

(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2016-128538

(P2016-128538A)

(43) 公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 77/46 (2006.01)	C O 8 G 77/46	4 C O 8 3
C O 8 L 83/12 (2006.01)	C O 8 L 83/12	4 D O 7 7
C O 8 L 83/04 (2006.01)	C O 8 L 83/04	4 J O O 2
B O 1 F 17/42 (2006.01)	B O 1 F 17/42	4 J 2 4 6
B O 1 F 17/54 (2006.01)	B O 1 F 17/54	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-3108 (P2015-3108)
 (22) 出願日 平成27年1月9日 (2015.1.9)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (74) 代理人 100157831
 弁理士 正木 克彦

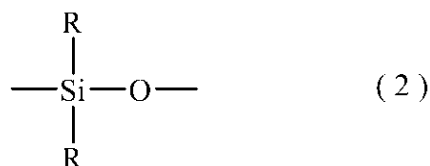
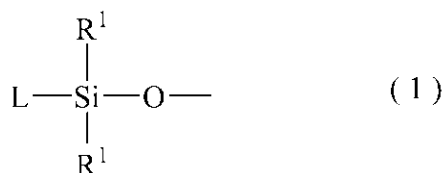
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法並びにオルガノポリシロキサン乳化組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法、及びオルガノポリシロキサン乳化組成物の提供。

【解決手段】 式(1)で表されるポリオキシアルキレン基を有するシロキサン鎖が末端に結合し、かつ式(2)で表される構造単位を分子内に40個以上有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。



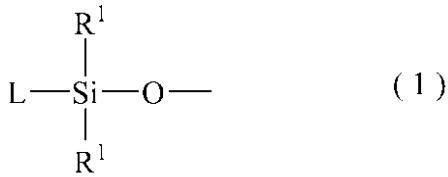
[L は 2 鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基；アルキル基の末端置換基は、H、アルキル基、カルボキシ基、アシル基又はフェニル基]

【特許請求の範囲】

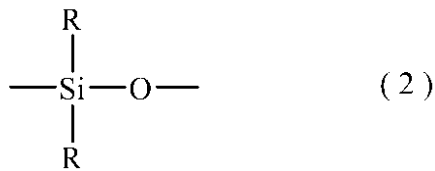
【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるポリオキシアルキレン基を有するシロキサン鎖が末端に結合し、かつ下記一般式（２）で表される構造単位を分子内に４０個以上有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

【化 １】



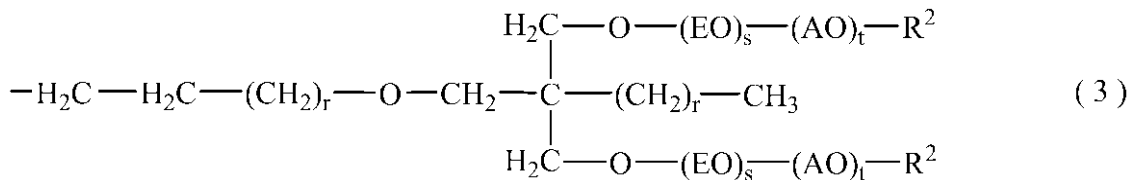
10



〔式中、R 及び R¹ はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、炭素数 1 ～ 20 の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する 1 価炭化水素基、又は水素原子である。L は下記一般式（３）で表される 2 鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基である。〕

20

【化 ２】



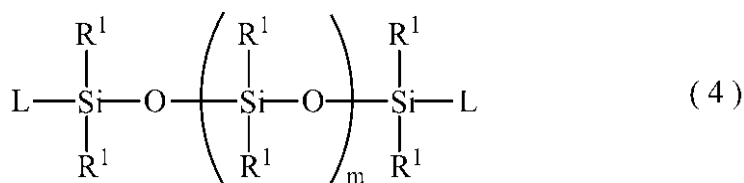
（式中、EO はポリオキシエチレン基を表し、AO は炭素数 3 ～ 10 の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。R² は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。r、s、t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、r = 0 ～ 10、s = 1 ～ 150、t = 0 ～ 150 である。）

30

【請求項 2】

下記一般式（４）で表される請求項 1 記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

【化 ３】



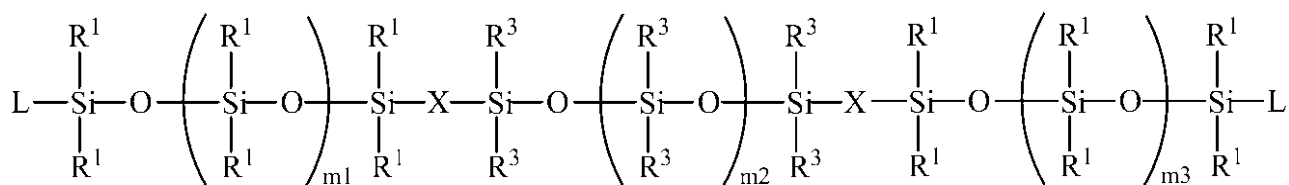
40

（式中、R¹、L は上記の通りである。m は 40 以上の整数である。）

【請求項 3】

下記一般式（５）で表される請求項 1 記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

【化 4】



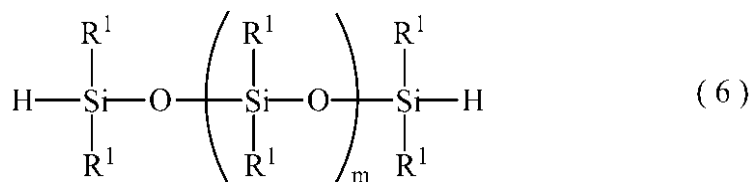
(5)

(式中、 R^1 、 L は上記の通りである。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。 X は炭素数2～20のアルキレン基である。 $m1+m2+m3=m$ で、 m は40以上の整数である。)

【請求項 4】

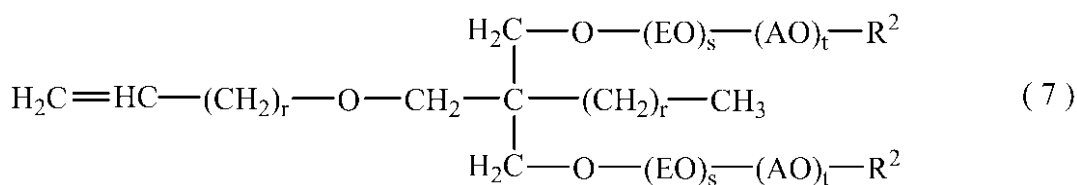
下記一般式(6)で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと下記一般式(7)で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物とをヒドロシリル化触媒により溶媒存在下又は非存在下で反応させる工程を含む請求項2記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

【化 5】



(式中、 R^1 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基、又は水素原子である。 m は40以上の整数である。)

【化 6】

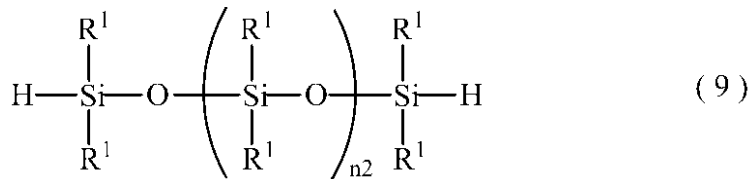
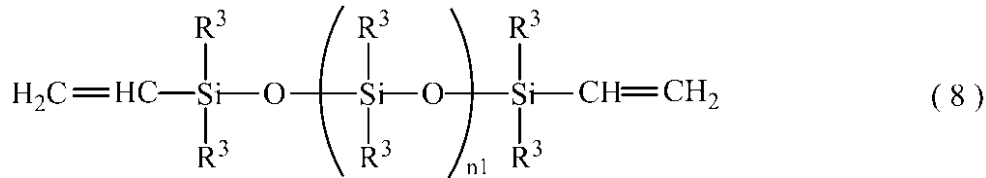


(式中、 EO はポリオキシエチレン基を表し、 AO は炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。 R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。 r 、 s 、 t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、 $r=0\sim10$ 、 $s=1\sim150$ 、 $t=0\sim150$ である。)

【請求項 5】

下記一般式(8)で表される両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンの両末端不飽和基のそれぞれに下記一般式(9)で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの一方の末端ケイ素原子結合水素原子を付加反応させる工程、及びこの工程後、上記両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの他方の末端ケイ素原子結合水素原子に下記一般式(7)で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の不飽和基を付加反応させる工程を含む請求項3記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

【化 7】

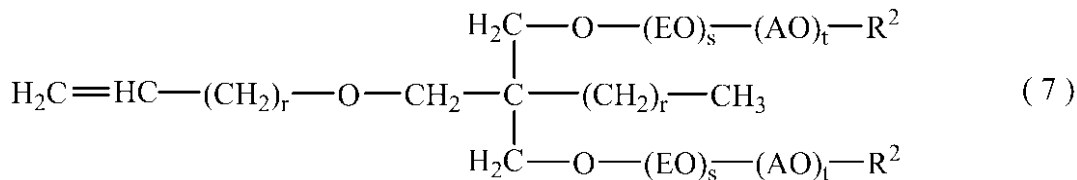


10

(式中、 R^1 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基、又は水素原子である。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ0以上の整数であるが、 $n1 + n2 + n2$ は40以上の整数である。)

20

【化 8】



(式中、EOはポリオキシエチレン基を表し、AOは炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。 R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。 r 、 s 、 t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、 $r = 0 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 150$ 、 $t = 0 \sim 150$ である。)

30

【請求項 6】

請求項1～3のいずれか1項記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とノニオン界面活性剤との混合物。

【請求項 7】

(A) 請求項1～3のいずれか1項記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物：1～50質量部、

(B) 界面活性剤：0～50質量部、

40

(C) 上記(A)成分を除くオルガノポリシロキサン：100質量部、

(D) 水：0～10、000質量部

を含有することを特徴とするオルガノポリシロキサン乳化組成物。

【請求項 8】

(C)成分のオルガノポリシロキサンの粘度が、25℃において500、000mPa・s以上である請求項7記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

【請求項 9】

(C)成分のオルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサン、ジメチルシロキサンとメチルフェニルシロキサンの共重合体、又は両末端ヒドロキシ変性ジメチルポリシロキサンである請求項7又は8記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

50

【請求項 10】

乳化物の平均粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 7～9 のいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法に関する。また、本発明は、耐溶剤性や耐塩性に優れ、特に化粧品、衣類等の柔軟剤、樹脂用コーティング剤、離型剤等として好適なオルガノポリシロキサン乳化組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

オルガノポリシロキサンは、化学的安定性、耐熱性、耐候性、離型性、撥水性、生理的不活性に優れるため、プラスチック、繊維、塗料、化粧品、樹脂のコーティング等の様々な分野で使用されている。しかし、オルガノポリシロキサンの多くは疎水性であり、水やアルコール等への相溶性に乏しく、疎水性のオルガノポリシロキサンの乳化、相溶化、分散等を行うために、従来からノニオン界面活性剤が使用されてきた。

【0003】

しかし、ノニオン界面活性剤による乳化物は、アルコールや塩に対して不安定であり、乳化物にアルコールや塩が添加されると分離や破壊を生じる可能性がある。化粧品は保湿剤や香料としてアルコール類が多く含まれ、また衣類等の柔軟剤にも香料であるアルコール類が多く含まれる。オルガノポリシロキサンは滑り性や柔軟性を付与できることから、化粧品や柔軟剤等の多くの製品に配合されているが、それらの製品に含まれるアルコール類によりオルガノポリシロキサンの乳化物の安定性が低下するという問題がある。そのため、アルコールに対して安定性の高いオルガノポリシロキサンの乳化物が求められていた。

20

【0004】

また、高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化物は、樹脂のコーティング剤やヘアケア製品に広く使用されているが、高重合度のオルガノポリシロキサン単独での乳化が困難であり、通常は高重合度のオルガノポリシロキサンと低重合度のオルガノポリシロキサンを混合して乳化している。そのような乳化物は高重合度のオルガノポリシロキサンを単独で乳化した乳化物と比べ滑り性やコーティング作用に違いがあるため、高重合度のオルガノポリシロキサン単独でも容易に乳化できる乳化剤もしくは乳化助剤の開発が求められていた。

30

【0005】

なお、本発明に関連する公知文献としては、以下のものが挙げられる。

即ち、特開 2007-126359 号公報（特許文献 1）は、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル残基が結合する側鎖ポリエーテル変性シリコーンを含有する皮膚用化粧品であるが、 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ のシリコーンオイルの乳化の例しか示されておらず、高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化物については例示されていない。また、構造はポリグリセリルエーテルを付加させたポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンであり、本発明で記述するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とは構造が異なる。

40

【0006】

特許第 5136849 号公報（特許文献 2）は、側鎖ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン化合物の水希釈品に窒素を吹き込み発泡した際の塩存在下での気泡安定性について例示している。側鎖ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは耐塩性を特徴としたものであり、高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化を目的としたものではない。また、側鎖のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン化合物であり、本発明で記述するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とは構造

50

が異なる。

【0007】

特許第4485134号公報（特許文献3）は、分岐ポリグリセロール変性シリコーンであるが、繊維等への吸着を目的に開発されたものであり、高重合度のポリシロキサンは、乳剤化剤もしくは乳剤化助剤として開発されたものではない。また、構造は分岐ポリグリセロール変性シリコーンであり、本発明で記述するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とは構造が異なる。

【0008】

国際公開第2011/049247号（特許文献4）は、シロキサンデンドロン構造を有する基及び親水性基を有する共変性オルガノポリシロキサンであり、化粧品に配合した場合には優れた感触や質感を付与し、また様々な油剤を安定的に乳化できる優れた乳剤化助剤又は乳剤化剤として働く。ジメチルポリシロキサンの $2\text{ mm}^2/\text{s}$ や $6\text{ mm}^2/\text{s}$ の乳化について例示しているが、高重合度のポリシロキサンについての例示はない。また、シロキサンデンドロン構造を有する基及び親水性基を有する共変性オルガノポリシロキサンは、本発明で記述するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とは構造が異なる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-126359号公報

20

【特許文献2】特許第5136849号公報

【特許文献3】特許第4485134号公報

【特許文献4】国際公開第2011/049247号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、高重合度オルガノポリシロキサンとの相溶性に優れ、容易に高重合度オルガノポリシロキサンを乳化することができると共に、アルコールや塩の存在下においてもオルガノポリシロキサンを乳化することが可能で、界面活性能を十分に維持でき、乳剤化剤もしくは乳剤化助剤として好適に用いることができるポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。また、耐溶剤性や耐塩性に優れ、特に化粧品、柔軟剤、コーティング剤、離型剤等として有効なオルガノポリシロキサン乳剤組成物を提供することを他の目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

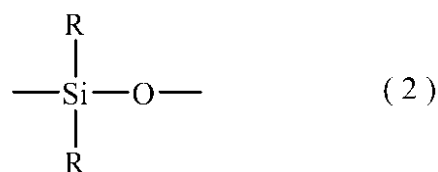
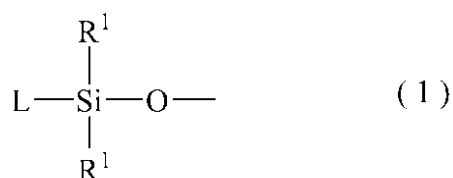
本発明は、上記目的を達成するため、下記のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物及びその製造方法を提供する。

〔1〕

下記一般式（1）で表されるポリオキシアルキレン基を有するシロキサン鎖が末端に結合し、かつ下記一般式（2）で表される構造単位を分子内に40個以上有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

40

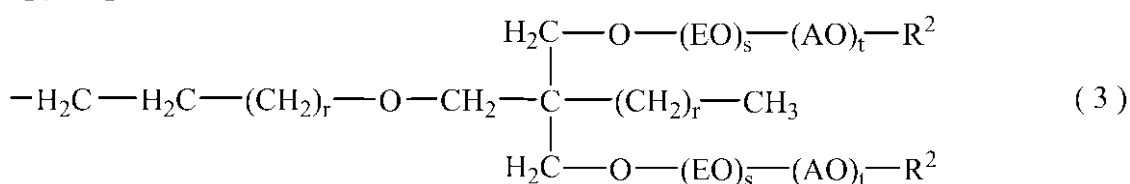
【化 1】



10

〔式中、R 及び R¹ はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、炭素数 1～20 の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する 1 価炭化水素基、又は水素原子である。L は下記一般式 (3) で表される 2 鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基である。〕

【化 2】



20

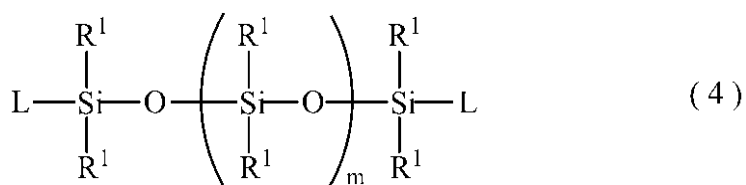
〔式中、EO はポリオキシエチレン基を表し、AO は炭素数 3～10 の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。R² は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。r、s、t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、r = 0～10、s = 1～150、t = 0～150 である。〕

〔 2 〕

30

下記一般式 (4) で表される〔1〕記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

【化 3】



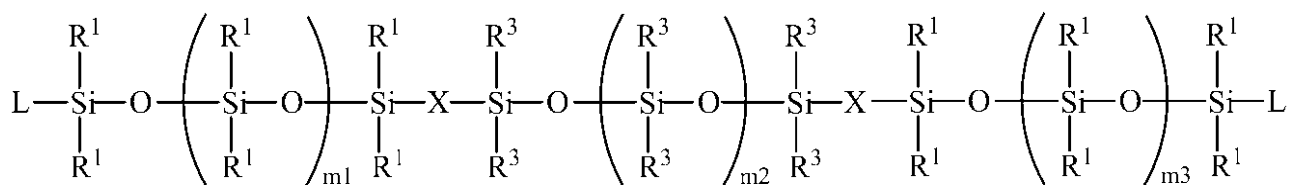
〔式中、R¹、L は上記の通りである。m は 40 以上の整数である。〕

40

〔 3 〕

下記一般式 (5) で表される〔1〕記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物。

【化 4】



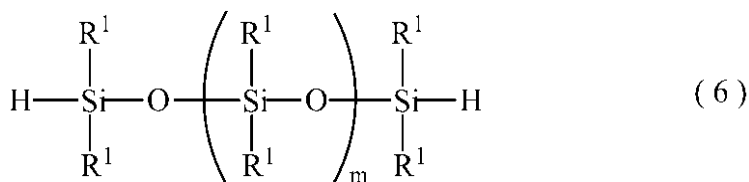
(5)

(式中、 R^1 、 L は上記の通りである。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。 X は炭素数2～20のアルキレン基である。 $m1+m2+m3=m$ で、 m は40以上の整数である。)

〔4〕

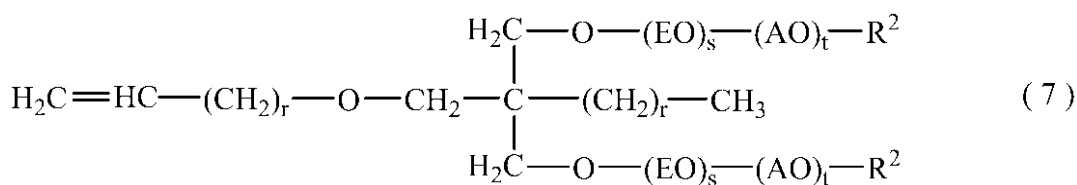
下記一般式(6)で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと下記一般式(7)で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物とをヒドロシリル化触媒により溶媒存在下又は非存在下で反応させる工程を含む〔2〕記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

【化 5】



(式中、 R^1 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基、又は水素原子である。 m は40以上の整数である。)

【化 6】

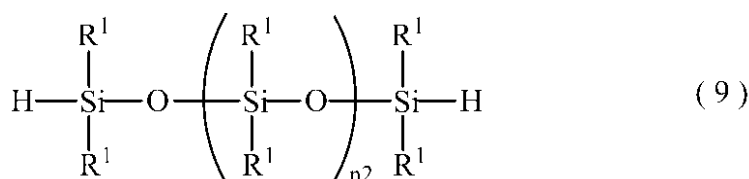
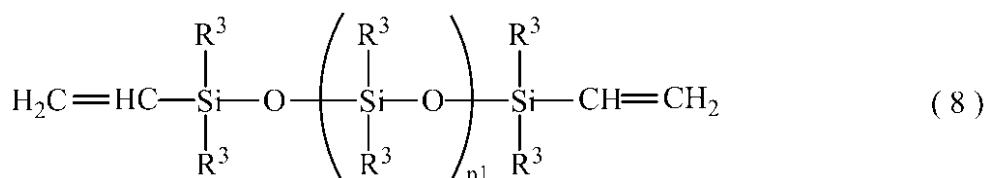


(式中、 EO はポリオキシエチレン基を表し、 AO は炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。 R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。 r 、 s 、 t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、 $r=0\sim10$ 、 $s=1\sim150$ 、 $t=0\sim150$ である。)

〔5〕

下記一般式(8)で表される両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンの両末端不飽和基のそれぞれに下記一般式(9)で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの一方の末端ケイ素原子結合水素原子を付加反応させる工程、及びこの工程後、上記両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの他方の末端ケイ素原子結合水素原子に下記一般式(7)で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の不飽和基を付加反応させる工程を含む〔3〕記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の製造方法。

【化 7】

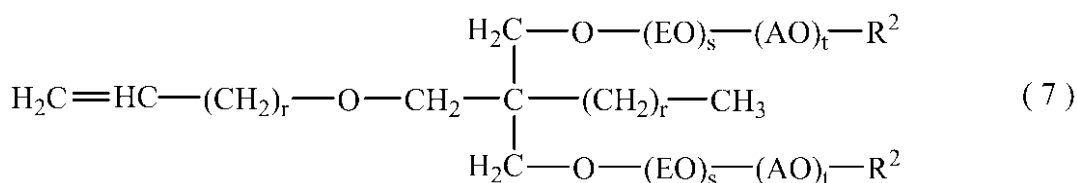


10

(式中、 R^1 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基、又は水素原子である。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ0以上の整数であるが、 $n1 + n2 + n2$ は40以上の整数である。)

20

【化 8】



(式中、EOはポリオキシエチレン基を表し、AOは炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。 R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又は、フェニル基を表す。 r 、 s 、 t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、 $r = 0 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 150$ 、 $t = 0 \sim 150$ である。)

30

〔6〕

〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とノニオン界面活性剤との混合物。

〔7〕

(A) 〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物：1～50質量部、

40

(B) 界面活性剤：0～50質量部、

(C) 上記(A)成分を除くオルガノポリシロキサン：100質量部、

(D) 水：0～10,000質量部

を含有することを特徴とするオルガノポリシロキサン乳化組成物。

〔8〕

(C)成分のオルガノポリシロキサンの粘度が、25℃において500,000mPa・s以上である〔7〕記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

〔9〕

(C)成分のオルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサン、ジメチルシロキサンとメチルフェニルシロキサンの共重合体、又は両末端ヒドロキシ変性ジメチルポリシロキサンである〔7〕又は〔8〕記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

50

〔 1 0 〕

乳化物の平均粒径が100 μm以下である〔 7 〕～〔 9 〕のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン乳化組成物。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 〕

本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は、高重合度オルガノポリシロキサンとの相溶性に優れる。本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を乳化剤もしくは乳化助剤とすることで、容易に高重合度オルガノポリシロキサンの乳化ができる。また、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物はアルコールや塩の存在下においてもオルガノポリシロキサンを乳化することが可能であり、界面活性を十分に維持できる。

10

また、本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物は、耐溶剤性に優れるため、アルコール、ケトン、エステル等の極性溶剤に添加した場合でも分離や破壊を生じることなく安定である。また、耐塩性にも優れるため、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の塩が乳化組成物に配合されても、分離や破壊を生じることなく安定である。2鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基を末端に有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を乳化剤もしくは乳化助剤とすることで、高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化が容易にでき、そのような高重合度のオルガノポリシロキサン乳化組成物は、樹脂や毛髪へのコーティング効果に優れ、金型やプラスチックの離型の持続性に優れる。

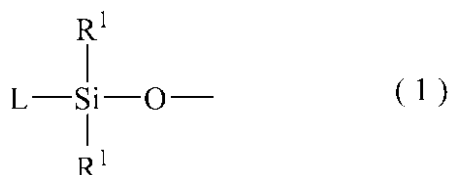
【発明を実施するための形態】

20

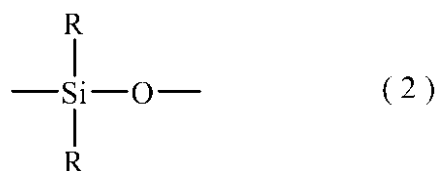
【 0 0 1 3 〕

本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は、下記一般式（ 1 ）で表されるポリオキシアルキレン基を有するシロキサン鎖が末端に結合し、かつ下記一般式（ 2 ）で表される構造単位を分子内に40個以上有する。

【化 9 〕



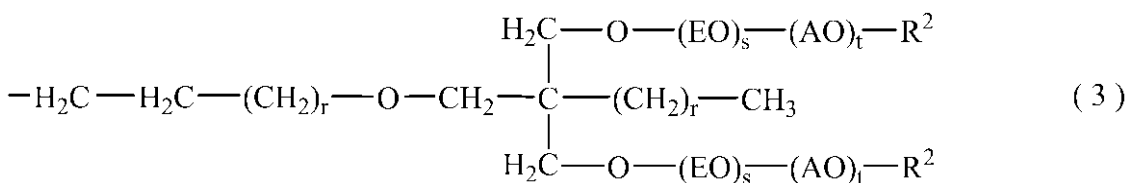
30



〔式中、R及びR¹はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の置換又は非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基、又は水素原子である。Lは下記一般式（ 3 ）で表される2鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基である。〕

40

【化 1 0 〕



〔式中、EOはポリオキシエチレン基を表し、AOは炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。R²は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～1

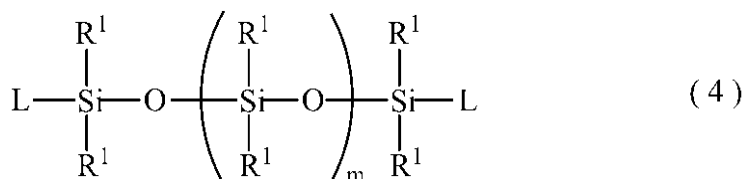
50

0 の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又はフェニル基を表す。r、s、t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、 $r = 0 \sim 10$ 、 $s = 1 \sim 150$ 、 $t = 0 \sim 150$ である。)]

【0014】

この場合、上記ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物としては、特に下記一般式 (4) 又は (5) で表されるものが好ましい。

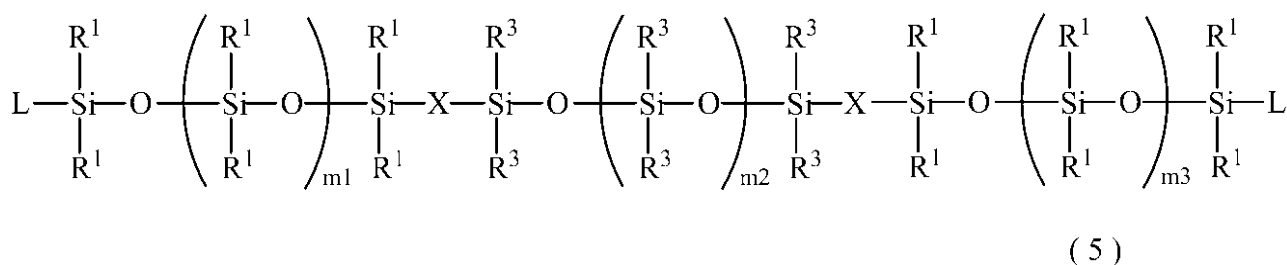
【化11】



10

(式中、 R^1 、L は上記の通りである。m は 40 以上の整数である。)

【化12】



20

(式中、 R^1 、L は上記の通りである。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する 1 価炭化水素基である。X は炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基である。 $m1 + m2 + m3 = m$ で、m は 40 以上の整数である。)

【0015】

本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は、高重合度のオルガノポリシロキサンとの相溶性が高く、乳化剤もしくは乳化助剤とすることで、容易に高重合度のオルガノポリシロキサンを乳化することができる。その乳化物は耐溶剤性に優れるため、アルコール、ケトン、エステル等の極性溶剤に添加した場合でも分離や破壊を生じることなく安定である。更に、耐塩性にも優れるため、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の塩が乳化物に配合されても分離や破壊を生じることなく安定である。

30

【0016】

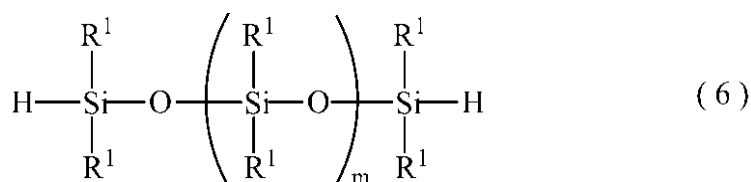
本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は、具体的には下記の方法 i 又は ii により得られる。

<方法 i>

下記一般式 (6) で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと下記一般式 (7) で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物とを反応させる。

40

【化13】

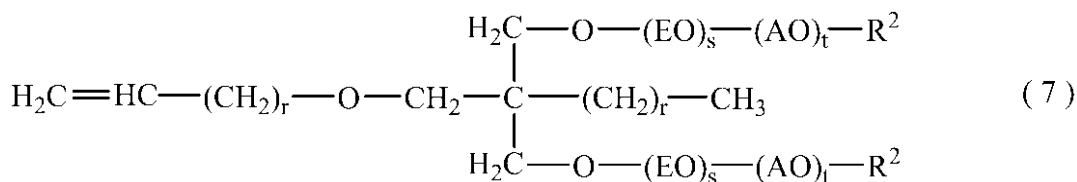


(式中、 R^1 は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換の直鎖又

50

は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する 1 価炭化水素基、又は水素原子である。m は 40 以上の整数である。)

【化 14】



10

(式中、EO はポリオキシエチレン基を表し、AO は炭素数 3 ～ 10 の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。R² は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又はフェニル基を表す。r、s、t はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、r = 0 ～ 10、s = 1 ～ 150、t = 0 ～ 150 である。)

【0017】

ここで、上記一般式 (6) で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンにおいて、R¹ は同一もしくは異なってもよく、炭素数 1 ～ 20 の置換もしくは非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリオキシアルキレン基を有する 1 価炭化水素基、又は水素原子であり、好ましくは炭素数 1 ～ 20 の置換もしくは非置換の直鎖又は分岐のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、入手や合成の容易さ等から更に好ましくはメチル基もしくはフェニル基である。

20

【0018】

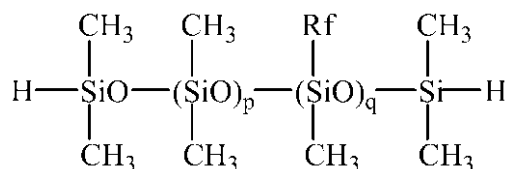
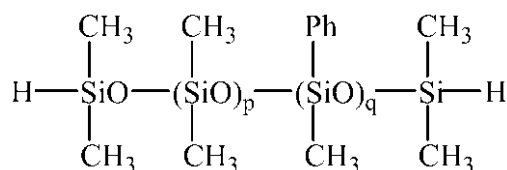
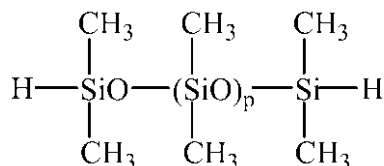
m は、m ≥ 40 であり、好ましくは 5、000 ≤ m ≤ 1000 であり、より好ましくは 1000 ≤ m ≤ 2000 である。m が 40 より小さい場合、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサンを乳化剤もしくは乳化助剤としたオルガノポリシロキサンの乳化物の耐溶剤性や耐塩性は低下し、m が 5、000 より大きい場合、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の乳化性は低下し、オルガノポリシロキサンの乳化が困難になる。2 種類以上の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンを混合することも可能である。2 種類以上の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンを混合する際は、混合したオイルの平均構造式が上述した m の値の範囲を満たしていればよい。

30

【0019】

一般式 (6) で表されるジオルガノポリシロキサン成分としては、下記式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 5】



10

(式中、Phはフェニル基であり、Rfはトリフルオロプロピル基である。p、qはそれぞれ0以上の整数であり、好ましくはp、qはそれぞれ1以上の整数であり、p+qは40以上、好ましくは100以上の整数である。)

20

【0020】

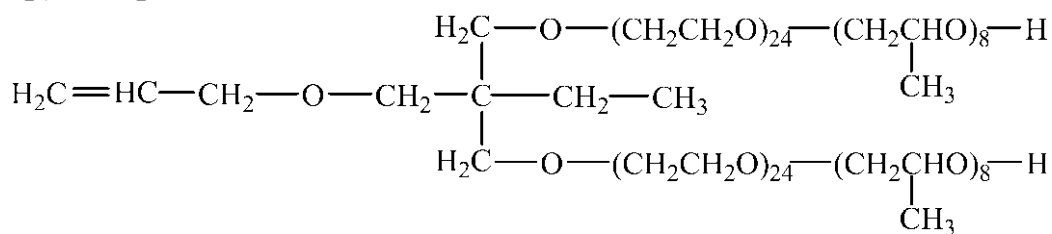
また、上記一般式(7)で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物において、EOはポリオキシエチレン基を表し、AOは炭素数3～10の直鎖又は分岐のポリオキシアルキレン基を表す。R²は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、カルボキシ基、アシル基、又はフェニル基を表す。好ましくは炭素数1～10の直鎖もしくは分岐の置換又は非置換のアルキル基、又はヒドロキシ基であり、入手や合成の容易さからより好ましくはヒドロキシ基である。r、s、tはそれぞれ同一もしくは異なってもよく、r=0～10、s=1～150、t=0～150である。好ましくはs=1～100、t=0～150であり、より好ましくはs=3～50、t=3～50である。sが1未満であると高重合度のポリシロキサンに対する乳化性が低く、s、tが150より大きいと不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の粘度が高くなりすぎて扱いにくくなる。rは上記の値を満たせばよいが、汎用性の観点からr=1が最も好ましい。2種類以上の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物を混合して使用することも可能である。

30

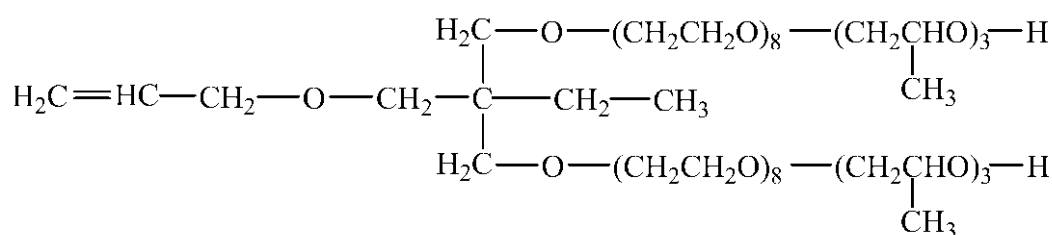
【0021】

一般式(7)で表されるポリオキシアルキレン化合物成分としては、下記式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

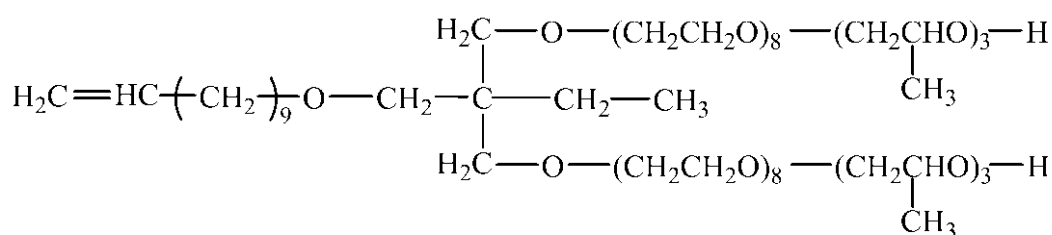
【化 1 6】



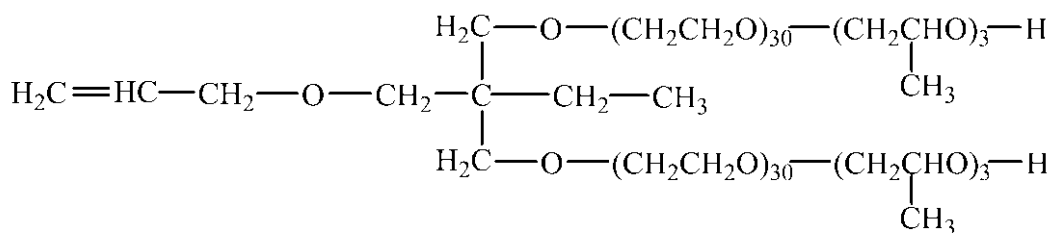
10



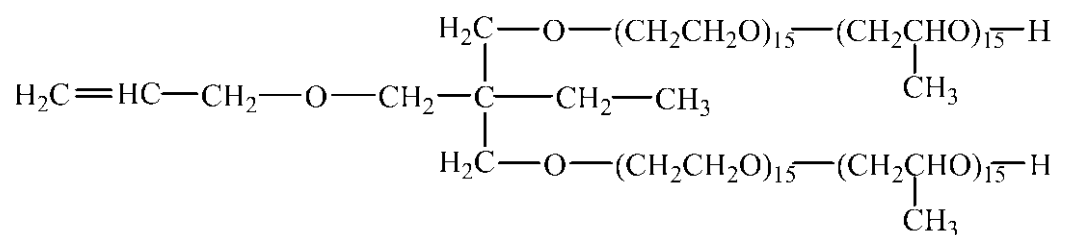
20



30

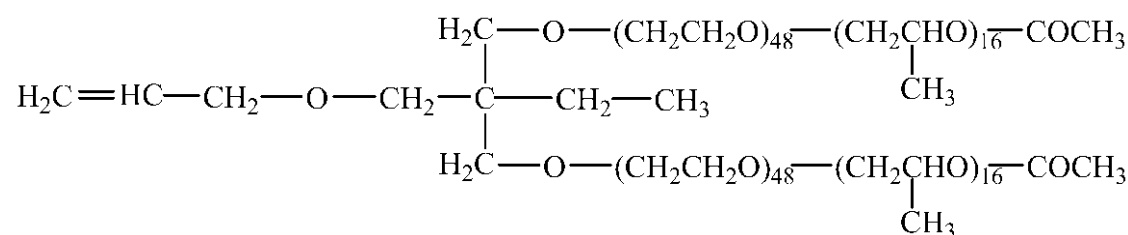
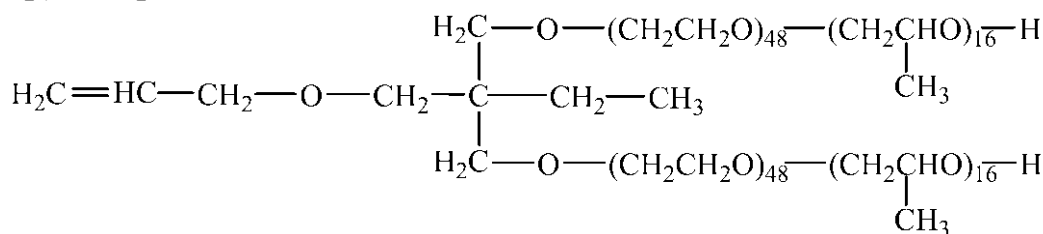


40

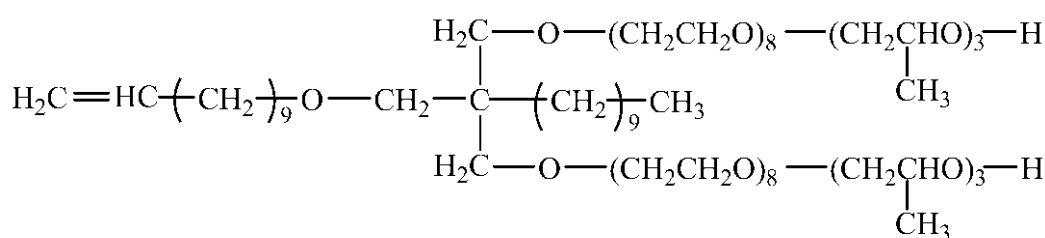


【 0 0 2 2 】

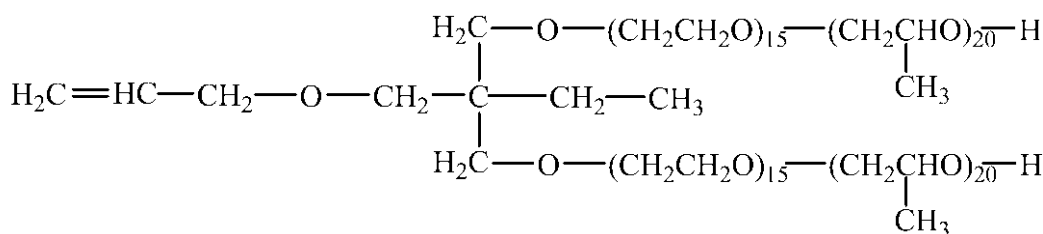
【化 1 7】



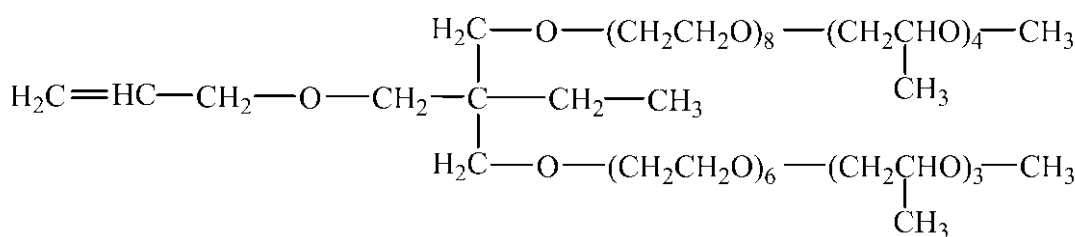
10



20



30



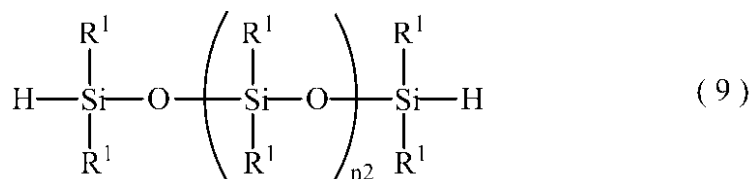
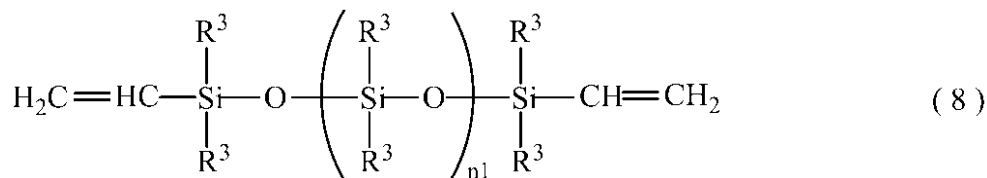
【0023】

<方法 i i>

下記一般式（8）で表される両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサン（両末端不飽和基のそれぞれに下記一般式（9）で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの一方の末端ケイ素原子結合水素原子を付加反応させる工程、及びこの工程後、上記両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの他方の末端ケイ素原子結合水素原子に上記一般式（7）で表される不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の不飽和基を付加反応させる。

40

【化 1 8】



10

(式中、 R^1 は上記の通りである。 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ0以上の整数であるが、 $n1 + n2 + n2$ ($n1 + 2 \times n2$)は40以上の整数である。)

20

【0024】

ここで、上記一般式(8)で表される両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンにおいて、 R^3 は同一もしくは異なってもよく、炭素数1～20の直鎖又は分岐の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオキシアルキレン基を有する1価炭化水素基である。好ましくは炭素数1～20の直鎖又は分岐のハロゲン原子置換又は非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、入手や合成の容易さ等からメチル基もしくはフェニル基であることが更に好ましい。

【0025】

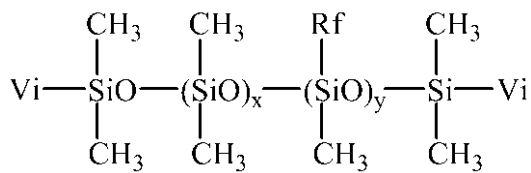
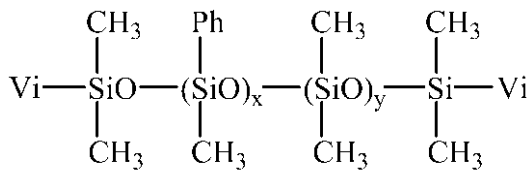
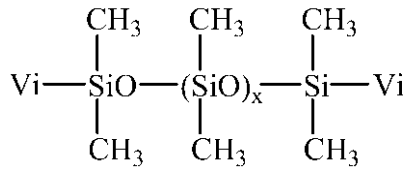
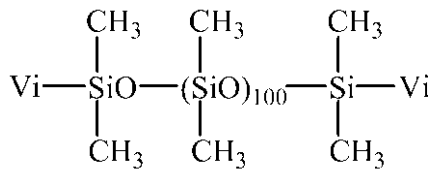
また、 $n1 = 0 \sim 10$ 、000の整数である。好ましくは $n1 = 0 \sim 3$ 、000、より好ましくは $n1 = 0 \sim 1$ 、000である。 $n1$ が10、000より大きいと合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の粘度が高くなり、扱いにくくなる。また、疎水性が高く乳化力が低下する欠点もある。

30

【0026】

一般式(8)で表されるジオルガノポリシロキサン成分としては、下記式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化 1 9】



(式中、Vi はビニル基、Ph はフェニル基、Rf はトリフルオロプロピル基である。x、y はそれぞれ 0 以上の整数である。)

【0027】

上記両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンは、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の疎水性を調節することを目的に配合する原料であり、必要に応じて配合すればよい。2 種類以上の不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンを混合して使用することも可能である。

【0028】

一方、一般式(9)で表される両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンにおいて、R¹は上記の通りである。また、n₂は0以上の整数であり、好ましくはn₂=5~10、000、より好ましくはn₂=9~1,000である。この場合、一般式(9)で表されるジオルガノポリシロキサン成分としては、下記式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

ここで、式(9)のジオルガノポリシロキサンは、その2分子が式(8)のジオルガノポリシロキサン1分子に付加するものである。

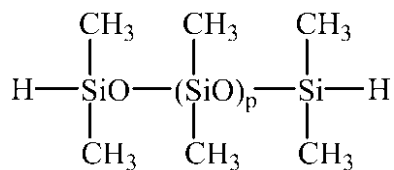
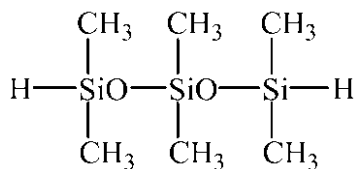
10

20

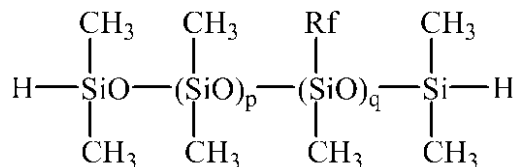
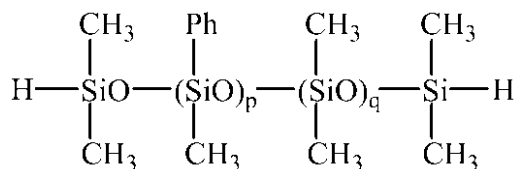
30

40

【化 2 0】



10



20

(式中、Phはフェニル基であり、Rfはトリフルオロプロピル基である。p、qはそれぞれ0以上の整数である。)

【0029】

ここで、上記 $n_1 + n_2 + n_2$ は40以上の整数である。好ましくは $5, 000 \geq n_1 + n_2 + n_2 \geq 100$ であり、より好ましくは $1, 000 \geq n_1 + n_2 + n_2 \geq 200$ である。 $n_1 + n_2 + n_2$ が40より小さい、もしくは $n_1 + n_2 + n_2$ が5, 000より

30

大きい場合、合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の乳化性は低下し、高重合度のポリシロキサンの乳化が困難になる。

なお、 $n_1 + n_2 + n_2 = m$ ($m_1 + m_2 + m_3$) である。

【0030】

上記方法 i、ii は、いずれもヒドロシリル化触媒を用いて、溶媒存在下又は非存在下で付加反応を行い、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を製造する。

【0031】

更に詳述すると、上記方法 i の場合、式(6)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン及び式(7)の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物をヒドロシリル化反応触媒下、ヒドロシリル化反応によりポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成する。不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の不飽和基のモル数は、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子のモル数と等しくなるような量、あるいは不飽和基のモル数が過剰となる量を反応させることが好ましい。ケイ素原子結合水素原子のモル数が多くヒドロシリル化反応後に水素原子が残存する場合はヘキセン、ヘプテン等のオレフィンを添加し更にヒドロシリル化反応させることにより、この残存ケイ素原子結合水素原子を少なくすることができる。

40

【0032】

また、上記方法 ii の場合、上記式(9)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオル

50

ガノポリシロキサンと式(8)の両末端不飽和基含有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、ヒドロシリル化反応を行う。その際、式(9)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子のモル数は、式(8)の両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンの不飽和基のモル数より多く、ケイ素原子結合水素原子を残存させておく必要がある。式(9)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子のモル数と式(8)の両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンの不飽和基のモル数の比率(両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子のモル数/両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンの不飽和基のモル数)は好ましくは1.1以上であり、より好ましくは1.3以上である。1.1より小さいと、合成するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の親水性が低くなり、乳化性が低下する可能性がある。続いて、式(7)の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物を加え、ヒドロシリル化反応によりポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成する。式(7)の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物と式(8)の両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンを併せた不飽和基のモル数は、式(9)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子のモル数と等しくなるような量、あるいは不飽和基のモル数が過剰となる量を反応させることが好ましい。ケイ素原子結合水素原子のモル数が不飽和基のモル数より多く、ヒドロシリル化反応後にケイ素原子結合水素原子が残存する場合は、ヘキセン、ヘプテン等のオレフィンを添加し更にヒドロシリル化反応させることにより、この残存ケイ素原子結合水素原子を少なくすることができる。また、不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物と不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンのモル数の比(不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物/両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサン)は0.1以上であることが望ましい。0.1未満であると、合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の疎水性が高く、乳化力が低くなるおそれがある。

10

20

30

40

【0033】

ヒドロシリル化触媒とは、ヒドロシリル化反応を促進するための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金のオレフィン錯体、白金のケトン錯体、白金のビニルシロキサン錯体、四塩化白金、白金微粉末、アルミナ又はシリカの担体に固体状白金を担持させたもの、白金黒、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が例示されるが、安定性や汎用性から、塩化白金酸もしくは白金のビニルシロキサン錯体が好ましい。触媒の含有量について有効量であれば特に限定されないが、式(6)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと式(7)の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の合計質量、或いは式(8)の両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンと式(9)の両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの合計質量、更には式(8)及び式(9)のジオルガノポリシロキサンと式(7)の不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物の合計質量に対して触媒金属が質量で0.1~1,000ppmの範囲以内となるような量であることが好ましく、特に、0.5~100ppmの範囲以内となる量であることが好ましい。

【0034】

ヒドロシリル化反応に用いる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、オクタン等の炭化水素系溶剤、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、等のアルコール系溶剤、塩素化炭化水素系溶剤を挙げることができる。両末端ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンと不飽和基含有ポリオキシアルキレンアルキルエーテルと不飽和基含有オルガノポリシロキサンの合計を100質量部としたとき、溶媒の含有量は、0~1,000質量部である。溶媒を配合する場合、好ましくは10~

50

1,000質量部とすることがよい。溶媒の含有量が少ないとヒドロシリル化反応の進行が遅くなる場合があるが、一方で溶媒の含有量が多いと廃棄物が多くなるという問題がある。

【0035】

ヒドロシリル化反応の反応温度は、50～150℃の範囲であることが望ましい。反応温度が50℃より低いと反応速度が低下するおそれがあり、反応温度が150℃より高い場合は不飽和炭化水素が内部転移し、ヒドロシリル化反応が進行しなくなるおそれがある。

【0036】

一般式(6)又は(9)のSi-Hの反応性基を完全に反応させるため、末端に二重結合を有する炭素数4～16の炭化水素、具体的には1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどを追加して反応させることもできる。

【0037】

アルコール系溶剤を使用する場合には、脱水素反応を防止乃至抑制するために、酢酸カリウム等のpH調整剤(特公昭62-34039号公報)を用いるのが好ましい。

【0038】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の有機溶剤溶液は、公知の方法で製造することが可能である。

より具体的に述べると、方法iの場合、窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物のイソプロピルアルコール溶剤にpH調整剤として酢酸カリウムのエタノール溶液を加えた後、加熱し、内部温度を50～80℃とする。次いで、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を加え、2～12時間攪拌することで、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成することができる。更に、加熱及び減圧をすることにより、イソプロピルアルコール溶剤を留去することができる。その際、加熱温度は120℃未満であることが望ましい。120℃より温度が高いとポリアルキルエーテル部位が酸化するおそれがある。

【0039】

次に、方法iiの場合、窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンと両末端不飽和基含有ジオルガノポリシロキサンのイソプロピルアルコール溶剤にpH調整剤として酢酸カリウムのエタノール溶液を加えた後、加熱し、内部温度を50～80℃とする。次いで、白金のビニルシロキサン錯体を加え、2～12時間攪拌した後、不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物を加え、2～12時間攪拌し、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成する。

【0040】

更に、加熱及び減圧をすることにより、イソプロピルアルコール溶剤を留去することができる。その際、加熱温度は120℃未満であることが望ましい。120℃より温度が高いとポリアルキルエーテル部位が酸化するおそれがある。

【0041】

本発明のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は固体状の場合がある。その際はポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の有機溶剤溶液のまま取り扱うことが可能である。更に、ノニオン界面活性剤に溶解して、使用することもできる。その際は、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の有機溶剤溶解品にノニオン界面活性剤を配合し、加熱及び減圧をすることにより、有機溶剤をノニオン界面活性剤に置換する。

【0042】

更に、上記の方法では、ヒドロシリル化反応後に酸性物質によるアリルエーテル基の除去あるいは水素添加反応によるアルキル化によって無臭化を行ってもよい。また、得られたポリエーテル変性シリコーンに酸化防止剤としてトコフェロールやBHT(ジブチルヒ

10

20

30

40

50

ドロキシトルエン)を添加してもよい。

【0043】

溶剤を置換する際に使用するノニオン界面活性剤は、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を溶解することができれば特に制限はないが、25℃において液状のものが好ましく、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルのようなノニオン界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤を単独あるいは2種以上を併用して使用することができる。

10

【0044】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の有機溶剤溶解品をノニオン界面活性剤で置換する際は、ノニオン界面活性剤は留去されず有機溶剤のみが留去されるように、有機溶剤の蒸気圧より低い蒸気圧のノニオン界面活性剤を選択する。更に上記の界面活性剤のうち、より好ましいものはエチレンオキサイドの付加モル数が2~12であり、HLBが7.5~14.0のものである。そのようなノニオン系乳化剤は25℃において液状であり、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の有機溶剤希釈品を乳化剤で容易に置換することができる。HLBはグリフィンの式による。

【0045】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物とノニオン界面活性剤の比率に指定はないが、質量比率(ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物/ノニオン界面活性剤)は0.1以上であることが望ましい。0.1未満であるとポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶液を高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化剤もしくは乳化助剤として使用した際に、高重合度のオルガノポリシロキサンに対する乳化力の低下や乳化物の耐溶剤性、耐塩性の低下のおそれがある。

20

【0046】

上記ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物は、このように高重合度オルガノポリシロキサン等の乳化に好適に用いられるもので、従って本発明は、下記のオルガノポリシロキサン乳化組成物を提供する。

30

- (A) 上述したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物、
- (B) 界面活性剤、
- (C) 上記(A)成分を除くオルガノポリシロキサン、
- (D) 水

この場合、(B)、(D)成分は任意成分である。

【0047】

この場合、(A)成分として、上記の末端に2鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基を有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を(C)成分のオルガノポリシロキサンの乳化助剤もしくは乳化剤とすることで、容易に高重合度のオルガノポリシロキサンの乳化ができる。(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を含むことで(C)成分のオルガノポリシロキサン乳化組成物は耐溶剤性や耐塩性の効果を発現する。

40

【0048】

(C)成分のオルガノポリシロキサンに対する(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の乳化力は(C)成分のオルガノポリシロキサンの重合度と(A)の分子内の一般式(2)で表わされる構造単位数に関係する。(C)成分のオルガノポリシロキサンの重合度が低い場合は、(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物に含まれる一般式(2)の構造単位数がある程度小さいものでしか乳化ができない場合がある。一方で、(C)成分のオルガノポリシロキサンの重合度が高い場合は、(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化

50

合物に含まれる一般式(2)の構造単位数がある程度大きくても乳化が可能である。

【0049】

ここで、(C)成分のオルガノポリシロキサンとは、25℃において2~100,000,000mPa・sの範囲のシリコンオイル、シリコンガム、シリコン樹脂などである。コーティング用途やヘアケア用途では、500,000mPa・s以上のものがよく、好ましくは500,000~100,000,000mPa・sであり、より好ましくは750,000~100,000,000mPa・sである。500,000mPa・sより粘度が低いと、コーティング剤として使用した際に耐摩耗性等が低下するおそれがあり、100,000,000mPa・sより粘度が高いと、乳化する際に装置に対して負荷が大きくかかるおそれがある。上記粘度は回転粘度計により25℃で測定される絶対粘度である。

10

【0050】

オルガノポリシロキサンとして、具体的には環状シロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジメチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルトリフルオロプロピルポリシロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリコンゴム、及びシリコンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、アルキル変性シリコン、アラキル変性シリコン、ビニル変性シリコン、アミノ変性シリコン、アミノ酸変性シリコン、フッ素変性シリコン、エポキシ変性シリコン、(メタ)アクリル変性シリコン、ヒドロキシ変性シリコンが例示される。

20

【0051】

なお、上記(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の含有量は、(C)成分のオルガノポリシロキサンの含有量を100質量部としたとき、1~50質量部である。好ましくは10~40質量部であり、より好ましくは20~35質量部である。ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の含有量が少なすぎると、乳化性の低下により(C)成分のオルガノポリシロキサンが乳化しない場合がある。また、耐溶剤性、耐塩性の低下が生じるおそれがある。一方で(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物が多すぎると、(C)成分のオルガノポリシロキサンの耐摩耗性等の特性を阻害する可能性がある。

30

【0052】

(B)成分の界面活性剤は、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルのようなノニオン界面活性剤等を挙げることができる。これらの具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどが挙げられる。また、官能基を有する反応性の界面活性剤を使用することも可能である。

40

【0053】

アニオン界面活性剤としては、ラウリルスルフェート等のアルキルスルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、モノアルキルポリオキシエチレンエーテル類の硫酸エステル塩、モノアルキルポリオキシエチレンエーテル類の酢酸エステル塩、アルキルナフチルスルホン酸及びその塩、アルカリ金属スルホシネート、アルカリ金属スルホサクシネート、アルキルリン酸及びその塩、モノアルキルポリオキシエチレンエーテル類のり

50

ン酸エステル塩、脂肪酸のスルホン化グリセリルエステル、アルキル硫酸アルカリ金属塩及び硫酸エステル類が挙げられる。これらの具体例としては、ラウリル硫酸、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステルナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、官能基を有する反応性の界面活性剤を使用することも可能である。

【0054】

カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩及び酢酸塩等が挙げられる。これらの具体例としては、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0055】

両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等を挙げることができる。これらの具体例としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインが挙げられる。

【0056】

アニオン界面活性剤やカチオン界面活性剤、両性界面活性剤は分子内に電荷をもっており、そのために用途が制限される場合がある。従って、好ましくはノニオン界面活性剤であり、乳化性の観点からより好ましくはポリオキシアルキレンアルキルエーテルもしくはポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルである。

【0057】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物において、(B)成分の界面活性剤の含有量は、(C)成分のオルガノポリシロキサンの含有量を100質量部としたとき、0~50質量部である。好ましくは0~40質量部であり、より好ましくは0~35質量部である。(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物のみで(C)成分のオルガノポリシロキサンを乳化できる場合は、(B)成分の界面活性剤を配合しなくてもよい。(B)成分の界面活性剤が50質量部より多いと、(C)成分のオルガノポリシロキサンの撥水性や耐摩耗性を阻害する可能性がある。なお、(B)成分を配合する場合、1質量部以上、特に5質量部以上であることが好ましい。

【0058】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物において、(D)成分の水は自己乳化型やエマルション型等の要求される製品の形態もしくは乳化性等の観点から必要に応じて添加され、従って(D)成分の水の含有量は、(C)成分のオルガノポリシロキサンの含有量を100質量部としたとき、0~10,000質量部である。好ましくは0~5,000質量部であり、より好ましくは0~1,000質量部である。1,000質量部より多いと安定性が低下し、大きく分離するおそれがある。(D)成分の水の含有量が上記の範囲内であれば、粒径は経時で変化することなく安定である。(D)成分の水を配合する場合、1質量部以上が好ましく、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上である。

【0059】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物には、界面活性剤の他に、保護コロイド剤ないし増粘剤としてポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、アルギン酸塩、キサンタンガム、アクリル酸重合体などの水溶性高分子を配合してもよい。更にオキサゾリン系化合物や芳香族カルボン酸塩等の抗菌剤ないし防腐剤、香料、酸化防止剤、防錆剤、染料、充

10

20

30

40

50

填剤、硬化触媒、有機粉体、無機粉体などを配合してもよい。

【0060】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物の具体的な乳化方法は以下の通りである。
(C)成分のオルガノポリシロキサンに対して、(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物、必要により(B)成分の界面活性剤を添加し、ゲートミキサーにより転相させる。所定の粒径になるまで2～180分攪拌した後、必要に応じて更に界面活性剤及び／又は水を加えてゲートミキサー、T. K. ホモディスパー(プライミクス社製商品名)もしくはT. K. ホモミキサー(プライミクス社製商品名)により希釈する。また、転相させる際に(D)成分の水を配合させてもよい。転相させる際に水を添加することで、乳化物の粒径のコントロールが可能であり、また乳化しやすくなる場合がある。転相させる際に水を添加する場合の具体的な乳化方法は以下の通りである。(C)成分のオルガノポリシロキサンに対して、(A)成分のポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物、必要により(B)成分の界面活性剤、(D)成分の水を添加し、ゲートミキサーにより転相させる。所定の粒径になるまで2～180分攪拌した後、必要に応じて更に界面活性剤及び／又は水を加えてゲートミキサー、T. K. ホモディスパー(プライミクス社製商品名)もしくはT. K. ホモミキサー(プライミクス社製商品名)により希釈する。

10

【0061】

乳化物中の(C)成分のオルガノポリシロキサンの濃度は1～90質量%の範囲であることが好ましい。1質量%未満では乳化物の安定性に問題があり、90質量%より大きい場合では乳化物の粘度が高く、取り扱いにくくなる。

20

【0062】

乳化する際の温度については、好ましくは0～80℃、より好ましくは0～50℃である。0℃未満もしくは80℃より高い温度では乳化しなくなる場合や製造した乳化物が不安定になる可能性がある。乳化する際の圧力については、常圧だけでなく減圧もしくは加圧でもよい。減圧もしくは加圧の環境下で乳化する場合、泡が混入しにくくなり、効果的に乳化できることがある。減圧にする場合の圧力は、原料の蒸気圧より高くし、原料が揮発しないように注意する。

【0063】

乳化には、必要に応じて、T. K. ホモミキサー(プライミクス社製商品名)、T. K. ホモディスパー(プライミクス社製商品名)、T. K. コンビミックス(プライミクス社製商品名)、アジホモミキサー(プライミクス社製商品名)、ホモミキサーとホモディスパーとアンカーミキサーを組み合わせた3軸型分散混練機コンビミックス(プライミクス社製商品名)、ハイビスディスパーミックス(プライミクス社製商品名)、T. K. ハイビスミックス(プライミクス社製商品名)、プラネタリーミキサー(井上製作所製商品名)、同方向スクリューもしくは異方向スクリューを有する2軸混合機であるHAAKE Mini Lab II(Thermo scientific社製商品名)やMC15、MC5(レオ・ラボ社製商品名)などを使用することも可能である。3軸型分散混練機コンビミックス(プライミクス社製商品名)やハイビスディスパーミックス(プライミクス社製商品名)を使用する場合はアンカーのみで乳化することも可能である。コロイドミルや高圧ホモジナイザーといった連続式の装置を使用し、乳化をすることも可能である。

30

40

【0064】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物の平均粒径は100μm以下であることが好ましい。100μmより平均粒径が大きい場合、乳化組成物の安定性が低下し、分離等が生じる可能性がある。本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物において、平均粒径が2μm以上のときはベックマンコールター社製Multisizer 3により測定することができる。平均粒径が2μm未満のときは堀場製作所製LA960もしくはLA920、又はベックマンコールター社製N4 PLUSにより測定することができる。なお、平均粒径の下限は特に限定されないが、通常0.1μm以上、特に0.5μm以上である

50

。

【0065】

本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物は、2鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基を末端に有するポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を乳化剤もしくは乳化助剤とした乳化組成物である。本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物はアルコール、ケトン、エステル等の極性溶剤に対して耐溶剤性があり、また塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の塩に対して耐塩性もある。通常、化粧品などには香料や保湿剤であるアルコール類を配合しており、柔軟剤にも香料であるアルコール類が含まれている。本発明のオルガノポリシロキサン乳化組成物はそのような化粧品や柔軟剤製品にも安定に配合することができる。2鎖型のポリオキシアルキレンアルキル基を末端に有するポリ

10

【実施例】

【0066】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、粘度はBM型もしくはBH型回転粘度計により測定した25℃における値である。また、30質量%トルエン溶液粘度とは対象となる化合物が30質量%になるようトルエンで希釈した後にBM型もしくはBH型回転粘度計により測定した25℃における絶対粘度の値である。また、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサンの粘度は25℃におけるオストワルド粘度計で測定される動粘度である。GPC(TOSOH製、HLC8220)はTHF溶媒のポリスチレン換算による重量平均分子量の値である。乳化物の平均粒径はベックマンコールター社製のMultisizer 3により25℃で測定される体積基準の体積平均粒径である。

20

【0067】

[実施例1]

30

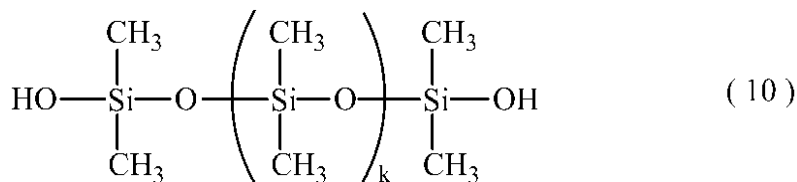
窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン[一般式(6)]($m=400$ 、 $R^1=CH_3$ 、粘度 $2,200\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ケイ素原子に結合した水素原子の量 $0.006\text{ mol}/100\text{ g}$)83質量部(83g)と不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物[一般式(7)]($r=1$ 、 $s=24$ 、 $t=8$ 、 $R^2=H$)17質量部(17g)とイソプロピルアルコール100質量部(100g)にpH調整剤として10質量%酢酸カリウムのエタノール溶液1.0質量部(1.0g)を加えた後、加熱し、内部温度を75℃とした。次いで、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して5ppm加え、8時間攪拌することで、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物Aを合成した(GPCによる重量平均分子量37,000)。これにノニオン界面活性剤サンニックSS-120(三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB14.5)100質量部(100g)を添加し、10~15mmHg、35~40℃の条件でイソプロピルアルコールを減圧留去し、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶解液Aを得た。

40

。

続いて、下記一般式(10)

【化 2 1】



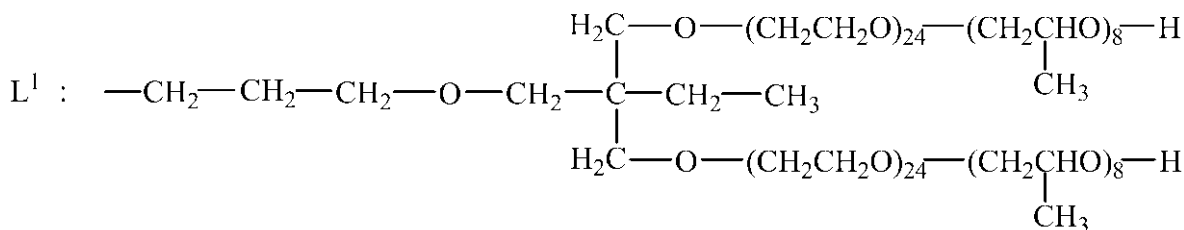
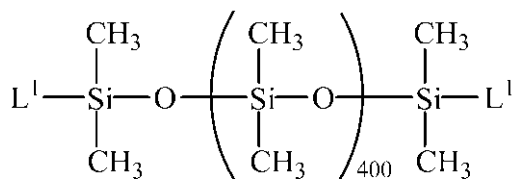
(k は下記粘度とする数を示す。)

で示される両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン (30 質量%トルエン溶液粘度 1, 400 mPa・s) 27.5 質量部 (27.5 g)、及びポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶解液 A 10 質量部 (10 g)、サンノック SS-120 (三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB 14.5) 12.5 質量部 (12.5 g) を T. K. ホモディスパー (プライミクス社製) で 500 ~ 2,000 rpm で約 10 分攪拌して乳化物 A を得た。平均粒径をベックマンコールター社製の Multisizer 3 で測定したところ、22.5 μm であった。

【0068】

【化 2 2】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物 A



【0069】

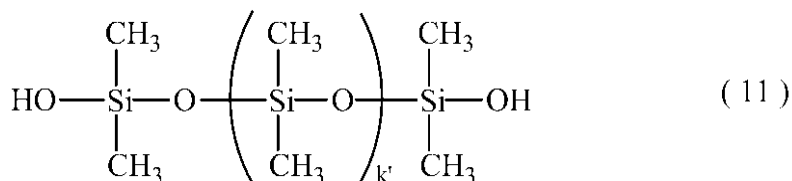
[実施例 2]

窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン [一般式 (9)] ($n_2 = 100$ 、 $R^1 = \text{CH}_3$ 、粘度 $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ケイ素原子に結合した水素原子の量 $0.03 \text{ mol}/100 \text{ g}$) 33 質量部 (66 g)、不飽和基含有ジオルガノポリシロキサン [一般式 (8)] ($n_1 = 200$ 、 $R^3 = \text{CH}_3$ 、粘度 $1,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、1 価オレフィン性不飽和基の量 $0.012 \text{ mol}/100 \text{ g}$) 31 質量部 (62 g) と不飽和基含有ジオルガノポリシロキサン [一般式 (8)] ($n_1 = 400$ 、 $R^3 = \text{CH}_3$ 、粘度 $5,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、1 価オレフィン性不飽和基の量 $0.0063 \text{ mol}/100 \text{ g}$) 20 質量部 (40 g) 及びイソプロピルアルコール 300 質量部 (600 g) に pH 調整剤として 10 質量%酢酸カリウムのエタノール溶液 1.0 質量部 (2.0 g) を加えた後、加熱し、内部温度が 75°C になったら、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して 5 ppm 加えて 2 時間攪拌した。次いで、不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物 [一般式 (7)] ($r = 1$ 、 $s = 24$ 、 $t = 8$ 、 $R^2 = \text{H}$) 17 質量部 (34 g) 及び白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して 5 ppm 加え、6 時間攪拌し、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物 B を合成した (GPC による重量平均分子量 81,000)。得られたポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物のイソプロパノール溶液 150 質量部 (300 g) に対してノニオン界面活性剤ターゲットール TMN-6

(ダウケミカル社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル 90 質量% 水溶液、H L B 13.1) 18.75 質量部 (37.5 g) を添加し、10~15 mmHg、35~40 °C の条件でイソプロピルアルコールを減圧留去し、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶解液 B を得た。

続いて、下記一般式 (11)

【化 2 3】



10

(k' は下記粘度とする数を示す。)

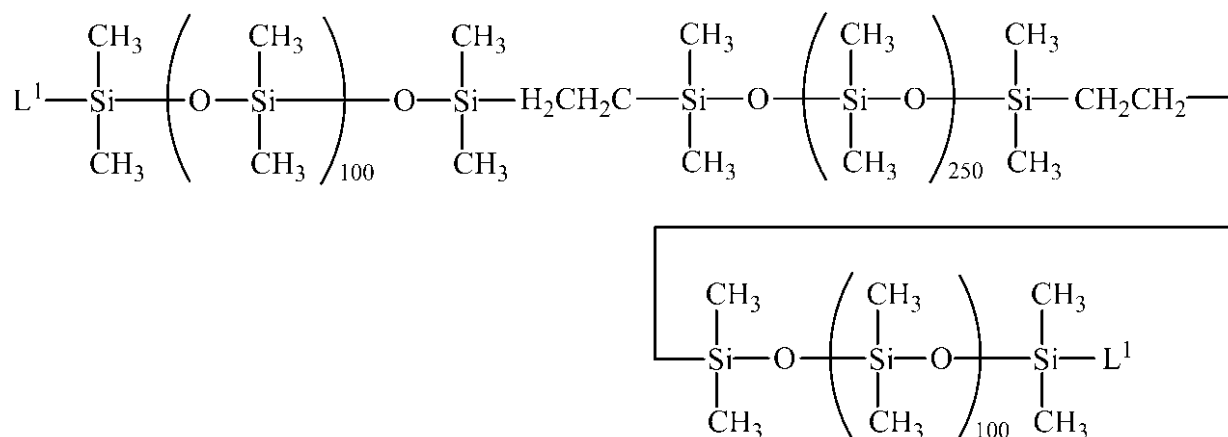
で示される両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン（30質量%トルエン溶液粘度47,000mPa・s）17.5質量部（35g）と合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶解液B7.5質量部（15g）をT.K.ハイビスミックス（プライミクス社製）40～50rpmで20分攪拌して乳化物Bを得た。平均粒径をバックマンコールター社製のMultiSizer3で測定したところ、3.5μmであった。

【 0 0 7 0 】

20

【化 2 4】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物B



30

(L^1 は上記の通りである。)

【 0 0 7 1 】

[实施例 3]

両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン〔一般式(11)〕(30質量%トルエン溶液粘度47, 000 mPa・s) 69質量部(44.5 g)と合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサンの界面活性剤溶解液B 29質量部(18.7 g)、水2質量部(1.3 g)をT. K. ハイビスミックス(プライミックス社製) 40~50 rpmで20分攪拌して乳化物Cを得た。平均粒径をベックマンコールター社製のMultiSizer 3で測定したところ、4.0 μmであった。

40

【 0 0 7 2 】

[实施例 4]

両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン〔一般式(11)〕(30質量%トルエン溶液粘度47, 000 mPa・s) 59.5質量部(44.6 g)と合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサンの界面活性剤溶解液B 25.5質量部(19.1

50

g)、水2質量部(1.5g)をT.K.ハイビスミックス(プライミクス社製)40~50rpmで20分攪拌した。更に、水13質量部(9.8g)を加えてT.K.ハイビスミックス(プライミクス社製)40~50rpmで20分攪拌して乳化物Dを得た。平均粒径をベックマンコールター社製のMultisizer3で測定したところ、4.4μmであった。

【0073】

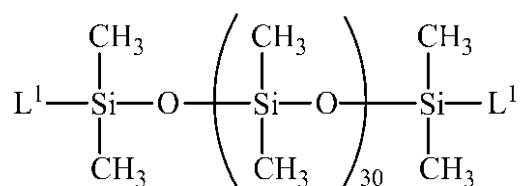
[比較例1]

窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン〔一般式(6)〕($m=30$ 、 $R^1=CH_3$ 、粘度 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 、ケイ素原子に結合した水素原子の量 $0.1\text{mol}/100\text{g}$)23質量部(23g)と不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物〔一般式(7)〕($r=1$ 、 $s=24$ 、 $t=8$ 、 $R^2=H$)77質量部(77g)とイソプロピルアルコール100質量部(100g)にpH調整剤として10質量%酢酸カリウムのエタノール溶液1.0質量部(1.0g)を加えた後、加熱し、内部温度を 75°C とした。次いで、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して5ppm加え、8時間攪拌することで、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成した。次いで、 $10\sim15\text{mmHg}$ 、 $35\sim40^\circ\text{C}$ の条件でイソプロピルアルコールを減圧留去した。ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物CのGPCによる重量平均分子量は6,000である。

続いて、合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物Cを10質量部(10g)とノニオン界面活性剤TERGITOL-TMN-6(ダウケミカル社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル90質量%水溶液、HLB13.1)5.5質量部(5.5g)と上記一般式(10)の両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン(30質量%トルエン溶液粘度 $1,400\text{mPa}\cdot\text{s}$)35質量部(35g)をT.K.ハイビスミックス(プライミクス社製)40~50rpmで60分攪拌して乳化物Eを得た。平均粒径をベックマンコールター社製のMultisizer3で測定したところ、 $2.9\mu\text{m}$ であった。

【化25】

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物C



(L^1 は上記の通りである。)

【0074】

[比較例2]

窒素雰囲気下、両末端ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン〔一般式(6)〕($m=60$ 、 $R^1=CH_3$ 、粘度 $75\text{mm}^2/\text{s}$ 、ケイ素原子に結合した水素原子の量 $0.05\text{mol}/100\text{g}$)55質量部(55g)と不飽和基含有ポリオキシアルキレンアルキルエーテル($CH_2=CH(CH_2)_9O(CH_2CH_2O)_{21}(CH_2CHCH_3O)_7H$)45質量部(45g)とイソプロピルアルコール100質量部(100g)にpH調整剤として10質量%酢酸カリウムのイソプロピルアルコール溶液1.0質量部(1.0g)を加えた後、加熱し、内部温度を 75°C とした。次いで、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して5ppm加え、8時間攪拌することで、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物を合成した。窒素バブリングをしながら $110\sim120^\circ\text{C}$ 、 30mmHg 以下で減圧をして、イソプロパノールを留去し、ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物D(一般式(12)、GPCによる重量平均分子量は9,500)を得た。

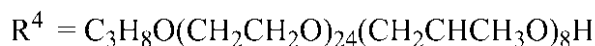
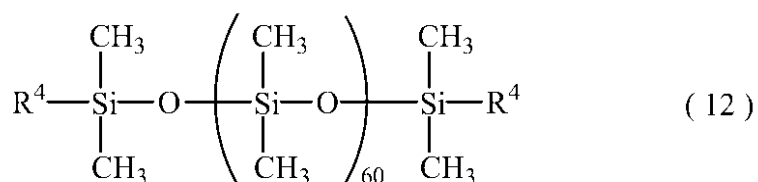
合成したポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物D〔一般式(12)〕10質量部(10g)とノニオン界面活性剤TERGITOL-TMN-6(ダウケミカル社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル90質量%水溶液、HLB13.1)5.5質量部(5.5g)と両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン〔一般式(11)〕(30質量%トルエン溶液粘度47,000mPa・s)35質量部(35g)をT.K.ハイビスミックス(プライミクス社製)40~50rpmで15分攪拌して、乳化物Fを得た。平均粒径をベックマンコールター社製のMultisizer3で測定したところ、2.7μmであった。

【0075】

【化26】

10

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物D



【0076】

20

〔比較例3〕

窒素雰囲気下、ケイ素原子結合水素原子含有ジオルガノポリシロキサン〔一般式(13)〕77質量部(77g)と不飽和基含有ポリオキシアルキレンアルキルエーテル($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{24}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_8\text{H}$)を23質量部(23g)とイソプロピルアルコール150質量部(150g)及びpH調整剤として10質量%酢酸カリウムのイソプロピルアルコール溶液1.0質量部(1.0g)を加えた後、加熱し、内部温度を75℃とした。次いで、白金のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液を白金金属としてシロキサンに対して5ppm加え、8時間攪拌することで、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン化合物を合成した。サンノニックSS-120(三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB14.5)50質量部(50g)を加えた後、窒素バブリングを行いながら30~45℃、10~15mmHgに減圧してイソプロピルアルコールを留去し、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶液E(一般式(14)、GPCによる重量平均分子量は53,000)を得た。

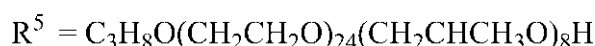
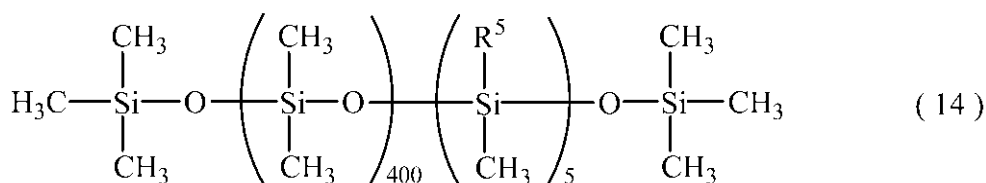
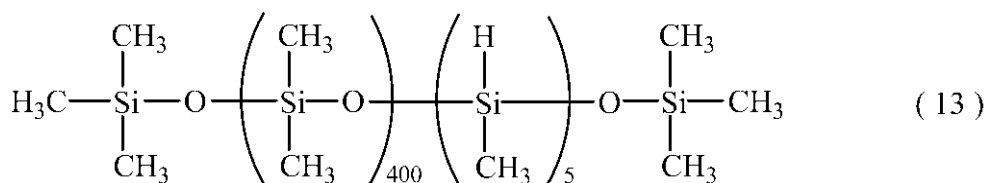
30

合成したポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン化合物の界面活性剤溶液E15質量部(15g)及び両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン〔一般式(11)〕(30質量%トルエン溶液粘度47,000mPa・s)35質量部(35g)を配合し、T.K.ホモディスパー(プライミクス社製)で500~2,000rpmで約10分攪拌したが、両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンは乳化しなかった。

【0077】

40

【化 27】



【0078】

[比較例 4]

ポリオキシアルキレン変性ジオルガノポリシロキサン化合物 D [一般式 (12)] 10 質量部 (5g) とノニオン界面活性剤サンノニック SS-120 (三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB14.5) 35 質量部 (17.5g) と両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン [一般式 (10)] (30 質量%トルエン溶液粘度 1, 400 mPa・s) 55 質量部 (27.5g) を T. K. ホモディスパー (プライミクス社製) 500~2, 000 rpm で 10 分攪拌して乳化物 G を得た。平均粒径をベックマンコールター社製の Multisizer 3 で測定したところ、4.4 μm であった。

【0079】

[比較例 5]

ノニオン界面活性剤サンノニック SS-120 (三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB14.5) 10 質量部 (10g) と両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン [一般式 (10)] (30 質量%トルエン溶液粘度 1, 400 mPa・s) 55 質量部 (55g) とイオン交換水 7 質量部 (7g) を T. K. ホモディスパー (プライミクス社製) 500~2, 000 rpm で 10 分攪拌し、更にイオン交換水 28 質量部 (28g) を加え、T. K. ホモミキサー (プライミクス社製) 800~4, 000 rpm で攪拌して乳化物 H を得た。平均粒径をベックマンコールター社製の Multisizer 3 で測定したところ、4.3 μm であった。

【0080】

[比較例 6]

ノニオン界面活性剤サンノニック SS-120 (三洋化成社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB14.5) 10 質量部 (10g) と両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン [一般式 (11)] (30 質量%トルエン溶液粘度 47, 000 mPa・s) 55 質量部 (55g) とイオン交換水 7 質量部 (7g) を T. K. ホモディスパー (プライミクス社製) 500~2, 000 rpm で 10 分攪拌したが、乳化できなかった。

【0081】

上記実施例、比較例について、下記の乳化性及び耐アルコール性の評価を行った。結果を表 1, 2 に示す。

乳化性：実施例 1~4、比較例 1~6 による両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンの乳化の可否を、サンプル 0.5g とイオン交換水 9.5g をガラス瓶に入れて振とうし、外観を観察した。

○：水にサンプルの分散が可能

×：水にサンプルの分散が不可

10

20

30

40

50

乳化物 A～G に対して耐アルコール性試験を行った。

耐アルコール性：乳化物 A～G 2.0 g とイソプロピルアルコール 8.0 g をガラス瓶に入れて振とうし、溶液の状態を観察した。

○：オルガノポリシロキサンが析出がほとんどなく、乳化物がイソプロピルアルコールに分散した状態

×：イソプロピルアルコールにより乳化物が破壊され、オルガノポリシロキサンが析出した状態

【0082】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	乳化物 A	乳化物 B	乳化物 C	乳化物 D
乳化性	○	○	○	○
耐アルコール性	○	○	○	○

10

【0083】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	乳化物 E	乳化物 F	—	乳化物 G	乳化物 H	—
乳化性	○	○	×	○	○	×
耐アルコール性	×	×	—	×	×	—

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 77/50 (2006.01)	C 0 8 G 77/50	
C 0 8 L 83/14 (2006.01)	C 0 8 L 83/14	
A 6 1 K 8/06 (2006.01)	A 6 1 K 8/06	
A 6 1 K 8/894 (2006.01)	A 6 1 K 8/894	

(72)発明者 高田 有子
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 作田 晃司
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 青木 俊司
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

F ターム (参考) 4C083 AD161 BB04 BB32 DD31 EE07 FF01
4D077 AA03 AA05 AA09 AB06 AB10 AB11 AB20 AC01 BA03 BA07
DD04Y DD05Y DD10Y DD30Y DD32Y DD33Y DD56Y DE02Y DE04Y DE06Y
DE10Y
4J002 CH02Y CP03X CP18W FD31Y GB00 GH00 HA07
4J246 AA03 AB12 AB15 BA020 BA02X BB020 BB02X BB130 BB133 BB13X
BB140 BB143 BB14X CA010 CA01U CA01X CA230 CA240 CA24X CA560
CA56E EA14 EA15 EA17 FC131 FC132 FC161 FC162 FC221 FC222
HA34

【要約の続き】

【選択図】 なし