J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
報 文
27(3) 484 - 487 (1993)

シリコーン用界面活性剤としての
ポリオキシエチレン変性ポリジメチルシロキサン^{†1}

原島朝雄, 三上隆三, 原田信昭, 近藤秀俊, 佐々木淳, 濱地 禎

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社^{†2}

**Polyoxyethylenemodified Polydimethylsiloxane as
Emulsifier for Silicone**

Asao Harashima, Ryuzo Mikami, Nobuaki Harada,
Hidetoshi Kondo, Atushi Sasaki and Tadashi Hamachi

Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.^{†2}

Emulsifying ability of Poxoxyethylenemodified-polydimethylsiloxane (POES) in Silicone-Water system was investigated.

9 kinds of POES were synthesized by addition reaction of SiH and $\text{CH}_2=\text{CH}$ -in the presence of Platinum catalyst. These were divided into 3 type by molecule structure, Poxoxyethylene (A)-Polydimethylsiloxane(B) linear block copolymer, A-B-A linear block copolymer and branched copolymer with side chain of A. Emulsifying ability of these POES was evaluated by observing the physical appearance of the mixture of each Silicone and Water with 4% of POES.

Some of A-B and A-B-A linear copolymer showed higher emulsifying ability than branched copolymer. These copolymers are considered as promising emulsifier for silicone.

1. 緒 言

ポリジメチルシロキサン (PDMS) はスキンケア製品に感触的に好ましい肌触りを付与することを目的に広く使用されてきた。しかし、最近では肌に良好な感触を与えるとともに効果、効能を訴求することが求められている。スキンケア製品の性能として紫外線からの保護は益々重要となりつつあり、さらにまた、持続性のある保湿効果も求められている。すなわち、この達成のためには水

によって落とされにくい撥水被膜を肌上に形成させることである。

PDMS はスキンケア製品における撥水性原料として有効に作用する。これらの撥水性能を付与するためには、これまで感触向上を目的に使用されてきた以上の配合量を必要とされる。しかし、PDMS は水や有機系原料に対して相溶性がなく、有機系乳化剤では乳化が困難であった。

ポリエーテル変性シリコーンはシリコーン界面活性剤として知られている、しかし、それは水溶性のものであり乳化剤としての性能は示さなかった。本検討では、POES の構造を変化させることにより水/シリコーン系における POES の乳化能力を検討した。

^{†1} 第17回 IFSCC 横浜大会 ('92年10月) でポスター発表

^{†2} 〒103 中央区日本橋室町 2-3-16; 2-3-16 Nihonbashi-Muromati, Cuho-ku, 103 Japan

Fig.-1 Synthesis of Polyoxyethylene modified polydimethylsiloxane by hydrosilylation of allyl polyoxyethylene

Table-1 Designed Structure of Polyoxyethylene modified polydimethylsiloxane and its calculated HLB

Type	Structure	n	Cal. HLB
Branched Type	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{SiO}(\text{SiO})_{3m}(\text{SiO})_3\text{SiCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	8	3.5
		16	5.9
	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array}$	32	9.0
ABA Type	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{SiO}(\text{SiO})_{2m}\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	8	3.5
		16	5.8
		32	8.9
AB Type	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{SiO}(\text{SiO})_m\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	8	3.4
		16	5.8
		32	8.9

2. 実験方法

Fig.-1 で示すように白金触媒存在下で $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を有するポリオキシエチレンと SiH を有するポリジメチルシロキサンを反応させることにより POES を合成した。

Table-1 は、この反応によって得られた 9 種の POES を示しており、これらは 3 つの基本構造タイプ、すれなわち分岐型共重合体、ABA 型共重合体、AB 型共重合体に分けることができ、それぞれのタイプにおける 3 種は計算 HLB が約 3.5, 5.9, 8.9 を有するものである。

POES の乳化能力は **Table-2** に示すようにシリコーン 23%, 水 73%, POES 4 % からなる処方 で評価した。本検討のシリコーンとしては、幅広く使用されているオクタメチルテトラシロキサン (D4), ポリジメチルシロキサン 10cSt (PDMS/10), ポリジメチルシロキサン (PDMS/100) を使

Table-2 Formulation for emulsifying ability of POES

Ingredients	Wt, %
Silicone	23
Water	73
POES	4

用した。

Fig.-2 に示すようなアンカー型ミキサーで予めシリコーンと水の混合しておき、これに POES を添加・攪拌することでエマルジョン化を行ない、さらに 300rpm で 5 分間攪拌を続けた。

このエマルジョンが W/O 型であるか O/W であるかは電気テスターのプローブを攪拌直後、および 3 日後のエマルジョン中に浸し判定した。POES の乳化能力は乳化相の体積分率を測定 (**Fig.-3** 参照) することにより判定した。

Fig.-2 Anchor type of mixer

Fig.-3 Emulsified Volume for measurement of POES's emulsifying ability

3. 結 果

D4／水系 (Table-3 参照) においては, HLB 8.9 を有する ABA 型 POES は安定な O/W 型エマルジョン形成した。

Table-3 Emulsifying Ability of POES with 3 level of Cal. HLB by Structure type in D4-water system.

Type of POES	Cal. HLB	Em. Type	Emulsified. Vol. %
Branched Type	3.5	W/O	42.5
	5.9	W/O	50.6
	9.0	O/W	42.7
ABA Type	3.5	W/O	52.0
	5.8	W/O	56.0
	8.9	O/W	100.0
AB type	3.4	W/O	100.0
	5.8	W/O	35.2
	8.9	O/W	44.0

また HLB 3.4 を有する AB 型 POES は安定な W/O 型エマルジョンを形成した。しかし, 分岐型 POES はどれも良好な乳化能力を示さなかった。

PDMS/10／水系における乳化能力の結果は, D4／水系における結果と同様であった (Table-4 参照)。

Table-4 Emulsifying Ability of POES with 3 level of Cal. HLB by Structure type in PDMS/10-water system.

Type of POES	Cal. HLB	Em. Type	Emulsified. Vol. %
Branched Type	3.5	W/O	95.8
	5.9	W/O	44.2
	9.0	O/W	60.2
ABA Type	3.5	W/O	20.9
	5.8	W/O	50.5
	8.9	O/W	100.0
AB type	3.4	W/O	100.0
	5.8	W/O	24.2
	8.9	O/W	64.0

すなわち HLB 8.9 の ABA 型 POES は O/W 型の, また HLB 3.4 AB 型は W/O の安定なエマルジョンを形成した。

PDMS/100／水系 (Table-5 参照) において

Table-5 Emulsifying Ability of POES with 3 level of Cal. HLB by Structure type in PDMS/100-water system.

Type of POES	Cal. HLB	Em. Type	Emulsified. Vol. %
Branched Type	3.5	W/O	61.8
	5.9	W/O	56.5
	9.0	O/W	36.0
ABA Type	3.5	W/O	42.7
	5.8	W/O	56.5
	8.9	O/W	65.1
AB type	3.4	W/O	100.0
	5.8	W/O	14.7
	8.9	O/W	100.0

は、AB 型 POES のみが良好な乳化能力を示し、HLB 3.4 は W/O 型の、また HLB 8.9 は O/W

型の安定なエマルジョンを形成した。

4. 考 察

HLB 3.4 の AB 型 POES は、シリコーン／水系における W/O エマルジョン用乳化剤とすぐれた能力を有している。低粘度シリコーン系における O/W エマルジョン用乳化剤としては HLB 8.9 を有する ABA 型 POES が優れており、また中粘度シリコーン系に関しては HLB 8.9 を有する AB 型が優れていた。

分岐型 POES の乳化能力は直鎖型のそれより劣っていた。分岐型のジメチルシロキサン部分のシリコーン相に対する分散性もしくは相溶性が、分岐しているポリオキシエチレン鎖による立体障害のために、直鎖型のそれよりも劣っているためと考えられる。

(1993年1月26日受理)