig.-6 は塩酸水未処理の界面活性剤 E に対し同様な処理を行ない水溶性成分を分析したものである。

Fig.-6 にあるように、水溶性成分はポリオキシエチレンアリルエーテルとポリオキシエチレン

Fig.-6 Gas chromatogram of the water soluble products from untreated Surfactant E (Propionaldehyde 421ppm)

イソプロピニルエーテルであった。

4. 考 察

我々は以上の結果より、プロピオンアルデヒド生成メカニズムの推定を行なった。Table-5によると水酸化ナトリウム水溶液では界面活性剤Eは変質せず、プロピオンアルデヒドも発生しない。この結果はイソプロペニロキシシリコンの加水分解により変質が起こるのではないことを示唆している。

Fig.-7 には 1973 年に報告されたイソプロペニルエーテルの加水分解プロセスを示す⁴⁾。

このプロセスは、酸により加速されるので、ポ

リエーテル変性シリコンの加水分解プロセスと

Fig.-7 Hydrolysis Process of iso-Propenyl-Ether

よく一致している。

また我々は、ポリオキシエチレンアリルエーテルの分解挙動を調べる目的で Fig.-8 の実験を行った。Fig.-8 により、ポリオキシエチレンアリル

Fig.-8 Gas chromatograms of the degraded solution of polyoxyethylene-allyl-ether
polyoxyethylene-allyl-ether 5g
Ion exchanged water 95g heating at 70°C
IPA solution of chloroplatinic acid (0.1M) 0.5g

Fig.-9 Generation Mechanism of Propionaldehyde

エーテルは塩化白金酸の存在下、加水分解されプロピオンアルデヒドと両末端水酸基のポリエーテルに分解することが確認された。

以上の文献ならびに実験結果から、プロピオンアルデヒドの発生機構は **Fig.-9** の如く推定された。

ポリエーテル変性シリコーンを製造する過程において、ポリエーテルの末端アリル基は白金触媒下、一部異性化してイソプロペニル基になる。イソプロペニル基はヒドロジェンシロキサンと反応せず、製造されたポリエーテル変性シリコーン

中に不純物として残存する。残存したイソプロペニル基は経時により次第に加水分解されて、プロピオンアルデヒドとポリエチレングリコールを生成する。

以上がプロピオンアルデヒドの発生機構と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 特開, No. 293, 903, 昭和61年12月24日
- 2) 特開, No. 293, 904, 昭和61年12月24日
- 3) S. Ichinohe, U. S. Pat. No. 5,118,764 (1992)
- 4) E. J. Corey, J. Org. Chem., **38**, 3224 (1973)
(1993年2月2日受理)