

明 細 書

発明の名称：オルガノポリシロキサン

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を有するオルガノポリシロキサンに関する。

背景技術

[0002] オルガノポリシロキサンは優れた多くの特徴を有していることから、様々な形態のオルガノポリシロキサンが、感触向上剤や皮膜形成性樹脂として多用されている。例えば、特許文献1には、一定の伸長率の範囲で破断又は塑性変形を生じない、高い弾性率を有するポリ（N-アシルアルキレンイミン）変性オルガノポリシロキサンが開示されている。このオルガノポリシロキサンは、従来の皮膜形成樹脂に比べ、例えば毛髪のセット能力及びその保持性に優れていることが記載されている。

先行技術文献

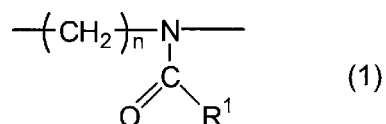
特許文献

[0003] 特許文献1：特開平07-133352号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(1)；

[化1]



（式中、R¹は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を示し、nは2又は3を示す。）

で表される繰り返し単位からなるポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、ポリ（N-アシルアル

キレンイミン) セグメントの数平均分子量が1,600~3,500であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント (a) と、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント (b) との質量比 (a/b) (以下、単に「質量比 (a/b)」ともいう) が42/58~58/42であり、隣接するポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が1,600~3,500であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が7,000~100,000である、オルガノポリシロキサンを提供するものである。

発明を実施するための形態

[0005] 特許文献1のオルガノポリシロキサンは、例えば毛髪のセット剤に応用した場合、弾性率が高いためセット能力には優れているものの、破断又は塑性変形を生じずに変形可能な変形量が大きくないため、外的要因(手指を髪に通す、風、振動等)による髪の大きな変形によって毛髪上に形成された被膜が破断又は変形してしまうなど、ヘアスタイルの長時間維持の面で、性能は十分とは言えない。

[0006] そこで、本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討したところ、特定の構造を有するオルガノポリシロキサンであれば、高い弾性率を有しつつ、且つ破断又は塑性変形を生じずに変形可能な変形量が大きく、弾性体として優れた性質を有することを見出した。

[0007] 本発明によれば、高い弾性率を有しつつ、且つ破断又は塑性変形を生じずに変形可能な変形量(以下「変形可能量」とも言う)が大きい、オルガノポリシロキサンを提供することができる。

[0008] [オルガノポリシロキサン]

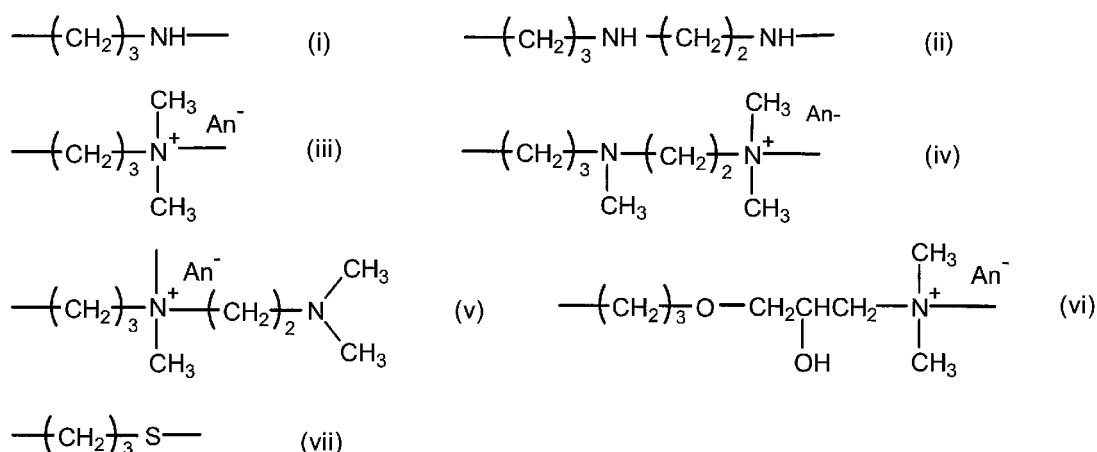
本発明のオルガノポリシロキサンは、前記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメントが、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して結合したポリマーである。

[0009] ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメントは、上記オルガノポリシロ

キサンセグメントを構成する任意のケイ素原子に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して少なくとも2つ結合している。さらに、上記オルガノポリシロキサンセグメントの両末端を除く1以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることが好ましく、両末端を除く2以上のケイ素原子に上記アルキレン基を介して結合していることがより好ましい。即ち、本発明のオルガノポリシロキサンは、側鎖として、少なくとも2つ以上の前記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントを有する、グラフトポリマーである。

[0010] ヘテロ原子を含むアルキレン基は、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの連結基として機能する。かかるアルキレン基としては、例えば、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を1～3個含む炭素数2～20のアルキレン基が例示され、中でも下記式(i)～(vii)のいずれかで表される基が好ましく、下記式(i)又は(ii)で表される基がより好ましく、特に下記式(i)で表される基が好ましい。なお、式中、An⁻は4級アンモニウム塩の対イオンを示し、例えば、エチル硫酸イオン、メチル硫酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオンが例示される。

[化2]



[0011] ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントを構成するN-アシルアルキレンイミン単位において、一般式(1)中、R¹における炭素数1～3のアルキル

基としては、例えば、炭素数 1～3 の直鎖状のアルキル基、又は炭素数 3 の分岐状又のアルキル基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

[0012] 一般式 (1) において *n* は 2 又は 3 の数を示し、本発明のオルガノポリシロキサン製造時の原料入手の観点から、2 であることが好ましい。

[0013] 質量比 (*a* / *b*) は、42/58～58/42 の範囲であれば、本発明のオルガノポリシロキサンは、高い弾性率と大きな変形可能量の両立が可能である。この観点から質量比 (*a* / *b*) は 45/55～55/45 であることが好ましく、更に好ましくは 47/53～53/47 である。

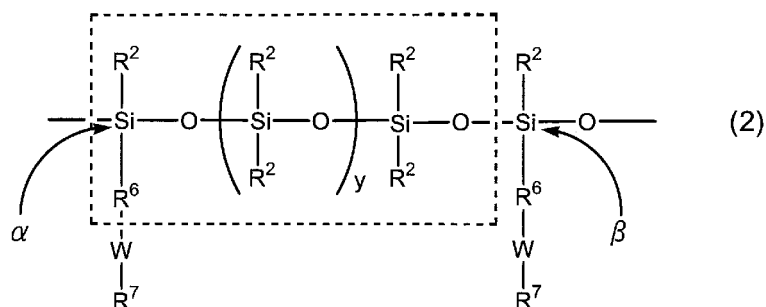
なお、本明細書において、質量比 (*a* / *b*) は、本発明のオルガノポリシロキサンを重クロロホルム中に 5 質量%溶解させ、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分析により、オルガノポリシロキサンセグメント中のアルキル基又はフェニル基と、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント中のメチレン基の積分比より求めた値をいう。質量比 (*a* / *b*) が上記範囲であれば、本発明のオルガノポリシロキサンは、水等の極性溶媒への溶解性と溶解後の取り扱いやすさにも優れる。

[0014] 本発明のオルガノポリシロキサンにおいて、隣接するポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量 (以下、単に「MW_g」ともいう) が 1,600～3,500 の範囲であれば、大きい変形可能量を示すことができる。この観点から、MW_g はより好ましくは 1,800～3,200、更に好ましくは 2,000～3,000 である。

[0015] 本明細書において、「隣接するポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメント」とは、下記式 (2) に示すように、ポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメントのオルガノポリシロキサンセグメントに対する結合点 (結合点 α) から、これに隣接するポリ (N-アシルアルキレンイミン) セグメントの結合点 (結合点 β) までの 2 点間において破線で囲まれた部分であって、1 つの R²S i O 単位と、1 つの R⁶と、*y* + 1 個の (R²)₂S i O 単位とから構成されるセグメントをいう。また、「ポ

リ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント」とは、上記 R^6 に結合する $-W-R^7$ をいう。

[化3]



[0016] 上記一般式(2)中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 はヘテロ原子を含むアルキレン基を示し、 $-W-R^7$ はポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントを示し、 R^7 は重合開始剤の残基を示し、 y は正の数を示す。

[0017] MW_g は、上記一般式(2)において破線で囲まれた部分の分子量であるが、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメント1モル当たりのオルガノポリシロキサンセグメントの質量（g/mol）と解することができる。なお、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの官能基がポリ（N-アシルアルキレンイミン）で100%置換されると、変性オルガノポリシロキサンの官能基当量（g/mol）と一致する。

[0018] ポリ（N-アシルアルキレンイミン）セグメントの分子量は、N-アシルアルキレンイミン単位の分子量と重合度から算出するか、又はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、単に「GPC」ともいう）測定法により測定することができる。なお、本発明においては、実施例に記載の測定条件で行なったGPC測定により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（以下、単に「 MN_{ox} 」とも言う）をいうものとする。 MN_{ox} が1,600～3,500の範囲であれば、大きい変形可能量を示すオルガノポリシロキサンが得られる。この観点から、上記 MN_{ox} は好ましくは1,800～3,200、より好ましくは2,000～3,000であり、特に好ましくは2,000～2,500である。

[0019] また、上記MWgは、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの含有率（質量％）（以下、単に「Csi」ともいう）を用いて、下記式（I）により求めることができる。

$$MWg = Csi \times MNox / (100 - Csi) \quad (I)$$

[0020] 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量（以下単に「MWsi」とも言う）は7,000～100,000であり、水等の極性溶媒への溶解性と溶解後の取り扱いやすさの観点から、好ましくは10,000～80,000、より好ましくは20,000～60,000、更に好ましくは20,000～50,000、特に好ましくは20,000～40,000である。また、本発明のオルガノポリシロキサンは、水などの極性溶媒に溶解することにより、種々の製品に容易に配合することができる。主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントは、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンと共通の骨格を有するため、MWsiは原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量と略同一である。なお、原料化合物である変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算したものである。

[0021] 本発明のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量（以下、単に「MWt」ともいう）は、水等の極性溶媒への溶解性と溶解後の取り扱いやすさの観点から、好ましくは20,000～100,000、より好ましくは30,000～80,000、更に好ましくは40,000～80,000である。MWtは、実施例に記載の測定条件によるGPCで測定し、ポリスチレン換算した値である。

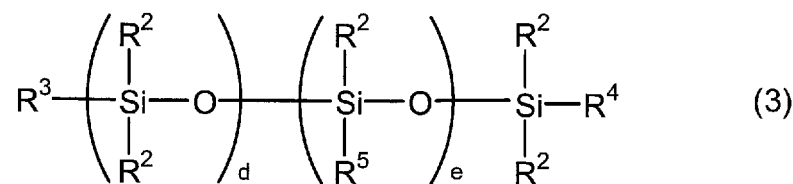
[0022] 本発明のオルガノポリシロキサンは、高い弾性率と大きな変形可能量に加え、50～220℃といった温度領域に加熱すると、著しく塑性性が向上して柔らかくなり、加熱をやめて室温に戻る過程で直ぐに弾力性を取り戻すという特徴的な熱可塑性を有する。

[0023] [オルガノポリシロキサンの製造方法]

次に、本発明のオルガノポリシロキサンの製造方法について説明する。

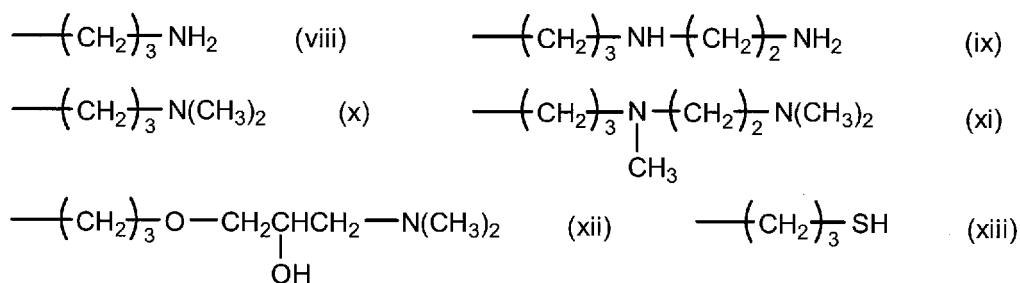
本発明のオルガノポリシロキサンは、例えば、下記一般式(3)

[化4]



〔式中、 R^2 は前記と同義であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ R^2 と同一の基を示すか、又は下記式 (viii) ~ (xiii)〕

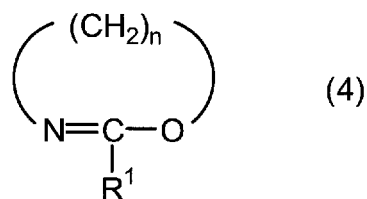
[化5]



のいずれかで表される1価の基を示し、 R^5 は上記式 (viii) ~ (xiii) で表される1価の基を示し、 d は91.5~1255.0の数を示し、 e は2.0~62.5の数を示す。〕

で表される変性オルガノポリシロキサンと、下記一般式(4)

[化6]



〔式中、 R^1 及び n は前記と同義である。〕

で表される環状イミノエーテルを開環重合して得られる末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)とを反応させることにより製造される。

[0024] 一般式(4)で表される環状イミノエーテル(以下、単に「環状イミノエーテル(4)」ともいう)の開環重合には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、求電子反応性の強い化合物、例えば、ベンゼンスルホン酸

アルキルエステル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルエステル、トリフルオロ酢酸アルキルエステル、硫酸ジアルキルエステル等の強酸のアルキルエステルを使用することができ、中でも硫酸ジアルキルが好適に使用される。

- [0025] 重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸エステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、N,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒を使用することができ、中でも酢酸エステル類が好適に使用される。溶媒の使用量は、通常、環状イミノエーテル(4)の100質量部に対して20~2,000質量部である。
- [0026] 重合温度は通常30~170℃、好ましくは40~150℃であり、重合時間は重合温度等により一様ではないが、通常1~60時間である。
- [0027] 環状イミノエーテル(4)として、例えば、2-置換-2-オキサゾリンを用いれば、前記一般式(1)において、 $n=2$ のポリ(N-アシルエチレンイミン)が得られ、2-置換-ジヒドロ-2-オキサジンを用いれば、上記一般式(1)において、 $n=3$ のポリ(N-アシルプロピレンイミン)が得られる。
- [0028] 環状イミノエーテル(4)をリビング重合して得られるポリ(N-アシルアルキレンイミン)は、末端に反応性の基を有している。よって、このポリ(N-アシルアルキレンイミン)の末端の反応性基と、一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサンが有する前記(viii)~(xiii)で示される反応性基とを反応させることで、本発明のオルガノポリシロキサンを得ることができる。
- [0029] 前記のリビング重合による製造方法は、下記に示す理論式(II)のように、環状イミノエーテル(4)と重合開始剤の使用量で重合度を容易に制御でき、しかも通常のラジカル重合よりも分子量分布の狭い略単分散のポリ(N-アシルアルキレンイミン)が得られる点で有効である。

[数1]

$$MN_i = \frac{\text{環状ミノエーテル(4)のモル数}}{\text{重合開始剤のモル数}} \times \text{環状ミノエーテル(4)の分子量} + \text{重合開始剤の分子量} \quad (II)$$

[MN_i; リビング重合で得られるポリ (N-アシルアルキレンイミン) の数平均分子量の計算値]

[0030] 環状イミノエーテル(4)の使用量及び重合開始剤の使用量は、式(II)におけるMN_iが1,600~3,500になる量とするのが好ましく、1,800~3,200になる量とするのがより好ましく、2,000~3,000になる量とするのが特に好ましい。

[0031] 一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサン⁵の重量平均分子量は、得られるオルガノポリシロキサン⁵の水等の極性溶媒への溶解性と溶解後の取り扱いやすさの観点から7,000~100,000が好ましく、より好ましくは10,000~80,000、更に好ましくは20,000~60,000、より更に好ましくは20,000~50,000、特に好ましくは20,000~40,000である。

[0032] また、一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサン⁵の官能基当量には、本発明のオルガノポリシロキサン⁵の質量比(a/b)及びMW_gを満たすために、上限が存在する。この観点及び主鎖に適度な疎水性を持たせる観点から、官能基当量は、500~3,500であることが好ましく、800~3,200であることがより好ましく、1,000~3,000であることが特に好ましい。ここで、一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサン⁵の官能基当量とは、一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサン⁵の重量平均分子量を、該変性オルガノポリシロキサン⁵が一分子あたりに有するR⁵の数の平均値で除した値を言う。

[0033] 一般式(3)で表される変性オルガノポリシロキサン⁵と、前記末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン)の使用量は、その質量比(変性オルガノポリシロキサン⁵/末端反応性ポリ(N-アシルアルキレンイミン))が42/58~58/42の範囲の値とすることが得られるオルガノポリシロキサン⁵の弾性率及び変形可能量の観点から好ましく、同観点から45/55~55/45がより好ましく、47/53

～53/47が特に好ましい。

実施例

[0034] 以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各オルガノポリシロキサン合成において、以下の測定条件に従って各種分子量を測定した。

[0035] <変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量の測定条件>

カラム : Super HZ4000+Super HZ2000 (東ソー株式会社製)

溶離液 : 1mMトリエチルアミン/THF

流量 : 0.35mL/min

カラム温度 : 40°C

検出器 : UV

サンプル : 50 μ L

[0036] <MN_{ox}及びMW_tの測定条件>

カラム : K-804L (東ソー株式会社製) 2つを直列につないで使用。

溶離液 : 1mMジメチルドデシルアミン/クロロホルム

流量 : 1.0mL/min

カラム温度 : 40°C

検出器 : RI

サンプル : 50 μ L

[0037] また、質量比 (a/b) 算出のための¹H-NMR測定は、下記の条件で行なった。

<¹H-NMR測定条件>

得られたポリマーの組成は¹H-NMR (400MHz Varian製) により確認した。

サンプル量0.5 gを測定溶剤 (重クロロホルム) 2 gで溶解させたものを測定した。

PULSE SEQUENCE

・ Relax. delay : 30秒 ・ Pulse : 45degrees ・ 積算回数 : 8回

確認ピーク 0ppm付近： ポリジメチルシロキサンメチル基、 3.4 ppm付近：

エチレンイミンのメチレン部分。

各積分値よりシリコンとポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）の比率を算出した。

[0038] [実施例1]：オルガノポリシロキサンAの合成

硫酸ジエチル6.17 g（0.04モル）と2-エチル-2-オキサゾリン93.8 g（0.947モル）を脱水した酢酸エチル203 gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、2,500であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量26,000、アミン当量（官能基当量）2,000）100 gの33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンAを淡黄色固体として得た。質量比（a/b）は50/50、MWtは56,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約20モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0039] [実施例2]：オルガノポリシロキサンBの合成

硫酸ジエチル6.18 g（0.04モル）と2-エチル-2-オキサゾリン75.6 g（0.762モル）を脱水した酢酸エチル166 gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、2,040であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量46,000、アミン当量（官能基当量）1,870）100 gの33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンBを淡黄色固体として得た。質量比（a/b）は55/45、MWtは74,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約25モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0040] [実施例3]：オルガノポリシロキサンCの合成

硫酸ジエチル7.22 g (0.05モル) と2-エチル-2-オキサゾリン110.2 g (1.1モル) を脱水した酢酸エチル238 g に溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、2,500であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量26,000、アミン当量(官能基当量)2,000)100 g の33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンCを淡黄色固体として得た。質量比(a/b)は46/54、MWtは44,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約4モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0041] [実施例4]: オルガノポリシロキサンDの合成

硫酸ジエチル6.10 g (0.04モル) と2-エチル-2-オキサゾリン93.9 g (0.95モル) を脱水した酢酸エチル203 g に溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、2,530であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量46,000、アミン当量(官能基当量)1,870)100 g の33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンDを淡黄色固体として得た。質量比(a/b)は50/50、MWtは53,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約26モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0042] [比較例1]: オルガノポリシロキサンEの合成

硫酸ジエチル3.84 g (0.02モル) と2-エチル-2-オキサゾリン96.2 g (0.970モル) を脱水した酢酸エチル203 g に溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、4,000であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量26,000、アミン当量(官能基当量)2,000)100 g の33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱

還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンEを淡黄色固体として得た。質量比（a／b）は50／50、MW tは100,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約49モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0043] [比較例2]：オルガノポリシロキサンFの合成

硫酸ジエチル9.10 g（0.06モル）と2-エチル-2-オキサゾリン141 g（1.42モル）を脱水した酢酸エチル304 gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、2,540であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量46,000、アミン当量（官能基当量）1,440）100 gの33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンFを淡黄色固体として得た。質量比（a／b）は40／60、MW tは100,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約15モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0044] [比較例3]：オルガノポリシロキサンGの合成

硫酸ジエチル11.8 g（0.08モル）と2-エチル-2-オキサゾリン88.2 g（0.89モル）を脱水した酢酸エチル203 gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）を合成した。MNOxをGPCにより測定したところ、1,310であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量10,000、アミン当量（官能基当量）1,090）100 gの33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンGを淡黄色固体として得た。質量比（a／b）は50／50、MW tは23,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約17モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0045] [比較例4]：オルガノポリシロキサンHの合成

硫酸ジエチル3.77 g（0.02モル）と2-エチル-2-オキサゾリン57.5 g（0.58

モル) を脱水した酢酸エチル124 gに溶解し、窒素雰囲気下8時間加熱還流し、末端反応性ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)を合成した。MNO_xをGPCにより測定したところ、2,510であった。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン(重量平均分子量26,000、アミン当量(官能基当量)2,000)100 gの33%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物から減圧下溶媒を除去し、オルガノポリシロキサンHを淡黄色固体として得た。質量比(a/b)は62/38、MW_tは65,000であった。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、約50モル%のアミノ基が残存していることがわかった。

[0046] [評価]

実施例1～4及び参考合成例1～4で得られたオルガノポリシロキサンを試料として用い、弾性率、伸張率、水への溶解性を、下記の方法にしたがって測定した。結果を表1にまとめて示す。

なお、弾性率及び伸張率測定用の試料は、下記の被膜の調製法に従って調製した。

[0047] <被膜の調製法>

オルガノポリシロキサンのエタノール溶液(50重量%)を適量テフロンシャーレにキャストし、室温にて窒素フロー下、5日間乾燥させた。その後、室温にて8時間、窒素をフローさせながら減圧下(40 kPa)乾燥を行い、厚さ約1mmの淡黄色透明被膜を得た。得られた被膜をカットして弾性率測定、伸張率測定の試料として用いた。

[0048] <弾性率測定>

下記の測定法により各試料の弾性率を測定した。弾性率は、 5×10^6 Pa以上であれば、セット剤として用いた場合に高い毛髪セット力を有する。

測定装置：動的粘弾性測定装置DVA-225(アイティー計測制御株式会社製)

測定モード：せん断モード

歪み：0.01～0.1%

周波数：1Hz

試料サイズ：(0.8~1.5) × (8~10) × (5~6) mm

測定温度：25℃

[0049] <伸張率測定>

本発明において伸張率とは、試料を下記測定条件で引き伸ばして行き、破断した際の引き伸ばし方向の試料長さ及び初期（引き伸ばし前の）試料長さを用いて、下記の式（III）から算出される破断時までの変形量の初期試料長さに対する比を言う。伸張率が50%以上であれば、セット剤として用いた場合に、外的要因（手指を髪に通す、風、振動等）による髪の大変形によっても毛髪上に形成された被膜の破断が起こり難く、ヘアスタイルが長時間維持される。

伸張率（%）＝（破断時の引き伸ばし方向の試料長さ－初期試料長さ）／
初期試料長さ（III）

装置：テンシロンRTC（株式会社エー・アンド・デイ製）

測定モード：引張

試料サイズ：(0.8~1.0) × (4.0~6.0) × (38.0~40.0) mm

測定温度：25℃

引張速度：300mm/min

[0050] <水溶性測定>

各試料の5重量%水溶液、または分散液を調製し、得られた液体の透過率（T%）を下記条件で測定した。透過率が50%以上であれば、水への配合は容易と言える。

装置：UV可視分光光度計UV-2550（株式会社島津製作所製）

測定モード：透過率

測定波長：660nm

試料：5重量%イオン交換水分散液

光路長：1 cm

[0051]

[表1]

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
オルガノポリシロキサン	A	B	C	D	E	F	G	H
MNox	2,500	2,040	2,500	2,530	4,000	2,540	1,310	2,510
MWsi *	26,000	46,000	26,000	46,000	26,000	46,000	10,000	26,000
MWg	2,500	2,490	2,080	2,530	4,000	1,690	1,310	4,000
質量比(a/b)	50/50	55/45	46/54	50/50	50/50	40/60	50/50	62/38
弾性率(Pa)	1×10^7	8×10^6	2×10^7	2×10^7	8×10^6	3×10^7	4×10^6	2×10^6
伸張率(%)	170	300	60	150	20	10	20	300
透過率(T%)	95	51	96	61	1	96	13	—**

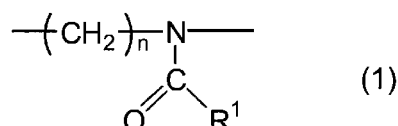
*: 側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサンの重量平均分子量を用いた。

** : 沈殿が生じたため、未測定。

[0052] 表1の実施例及び比較例から明らかなように、本発明のオルガノポリシロキサンは、高い弾性率を有しつつ、変形可能量が大きい優れた弾性体である。また、本発明のオルガノポリシロキサンは、いずれも水溶性に優れていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子の少なくとも2つに、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(1)；



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～3のアルキル基を示し、nは2又は3を示す。)

で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合してなるオルガノポリシロキサンであって、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの数平均分子量が1,600～3,500であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメント(a)と、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント(b)との質量比(a/b)が42/58～58/42であり、隣接するポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメント間におけるオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が1,600～3,500であり、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントの重量平均分子量が7,000～100,000である、オルガノポリシロキサン。

[請求項2] ヘテロ原子を含むアルキレン基を介してポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントが結合する、主鎖を構成するオルガノポリシロキサンセグメントのケイ素原子のうち、1つ以上のケイ素原子が、前記オルガノポリシロキサンセグメントの両末端以外のケイ素原子である請求項1記載のオルガノポリシロキサン。

[請求項3] ヘテロ原子を含むアルキレン基が、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を1～3個含む炭素数2～20のアルキレン基である、請求項1又は2に記載のオルガノポリシロキサン。