

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4939215号
(P4939215)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.	F I
CO8G 77/26 (2006.01)	CO8G 77/26
CO8L 83/08 (2006.01)	CO8L 83/08
A61K 8/895 (2006.01)	A61K 8/895
CO8J 3/03 (2006.01)	CO8J 3/03 C F H
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00

請求項の数 11 (全 19 頁)

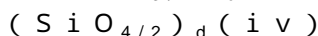
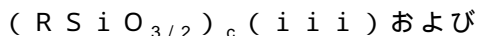
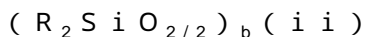
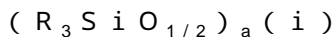
(21) 出願番号	特願2006-520219 (P2006-520219)	(73) 特許権者	596012272 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード 2200
(86) (22) 出願日	平成16年7月7日(2004.7.7)	(74) 代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
(65) 公表番号	特表2007-525559 (P2007-525559A)	(74) 代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(43) 公表日	平成19年9月6日(2007.9.6)	(74) 代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/021777	(72) 発明者	ゴードン、グレン アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドラン ド、コリングウッド・ストリート 371 4
(87) 国際公開番号	W02005/010076		
(87) 国際公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)		
審査請求日	平成19年4月24日(2007.4.24)		
(31) 優先権主張番号	60/487,698		
(32) 優先日	平成15年7月16日(2003.7.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノ官能性シリコーン樹脂とそれらを含むエマルジョン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

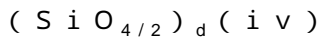
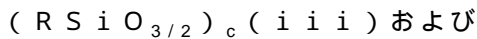
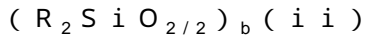
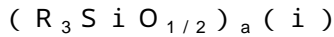
構成単位



(式中、Rは、独立して、アルキル基、アリール基またはアミノ官能性炭化水素基であり、aは0.4未満の値を有し、bは0.15より大きい値を有し、cは0より大きく0.7までの値を有し、dは0.2未満の値を有し、a + b + c + dの値が1である)を含み、ただし、ケイ素原子の3~50モルパーセントが、構成単位(i)、(ii)または(iii)のアミノ官能性炭化水素基を含有し、該アミノ官能性シリコーン樹脂の-NH-当量が100~1,500であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂は、原液、溶液、または溶解可能な固体の形態であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂には構成単位(ii)が20重量パーセントより多く存在し、構成単位(ii)の0重量パーセントがアミノ官能性シリコーン樹脂の $Me_2SiO_{2/2}$ の構成単位であり、ケイ素結合R基の50重量パーセントより多くがケイ素結合アリール基であることを条件とする、アミノ官能性シリコーン樹脂。

【請求項2】

構成単位



(式中、Rは、独立して、アルキル基、アリール基またはアミノ官能性炭化水素基であり、aは0.4未満の値を有し、bは0.15より大きい値を有し、cは0より大きく0.7までの値を有し、dは0.2未満の値を有し、 $a + b + c + d$ の値が1である)を含み、ただし、ケイ素原子の3~50モルパーセントが、構成単位(i)、(ii)または(iii)のアミノ官能性炭化水素基を含有し、該アミノ官能性シリコーン樹脂の-NH-当量が100~1,000であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂は、原液、溶液、または溶解可能な固体の形態であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂には構成単位(ii)が20重量パーセントより多く存在し、構成単位(ii)の0重量パーセントがアミノ官能性シリコーン樹脂の $Me_2SiO_{2/2}$ の構成単位であり、ケイ素結合R基の50重量パーセントより多くがケイ素結合アリール基であることを条件とするアミノ官能性シリコーン樹脂。

10

【請求項3】

前記Rが、独立して、メチル、フェニル、または式 R^1NHR^2 もしくは $R^1NHR^1NHR^2$ (式中、各々の R^1 は、独立して、少なくとも2個の炭素原子を有する二価の炭化水素基で、 R^2 は水素またはアルキル基である)を有するアミノ官能性炭化水素基から選択される、請求項1または2に記載のアミノ官能性シリコーン樹脂。

20

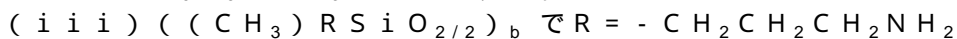
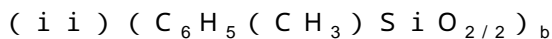
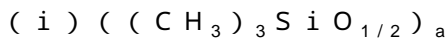
【請求項4】

- $CH_2CH_2NH_2$ 、
 - $CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 - $CH_2CH(CH_3)NH_2$ 、 - $CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 - $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 - $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 - $CH_2CH_2NHCH_3$ 、 - $CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、 - $CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$ 、
 - $CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、 - $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、
 - $CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 - $CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 - $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_3$ 、 - $CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、
 - $CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、 および
 - $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、
 からアミノ官能性炭化水素基が選択される、請求項1~3のいずれか1項に記載のアミノ官能性シリコーン樹脂。

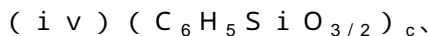
30

【請求項5】

前記アミノ官能性シリコーン樹脂が、構成単位：

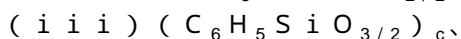
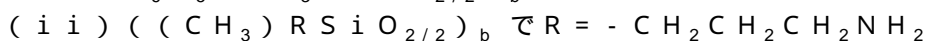


40



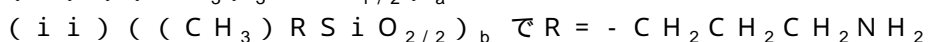
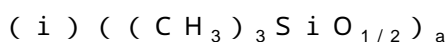
を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：



を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：



50

(iii) $(RSiO_{3/2})_c$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iv) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iii) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

または

構成単位：

(i) $(CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2})_b$

(iii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iv) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$

(v) $(SiO_{4/2})_d$

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

(式中、a, b, c および d は上記に記載のとおりである)

から選択される、請求項 1 または 2 に記載のアミノ官能性シリコーン樹脂。

【請求項 6】

前記アミノ官能性シリコーン樹脂が、構成単位：

(i) $(CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2})_b$

(iii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iv) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2})_b$

(ii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iii) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iii) $(RSiO_{3/2})_c$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iv) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$

(iii) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(CH_3)_2RSiO_{1/2})_a$ で $R = -CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$

(ii) $(C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2})_b$

(iii) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(CH_3)RSiO_{2/2})_b$ で $R = -CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$

(ii) $(C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2})_b$

(iii) $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 、

10

20

30

40

50

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $((\text{C H}_3)_2 \text{R S i O}_{1/2})_a$ で $\text{R} = - \text{C H}_2 (\text{C H}_3) \text{C H C H}_2 \text{N H C H}_3$

(i i) $(\text{C}_6\text{H}_5 (\text{C H}_3) \text{S i O}_{2/2})_b$

(i i i) $(\text{S i O}_{4/2})_d$ 、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、または

構成単位：

(i) $((\text{C H}_3)_3 \text{S i O}_{1/2})_a$

(i i) $(\text{C}_6\text{H}_5 (\text{C H}_3) \text{S i O}_{2/2})_b$

(i i i) $((\text{C H}_3) \text{R S i O}_{2/2})_b$ で $\text{R} = - \text{C H}_2 \text{C H}_2 \text{C H}_2 \text{N H}_2$

(i v) $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{S i O}_{3/2})_c$

(v) $(\text{S i O}_{4/2})_d$

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

(式中、 a , b , c および d は上記に記載のとおりである)

から選択される、請求項 1 または 2 に記載のアミノ官能性シリコーン樹脂。

【請求項 7】

(A) 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアミノ官能性シリコーン樹脂

(B) 少なくとも 1 つの界面活性剤；および

(C) 水

を含むエマルジョン組成物。

【請求項 8】

式中、 a が 0 . 1 ~ 0 . 3 の値を有し、 b が 0 . 2 ~ 0 . 4 の値を有し、 c が 0 . 2 ~ 0 . 5 の値を有し、 d が 0 の値を有し、ケイ素原子の 1 0 ~ 3 0 モルパーセントが、前記構成単位 (i)、(i i) または (i i i) のアミノ官能性炭化水素基を含み、前記アミノ官能性シリコーン樹脂の - N H - 当量は 1 5 0 ~ 3 5 0 までであり、該アミノ官能性シリコーン樹脂には構成単位 (i i) が 2 0 ~ 5 0 重量パーセント存在し、構成単位 (i i) の 0 重量パーセントが該アミノ官能性シリコーン樹脂の $\text{M e}_2 \text{S i O}_{2/2}$ の構成単位であり、ケイ素結合 R 基の 5 0 ~ 7 5 重量パーセントがケイ素結合アリール基である、請求項 7 に記載のエマルジョン組成物。

【請求項 9】

前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、またはそれらの組み合わせから選択される、請求項 7 または 8 に記載のエマルジョン組成物。

【請求項 1 0】

前記エマルジョン組成物が、香水類、防腐剤類、ビタミン類、セラミド類、アミノ酸誘導体類、リポソーム類、ポリオール類、植物類、コンディショニング剤類、グリコール類、ビタミン A、ビタミン C、ビタミン E、プロビタミン B 5、サンスクリーン剤類、保湿剤類、防腐剤類、エモリエント類 (皮膚軟化剤類)、密封剤類、エステル類、顔料類、またはセルフトニング剤類から選択される少なくとも一つの構成成分をさらに含む、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のエマルジョン組成物。

【請求項 1 1】

前記エマルジョン組成物が、噴霧乾燥された複合粒子の形態である、請求項 8 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のエマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、選択性有機物質と、強くて (tough)、耐水性、耐溶剤性および耐熱性の混成物質をつくるために使用され得る新規なアミノ官能性シリコーン樹脂に関する。該アミノ官能性樹脂は当技術分野で知られているよりも高いアリール含有量、 $\text{R}_2 \text{S i O}_{2/2}$ 含有量およびアミン含有量を有する。アミノ官能性シリコーン樹脂は当技術分野に知られている

10

20

30

40

50

。例えば米国特許第5,262,507号明細書ではアミノ官能性シリコーン樹脂が公開されおり、それは(i) $\text{PhSiO}_{3/2}$ 、(ii) R_2SiO 、および(iii)本質的に $a \cdot \text{H}_2\text{NR}_i\text{SiO}_{3/2}$ 、 $b \cdot \text{R}_{iv}\text{HNR}_{ii}\text{SiO}_{3/2}$ 、 $c \cdot (\text{R}_{iv}\text{HNR}_{ii})_{3-y}(\text{R}_v)_y\text{SiO}_{1/2}$ 、 $d \cdot (\text{H}_2\text{NR}_{ii})_{3-x}(\text{R}_v)_x\text{SiO}_{1/2}$ および、 $e \cdot a, b, c$ 、およびdの混合物からなる群から選択されるアミノ官能性シロキシ構成単位を含む(式中、Phがフェニル基である)；各々のRが、独立してフェニルおよび1~3の炭素原子のアルキル基であり、(ii)の中のRが各々の場合にアルキル基であり得、それらはシリコーン樹脂中の(ii)の10重量パーセント未満であり得、更に同じケイ素原子で(ii)中の1つのRがアルキル基であり、そして(ii)の中の1つのRがフェニル基であり、シリコーン樹脂における(ii)は15重量パーセント未満の存在であり； R_i がアルキレン、アリーレン、アルカリレン(alkarylene)、および1~10の炭素原子を有するアラルキレン(aralkylene)、および $-\text{R}_{ii}\text{NHR}_{iii}-$ (式中、 R_{ii} と R_{iii} が、各々独立してアルキレン、アリーレン、アルカリレン(alkarylene)および炭素原子が1~10のアラルキレン(aralkylene)である)から選択される二価の炭化水素基であり；各々xとyが0、1、または2の値を有し； R_{iv} がメチル、エチル、プロピル、またはフェニルから選択され； R_v がメチルおよびフェニルから選択され、そして該アミノ官能性シリコーン樹脂は350~1,000の範囲内で-NH-当量を有している。

10

【背景技術】

【0002】

20

米国特許第4,988,778号明細書では、(i)アミノアルコキシシランと(ii)ヒドロキシ官能性化合物およびアミン官能性化合物とを反応させることにより調製される安定なポリアミン官能性シラン樹脂が公開されている。該アミノアルコキシシランは典型的な化学式として： $\text{RNH}^1\text{Si}(\text{R}^2)_m(\text{OR}^3)_n$ (式中、Rは水素、4以下の炭素原子のアルキル基、アルキル基における炭素数が6以下である、アミノアルキル基、アルカリアミノアルキル基またはアルコキシシラノアルキル基であり； R^1 はシクロアルキレン、アリール基または1~6の炭素原子を有するアルキレン、であり； R^2 はシクロアルキル、アリールまたは1~10の炭素原子を有するアルキル基であり； R^3 は1~約4の炭素原子を有する低級アルキル基であり；mは0または1であり；nは3~2であり；そして $m+n=3$ である。開示されたある特定のアミノアルコキシシランには、アミノエチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルジメトキシメチルシラン、アミノプロピルジエトキシメチルシラン、アミノエチル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、およびイミノビス(プロピルトリメトキシシラン)が挙げられる該ヒドロキシとアミノ官能性化合物はアミノアルコール、アミノポリアルコール、ポリアミノアルコールまたはポリアミノポリアルコールとして開示されている。

30

【0003】

米国特許第5,110,891号明細書では、その化学式は $\text{R}_3\text{SiO}[\text{R}_2\text{SiO}]_x[\text{RQ}^1\text{SiO}]_y[\text{RQSiO}]_z\text{SiR}_3$ で、式中、Rが1~4つの炭素原子のアルキル基、OH、アルコキシ基またはフェニル基であり、少なくともR基の合計の55パーセントがメチルであることを表し；Qは $-\text{R}_2\text{Z}$ のアミン官能性置換基で、式中 R_2 が3~6の炭素原子の二価のアルキレン基であり、そしてZが、 $-\text{NR}_2^3$ 、 $-\text{NR}^3(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2^3$ 、および $-\text{NR}^3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}^3)(\text{C}=\text{O})\text{R}^4$ からなる群から選択される一価の基であり、式中 R^3 は水素または1~4つの炭素原子のアルキル基を表し、 R^4 は1~4の炭素のアルキル基を表し、およびnが2~6の整数であり；x、yおよびzは約25~約800の範囲内の整数の合計であり；4が少なくとも一つであり；そして Q^1 が付加的に少なくとも一つのケイ素結合加水分解性基を有する炭素と結合したケイ素原子を包含する上記に定義されるアミノ官能性置換基を表すアミノ官能性有機ケイ素化合物が開示されている

40

【0004】

50

米国特許第5,489,482号明細書では、一般式(1): $R_a R'_{3-a} SiO(R_2 SiO)_m (RR' SiO)_n SiR_a R'_{3-a}$ 、(式中Rが同一または異なっており、それぞれ1~6の炭素原子を有する一価の炭化水素基、ヒドロキシル基、または水素原子を表し、各々R'はアミノ基含有有機基を表し、aが0~3の整数であり、mが1またはそれ以上の整数であり、nは5またはそれ以上の整数であり、m+nが2,000またはそれ以上の整数である)で表されるアミン改質高重合度ポリシロキサンを含む薄膜形成組成物が開示されており、有機溶媒に溶解して、その薄膜形成組成物が滑らかなやわらかい薄膜を与えることができ、従来型の薄膜形成組成物と比較して水の撥水性、水の抵抗、感触、そして耐久性が優れている。

【0005】

10

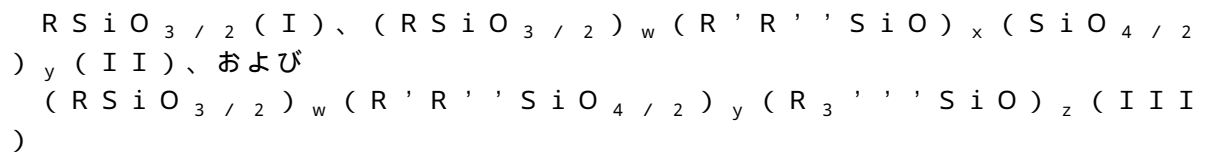
米国特許第5,840,951号明細書では、反応性アミノ基を含有する有機ケイ素化合物、それらの調製法およびそれらの利用法が開示されている。

【0006】

米国特許第3,890,269号明細書では、有機ポリシロキサンおよびアミノ官能性シランまたはシロキサンを含有する平衡化混合物を含むアミノ官能性有機ポリシロキサンの調製方法が開示されている。

【0007】

米国特許第5,152,984号明細書では、アミノ官能性シランとシリコーン樹脂の反応生成物を含むアミノ官能性シリコーン樹脂が開示され、該シリコーン樹脂は、一般式



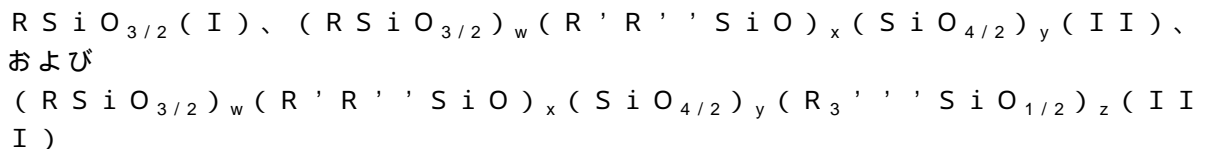
20

(式中、R、R'、R''、およびR'''は1~20の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール、およびアルキルアリール基)から成る群から選択され、;およびw、x、y、およびzが0~約1,000の値の整数であり、wとyの合計が少なくとも1である)で表される群から選択される。

【0008】

米国特許第5,126,126号明細書では、薄膜形成物質と薄膜形成物質のための溶媒との混合物を含む髪処理組成物が開示され、該薄膜形成物質は環状シリルアミンとシリコーン樹脂を直接混合して得られる反応生成物であるアミノ官能性シリコーン樹脂であり、該シリコーン樹脂は、

30



(式中のR、R'、R''、およびR'''は1~20の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール、およびアルキルアリール基であり、そしてx、y、およびzが0~約1,000の値の整数であり、そしてwが1~約1,000の値を有する整数である)から成る群から選択される式を有する。

40

【0009】

米国特許第4,972,029号明細書では、炭素を介してケイ素に結合され、かつ少なくとも1つの水素原子が直接に該窒素原子に結合している塩基性窒素を含有するケイ素化合物でエポキシ樹脂を架橋し、その後該架橋エポキシ樹脂を調整することにより得られる、耐熱性の架橋エポキシ樹脂が開示されている。

【0010】

ゲージ構造のアミノ官能性シリコーン樹脂は、タイトルが「(A Polyimide Nanocomposite from Octa(aminophenyl)silsesquioxane)」である学術論文、(R. タマキ、J. チョイ(Choi)、およびR. M. ライネ(Laine)、ケミカルマテリアルズ(Che-mical Materials)、15巻、793~797ページ(2003))およ

50

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、および
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ によって例示され
 る。該アルキル基の R^2 は上記の R において例示したものである。 R^2 がアルキル基であ
 る場合、典型的にはメチルである。

【0015】

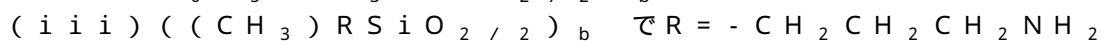
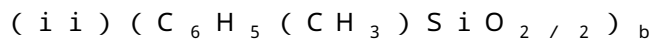
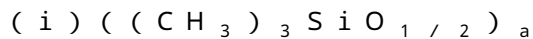
典型的なアミノ官能性炭化水素基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$
 H_2NH_2 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
 HCH_3 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$
 H_2 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$
 CH_2NHCH_3 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}$
 $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、である。

10

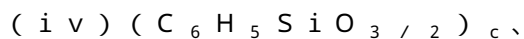
【0016】

本発明のアミノ官能性シリコーン樹脂は、

構成単位：

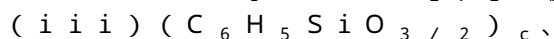
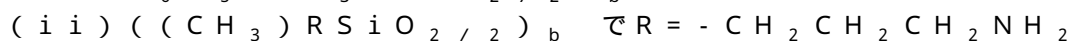
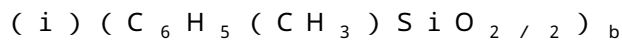


20



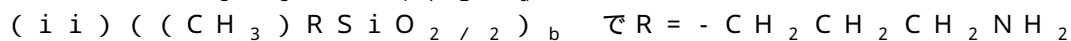
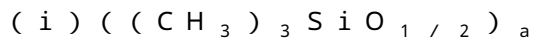
を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

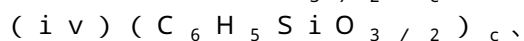
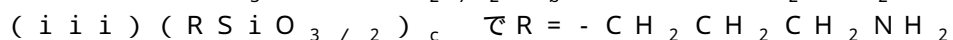


を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

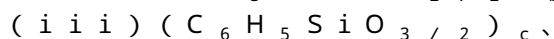
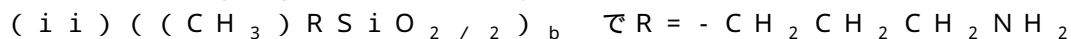
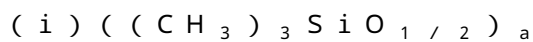


30



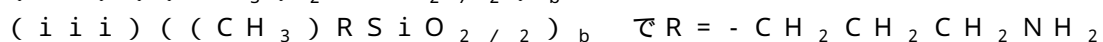
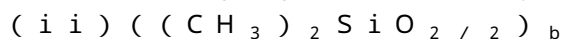
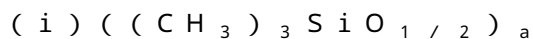
を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

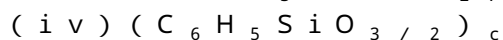


を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

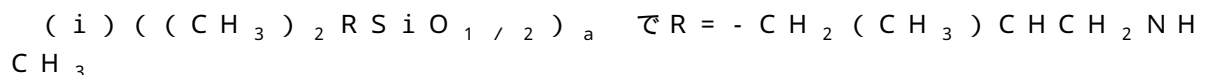


40

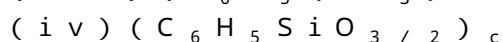
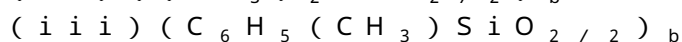
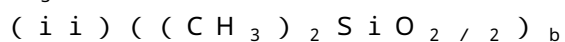


を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：



CH_3



50

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(\text{CH}_3)_2 \text{RSiO}_{1/2}$)_a で $\text{R} = -\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$

(ii) $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$)_b

(iii) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$)_c

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$)_b で $\text{R} = -\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$

(ii) $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$)_b

(iii) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$)_c、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

構成単位：

(i) $(\text{CH}_3)_2 \text{RSiO}_{1/2}$)_a で $\text{R} = -\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NHCH}_3$

(ii) $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$)_b

(iii) $(\text{SiO}_{4/2}$)_d、

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、および

構成単位：

(i) $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$)_a

(ii) $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$)_b

(iii) $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$)_b で $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

(iv) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$)_c

(v) $(\text{SiO}_{4/2}$)_d

を含むアミノ官能性シリコーン樹脂、

(式中、a、b、cおよびdは上記に記載のとおりである)

によって例示される。

【0017】

アミノ官能性シリコーン樹脂において、aが典型的に0.1~0.3の値を有し、bが典型的に0.2~0.4の値を有し、cが典型的に0.2~0.5の値を有し、dが典型的に0の値を有する。一般に、ケイ素原子の10~30モルパーセントが構成単位(i)、(ii)または(iii)のアミノ官能性炭化水素基を含有し、アミノ官能性シリコーン樹脂の-NH-当量が一般に100~1,500であり、代替的には100~1,000であり、あるいは150~350であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂には構成単位の(ii)が一般に20~50重量パーセントが存在し、一般に構成単位(ii)の0~5重量パーセントがアミノ官能性シリコーン樹脂の $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ の構成単位であり、ケイ素結合のR基が一般的に50~75重量パーセントのケイ素結合アリール基である。

【0018】

一般的には、本発明のアミノ官能性シリコーン樹脂は、ヒドロキシ含有シロキサン樹脂と環状シラザンの反応により、またはアルコキシシランの加水分解重縮合による2つの方法の1つによって調製される。場合によっては、非アミノ官能性アルコキシシランの加水分解を強酸での触媒によって行った後、アミノ官能性シランを添加し、これらの種を塩基性触媒で平衡化し、アミノ官能性シリコーン樹脂を得た。他の場合では、完全な加水分解が、開始時から存在するアミノ官能性アルコキシシラン(1種または複数種)を伴う塩基触媒条件下で行われた。両方の場合において、該加水分解後、副生成物のアルコールの除去をし、ろ過および溶媒を除去して生産物を得た。

【0019】

より具体的には、本発明のアミノ官能性シリコーン樹脂は45~60重量%のアリール

10

20

30

40

50

トリアルコキシシラン、アリールアルキルジアルコキシシラン、 α -アミノアルキルトリアルコキシシラン、 β -アミノアルキルジアルコキシシランおよび/または γ -アミノアルキルモノアルコキシシランの混合物を調製すること、任意に35重量%までの芳香族溶媒に前記混合物を溶解することによって製造できる。この混合物はその後1~20重量%の脱イオン水で加水分解され、その後副生成物のアルコールを留去する。その生じる生成物は、その後任意に50重量%までのトリアルキルアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン(HMDZ)、 α -アミノアルキルジアルコキシシラン、 β -アミノアルキルモノアルコキシシランおよび/またはジアルキルジアルコキシシランと反応させ、35重量%までの付加的溶媒、および20重量%までの水を加えることができ、触媒量(0~0.1重量% KOH)の水酸化カリウム水溶液がその後任意に加えられ、そしてその水は共沸により除去される。該水酸化物は、もし添加された場合、塩酸や酢酸で中和され、水は再び共沸により除去される。該混合物はその後濾過されて、そして溶媒を除去してアミノ官能性シリコーン樹脂を生じる。典型的には該アリール基がフェニルであり、アルキル基がメチルであり、アルコキシ基がメトキシまたはエトキシのいずれか、そして該アミノ基は上記に記載されたアミノ官能性炭化水素基である。本発明の該アミノ官能性シリコーン樹脂は、20~50重量%までのアリールトリアルコキシシランおよび/またはアリールアルキルジアルコキシシランを加水分解すること、脱イオン水(0~10重量%)と共に0~0.05重量%のトリフルオロメタンスルホン酸(TFMSA)によって触媒し、その後副生成物のアルコールを留去することにより製造される。35重量%までのヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、10重量%までの水、および任意の40重量%までのトルエンが加えられ、そしてその混合物は50~60℃に熱せられ、その後任意に揮発物を留去する。20重量%までの α -アミノアルキルトリアルコキシシラン(APTES)、 β -アミノアルキルモノアルコキシシランまたは γ -アミノアルキルジアルコキシアルキルシランが、10重量%までの水を加え、その後アルコールを留去する。(もし早期に加えていないならば)40重量%までのトルエンが加えられ、10重量%までの水、および任意の触媒量(0~0.1重量% KOHにする)の1.0Nの水酸化カリウム水溶液が加えられ、そして水が共沸により除去された。もし水酸化カリウム水溶液が加えられたならば、該水酸化物は1.0NのHClまたは酢酸で中和され、そして水は再び共沸により取り除かれる。該混合物は濾過され、そして溶媒を除去して、アミノ官能性シリコーン樹脂が生成される。典型的には、該アリール基はフェニルであり、該アルキル基はメチルであり、該アルコキシ基はメトキシまたはエトキシのいずれかであり、そして該アミノ基は上記に記載されたアミノ官能性炭化水素基である。

【0020】

本発明の前記アミノ官能性シリコーン樹脂は、任意にキシレンに溶解され、脱イオン水で加水分解された、アリールトリアルコキシシラン、アリールアルキルジアルコキシシランおよび γ -アミノアルキルジアルコキシアルキルシランの混合物を調製した後、副生成物のアルコールを留去することによって製造することもできる。その生じる生産物はその後、トリアルキルアルコキシシラン、追加のキシレンと追加の水と反応させた後、水を共沸除去する。この反応混合物の一部に、追加のキシレンとコロイドのシリカ分散が加えられ、そして該水は共沸により除去される。該混合物は濾過されて、そして溶媒が除去されて該シリコーン樹脂が生成される。典型的には、該アリール基はフェニルであり、該アルキル基はメチルであり、該アルコキシ基はメトキシまたはエトキシのいずれかであり、そして該アミノ基は上記に記載されたアミノ官能性炭化水素基である。

【0021】

本発明の該アミノ官能性シリコーン樹脂はまた、任意でキシレンに溶解され、そして脱イオン水で加水分解したアリールトリアルコキシシランとアリールアルキルジアルコキシシランの混合物を調製した後、副生成物のアルコールを留去することにより製造されうる。次いで、該生じる生成物をシクロシラザンと反応させる。該混合物をろ過し、溶媒を除去してシリコーン樹脂を得る。典型的には、該アリール基はフェニルであり、該アルキル基はメチルであり、該アルコキシ基はメトキシまたはエトキシのいずれかであり、該アミ

10

20

30

40

50

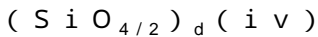
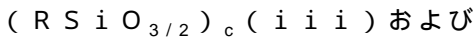
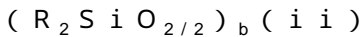
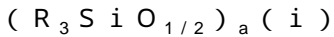
ノ基は上記に記載されたアミノ官能性炭化水素基である。

【0022】

本発明の該アミノ官能性シリコーン樹脂は、選択された有機物質、特にエポキシ含有有機物質と組み合わせて使われるときに、強く、耐水性、耐溶剤性および耐熱性のある混成物質をつくるのに有用である。本発明の該アミノ官能性樹脂は、低いCTEと耐溶剤性を維持する一方、エポキシ化合物を柔軟化する能力を有する。

【0023】

本発明はまた：(A)構成単位：



(式中、Rは、独立して、アルキル基、アリール基またはアミノ官能性炭化水素基であり、aは0.4未満の値を有し、bは0.15より大きい値を有し、cは0~0.7までの値を有し、dは0.2未満の値を有し、a+b+c+dの値が1である)を含み、ケイ素原子の3~50モルパーセントが、構成単位(i)、(ii)または(iii)のアミノ官能性炭化水素基を含有し、該アミノ官能性シリコーン樹脂の-NH-当量が100~1,500であり、代替的には100~1,000であり、あるいは150~350であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂は、原液、溶液、または溶解可能な固体の形態であり、該アミノ官能性シリコーン樹脂には構成単位(ii)が20重量パーセントより多く存在し、構成単位(ii)の10重量パーセント未満がアミノ官能性シリコーン樹脂の $Me_2SiO_{2/2}$ の構成単位であり、ケイ素結合R基の50重量パーセントより多くがケイ素結合アリール基である、アミノ官能性シリコーン樹脂；(B)少なくとも一つの界面活性剤；および(C)水、を含む、エマルジョン組成物に関する。

【0024】

該アミノ官能性シリコーン樹脂の構成成分(A)は、上記に記載されたようなそれらの好ましい実施態様を包含している。エマルジョン組成物内の構成成分(A)の量は典型的には25~75重量パーセントであり、前述の重量パーセントはエマルジョン組成物の総重量ベースである。

【0025】

構成成分(B)は少なくとも一つの界面活性剤である。該界面活性剤は陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、もしくは両性界面活性剤である。該界面活性剤は単独でまたは2もしくはそれ以上の組み合わせで使用される。好適な陰イオン界面活性剤の例は、アルカリ金属スルホン酸塩、ココナツオイル酸のスルホン酸化モノグリセリドのような脂肪酸のスルホン酸化グリセリルエステル、オレイリイセシアネートナトリウム(sodium oleyl isethionate)のようなスルホン酸化一価アルコールエステルの塩、オレイルメチルタウライド(tauride)のナトリウム塩のようなアミノスルホン酸アミド、パルミトニトリルスルホン酸塩のような脂肪酸ニトリルのスルホン酸化生産物、アルファ-ナフタレンモノスルホン酸のようなスルホン酸化芳香族炭化水素、ホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸の縮合生産物、オクタヒドロアントラセンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属アルキル硫酸塩、ラウリル硫酸アンモニウムまたはトリエタノールアミンラウリル硫酸塩、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、アルキルアリールエーテル硫酸ナトリウムおよびアルキルアリール硫酸アンモニウムのような、8またはそれ以上の炭素原子のアルキル基を有する硫酸エーテル、8またはそれ以上の炭素原子のアルキル基を1またはそれ以上有するアルキルアリールスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩(ヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、およびミリスチルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩に例示される)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル($CH_3(CH$

$2) \text{ }_6\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{SO}_3\text{H}$ 、および $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{SO}_3\text{H}$ を包含している)、アルキルナフチルスルホン酸のナトリウム塩、カルシウム塩、およびアミンの塩によって例示されるものを包含する。

【0026】

陽イオン界面活性剤類の例として、種々の脂肪酸アミン類とアミド類およびそれらの誘導体類および脂肪酸アミン類とアミド類の塩が挙げられる。脂肪族脂肪酸アミン類の例として、ドデシルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテートタロウ脂肪酸類のアミン類のアセテート塩類、ドデシルアナリン(dodecylanalin)のような脂肪酸類を有する芳香族アミン類の同族体類、ウンデシルイミダゾリンのような脂肪族ジアミン類由来の脂肪族アミド類、オレイルアミノジエチルアミンのような2置換型アミン類由来の脂肪族アミド類、エチレンジアミン誘導体類、タロウトリメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルアンモニウムクロライドオクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、またはヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドのようなアルキルトリメチルアンモニウム類、オクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシドのようなジアルキルジメチルアンモニウムヒドロキシド類、タロウトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ココナツオイル、トリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルポリオキシエチレンココアンモニウムクロライド、およびジパルミチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェートにより例示される第四級アンモニウム化合物及びその塩、ベタ-ヒドロキシルエチルステアリルアミドのようなアミノアルコール類のアミド誘導体類、および長鎖脂肪酸類のアミン塩類が挙げられる。

【0027】

非イオン界面活性剤類の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート類(polyoxyethylene sorbitan monooleates)、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、エトキシレート化トリメチルノanol類、およびポリオキシアルキレングリコール改質ポリシロキサン界面活性剤類が挙げられる。

【0028】

使用され得る両性界面活性剤類の例としては、アミノ酸界面活性剤類とベタイン酸界面活性剤類が挙げられる。

【0029】

典型的な商用の界面活性剤類は、例えば2,6,8-トリメチル-4-ノニルオキシポリエチレンオキシエタノール(6EO)(ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー(The Dow Chemical Company)によってTergitol(登録商標)TMN-6として販売されている)、2,6,8-トリメチル-4-ノニルオキシポリエチレンオキシエタノール(10EO)(ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー(The Dow Chemical Company)によってTergitol(登録商標)TMN-10として販売されている)のような11から15の直鎖アルキル基を含有するトリメチルノニルポリエチレンエーテルおよびポリエチレングリコールエーテルアルコール、アルキレン-オキシポリエチレンオキシエタノール(C_{11-15} の第2アルキル、9EO)(ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー(The Dow Chemical Company)によってTergitol(登録商標)15-S-9として販売されている)、

10

20

30

40

50

アルキレン - オキシポリエチレンオキシエタノール (C₁₁₋₁₅ の第 2 アルキル、15 EO) (ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー (The Dow Chemical Company) によって Tergitol (登録商標) 15-S-15 として販売されている)、

オクチルフェノキシポリエトキシエタノール (40 EO) (ペンシルバニア州フィラデルフィアのロームアンドハスカンパニー (Rohm and Hass Company) によって Triton (登録商標) X405 として販売されている) のようなエチレンオキシドの構成単位の各種量を有するオクチルフェノキシポリエトキシエタノール類、

一般的に Trycol の商品名でサウスカロライナ州モールドイン (Mauldin) のエメリーインダストリーズ (Emery Industries) から入手できる非イオン性エトキシ化トリデシルエーテル類、

一般的に Aerosol の商品名でニュージャージー州ウェイン (Wayne) のアメリカンシアナミドカンパニー (American Cyanamid Company) から入手できるジアルキルスルホコハク酸のアルキル金属塩類、

Ethoquad, Ethomeen, または Arquad の商品名でイリノイ州シカゴのアーマックカンパニー (Armak Company) から入手できるポリエトキシ化第四級アンモニウム塩と第一級脂肪族アミンのエチレンオキシド縮合産物、およびポリオキシアルキレングリコール改質ポリシロキサン、

が挙げられる。

【0030】

本発明で有用な界面活性剤は、シリコーン、ソルビタン誘導体、および脂肪族アルコール誘導体類由来のものが挙げられる。より具体的には、適切な界面活性剤には、限定はされないが、ソルビタンセスキオレイン酸、ソルビタンオレイン酸、ソルビタンイソステアリン酸；ラウレス - 4、ラウレス - 7、デセス - 12、ステアレス - 10 を包含するエトキシ化脂肪族アルコールのようなアルコキシ化アルコール類；ジメチコンコポリオールのようなシリコーン重合体のヒドロキシ化誘導体類；セチルジメチコンコポリオールのようなヒドロキシルシリコーン重合体のアルキル化誘導体類；ポリグリセリル - 4 - イソステアレートのようなグリセリルエステル類；およびそれらの混合物であり、シリコーン重合体のヒドロキシル化誘導体類、ヒドロキシル化シリコーン重合体のアルキル化誘導体類の混合物が特別で、ジメチコンコポリオール、セチルジメチコンコポリオールおよびポリグリセリル - 4 - イソステアレートの混合物がさらに特別である。そのような界面活性剤の混合物は、すなわちジメチコンコポリオール、ソルビタンセスキオレイン酸およびラウレス - 7 の混合物がもっとも好ましい。

【0031】

エマルジョンの組成物中の構成成分 (B) の量は典型的に 1 ~ 20 重量パーセントであり、前記重量パーセントはエマルジョン組成物の総重量に基づいている。

【0032】

構成成分 (C) は水である。一般的に水は約 20 ~ 80 重量パーセントのレベルで存在し、前記重量パーセントはエマルジョン組成物の総重量に基づいている。

【0033】

本発明のエマルジョン組成物は更に、香水類、防腐剤類、ビタミン類、セラミド類、アミノ酸誘導体類、リポソーム類、グリセリンやプロピレングリコールのようなポリオール類、植物類 (植物抽出物類) および第四級ポリマー類またはシリコーン物質類のような付加的コンディショニング剤をさらに含んでもよい。他の添加物は、下記の用途により限定はされないが、グリコール類、ビタミン A 類、多様な形態におけるビタミン C およびビタミン E、プロビタミン B5、日焼け止め剤 (これらは約 290 ~ 320 ナノメートル (UV-B 帯) の紫外線を吸収するもの、および 320 ~ 400 の範囲内 (UV-B 帯) の紫外線を吸収するものを包含する)、保湿剤、パラベン類で知られるような防腐剤、エモリエント類 (皮膚軟化剤)、閉塞剤類、およびエステル類である。他の添加剤は、特に該エマルジョンがメイクアップとして使われるときに顔料を包含しうる。

【0034】

本発明による組成物は、例えばジヒドロキシアセトン（DHA）のような人工的に日焼けおよび/または肌を褐色にする（セルフタニング剤）作用物質を含有することもできる。これらの任意の成分は、本発明のエマルジョン組成物内で、エマルジョン組成物100重量部に対し、5重量部まで存在してもよいが、しかし典型的にはエマルジョン組成物100重量部分に対し0.1～1重量部の量が存在する。また該エマルジョンは、噴霧乾燥されて、樹脂/活性複合粒子を形成され得る。

【0035】

本発明のエマルジョン組成物は、構成成分（A）～（C）および任意の構成成分を混合すること（または機械的攪拌すること）によって調製されてよく、均質混合物を形成する。これは、スパチュラ、機械的攪拌機、パッフル（調節板）および/またはタービン翼を含む直列混合システム、動力直列混合機、ホモジナイザー、ドラムローラー、スリーロールミル、シグマブレードミキサー、パン生地ミキサー、およびツーロールミルによって例示される当業界で公知の任意の便利な混合方法でなされてよい。混合の順序は、重要ではない。

【実施例】

【0036】

<実施例1>

アミノ官能性シリコーン樹脂A-1～A-9を以下の方法で調製した。フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）および/または γ -アミノプロピルジエトキシメチルシラン（APDEMS）の混合物を任意に芳香族溶媒に溶解し、そして脱イオン化水で加水分解して、その後副生成物のアルコールを留去した。生じる構造物（the resulting structure）は任意にトリメチルエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、APDEMSおよび/またはジメチルジメトキシシランと反応させ、追加の溶媒と追加の水を加え、水酸化カリウム水溶液の触媒量を任意に加え、水は共沸により取り除いた。水酸化物は、もし加えられたのであれば塩酸または酢酸で中和し、水を再び共沸により取り除いた。該混合物をろ過して、溶媒を除去し、シリコーン樹脂生産物が生成した。各々の構成成分の量は以下の表1に示している。最終的なアミノ官能性シリコーン樹脂組成物（フェニル（Ph）の重量%、 $R_2SiO(D)$ の重量%、 $Me_2SiO(D(Me_2))$ の重量%、アミノ基（ $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ ）のモルパーセント、アミン（ $-NH_2$ ）の重量%、および $-NH-$ （アミンH）当量）は以下の表2に示している。

【0037】

アミノ官能性シリコーン樹脂のB1～B6は以下の方法で調製する。トリフルオロメタンスルホン酸（TFMSA）によって触媒されたフェニルトリメトキシシランおよび/またはフェニルメチルジメトキシシランを、脱イオン化水で加水分解し、その後副生成物のアルコールを留去した。ヘキサメチルジシロキサン（HMDS）および追加の水を加え、そして該混合物を50～60℃に熱し、その後任意に揮発物を留去した。 γ -アミノプロピルトリメチルエトキシシラン（APTES）または γ -アミノプロピルジエトキシメチルシラン（APDEMS）を追加の水と一緒に加え、その後アルコールを留去した。トルエン、追加の水および任意の触媒量の1.0N水酸化カリウム水溶液を加え、水を共沸により取り除いた。水酸化物は、加えられた場合は1.0Nの塩酸と中和し、水は再び共沸により取り除いた。該混合物はろ過し、溶媒を取り除く。各々の構成成分の量は以下の表1に示している。最終的なアミノ官能性シリコーン樹脂組成物（フェニル（Ph）の重量%、 $R_2SiO(D)$ の重量%、 $Me_2SiO(D(Me_2))$ の重量%、アミノ基（ $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ ）のモルパーセント、アミン（ $-NH_2$ ）の重量%、および $-NH-$ （アミンH）当量）は以下の表2に示している。

【0038】

アミノ官能性シリコーン樹脂C1は、以下の方法で調製する。フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシランの混合物（表1の量）、および γ -アミノプロピ

10

20

30

40

50

ルジエトキシメチルシラン (APDEMS) を任意にキシレンに溶解し、そして脱イオン水で加水分解し、その後副生成物のアルコールを留去した。生じる構造物は、トリメチルエトキシシラン、追加のキシレンおよび追加の水と反応させて、その後水を共沸除去した。この反応混合物の 177.0 グラムに、19.3 グラムの追加のキシレンと 48.5 グラムのコロイドのシリカ分散体 (Ludox (登録商標) HS-40-220 m^2/gm グレースデービソン (Grace Davison) (メリーランド州コロンビア (Columbia, MD)) を加え、そして水は共沸により取り除いた。該混合物をろ過して、そして溶媒を除去して、110.6 グラムのシリコーン樹脂生産物を生成した。各々の成分の量は以下の表 1 に示している。最終的なアミノ官能性シリコーン樹脂組成物 (フェニル (Ph) の重量%、 $R_2SiO(D)$ の重量%、 $Me_2SiO(D(Me_2))$ の重量%、アミノ基 ($-CH_2CH_2CH_2NH_2$) のモルパーセント、アミン ($-NH_2$) の重量%、および $-NH-$ (アミン H) 当量) は以下の表 2 に示している。

10

【0039】

アミノ官能性シロキサン樹脂 E1 は以下の方法で調製する。119.6 g のフェニルトリメトキシシランと 218.8 g のフェニルメチルジメトキシシランとの混合物を、67.3 g の希釈水性塩酸 (0.02 N) で加水分解し、その後副生成物のメタノールを留去した。該加水分解物は 119.0 g のトルエンに溶解し、続いて余剰の水を共沸除去して、そしてその後 34.4 g のシクロシラザン (1, 1, 2, 4-テトラメチル-1-1-シラ-2-アザシクロペンタン) と反応させた。5.1 g の希水酸化カリウム水溶液 (1.0 N) を加え、そして該混合物を加熱して 3 時間還流させた。該混合物を 5.2 g の塩酸 (1.0 N) で中和し、共沸蒸留により乾燥を行い、ろ過して溶媒を除去し、265.1 g のシリコーン樹脂 E1 を生成した。

20

【0040】

【表 1】

例	重量 (g)											45% KOH	1.0 N KOH	1.0 N HCl	産出 量 (g)
	PhSi(OMe) ₃	PhMeSi(OMe) ₂	APTES	APDEMS	Me ₃ SiOEt	HMDS	キシレン	トルエン	水	TFMSA					
A1	218.2	54.7		76.6	35.5	170.0			90.1			4.8	4.9	237.0	
A2	277.7	255.6		153.2	71.0	343.8			165.8			9.6		486.6	
A3	79.3	218.7		76.7		175.1			79.3			4.9		255.8	
A4	158.7	145.9		76.6		173.0			86.5			4.9		250.5	
A5	99.2	237.0		38.3		178.0			81.1			5.0		258.8	
A6	178.5		110.7	77.4	35.5	161.8			71.7					219.9	
A7	198.4			153.4		164.9			88.4					233.9	
A8	138.8	91.4		153.5		168.8			84.8			4.7		240.4	
A9	138.8	55.0		191.3		165.8			84.8			4.7		213.3	
B1	99.1	146.2	66.4			34.1			163.0	72.1	0.12	4.5		182.8	
B2	205.3			88.0		78.4			117.6	72.5	0.14			242.4	
B3	208.2	76.7		40.2		35.8			168.9	79.6	0.13	4.7		246.5	
B4	218.1	40.1		42.1		56.3			169.4	75.3	0.13	4.9		245.7	
B5	208.4	57.5		40.2		44.8			165.3	75.7	0.12	4.7		239.5	
B6	208.2	38.3		80.4		35.8			167.2	79.5	0.12	4.7		184.5	
C1	277.7	255.6		153.1	71.0	343.0			165.8						

表 1

重量 (g)

【 0 0 4 1 】

10

20

30

【表 2】

例	構成単位を含む アミノ官能性シリコン樹脂	Wt%Ph#	wt% D*	wt% D(Me2)	Mol% アミノ	wt% アミン	-NH- 当量 Wt
A1	$M_{0.079}D^{Ph}_{0.154}D^{NH2}_{0.203}T^{Ph}_{0.564}$	72.8	36.1	0.0	20	2.6	306
A2	$M_{0.095}D^{Ph}_{0.339}D^{NH2}_{0.206}T^{Ph}_{0.361}$	69.4	56.4	0.0	21	2.6	302
A3	$D^{Ph}_{0.592}D^{NH2}_{0.205}T^{Ph}_{0.201}$	71.9	80.1	0.0	20	2.5	320
A4	$D^{Ph}_{0.388}D^{NH2}_{0.206}T^{Ph}_{0.406}$	74.6	59.5	0.0	21	2.6	314
A5	$D^{Ph}_{0.628}D^{NH2}_{0.102}T^{Ph}_{0.267}$	80.3	73.9	0.0	10	1.2	645
A6	$M_{0.044}D^{NH2}_{0.207}T^{NH2}_{0.279}T^{Ph}_{0.461}$	51.6	20.5	0.0	49	6.6	123
A7	$M_{0.102}D^{NH2}_{0.400}T^{Ph}_{0.490}$	52.8	39.6	0.0	40	5.4	150
A8	$D^{Ph}_{0.250}D^{NH2}_{0.395}T^{Ph}_{0.352}$	58.7	63.8	0.0	40	5.0	160
A9	$D^{Ph}_{0.152}D^{NH2}_{0.499}T^{Ph}_{0.346}$	49.8	63.9	0.0	50	6.5	125
B1	$M_{0.176}D^{Ph}_{0.400}T^{NH2}_{0.151}T^{Ph}_{0.271}$	69.5	45.2	0.0	15	2.0	404
B2	$M_{0.355}D^{NH2}_{0.198}T^{Ph}_{0.441}$	52.7	21.3	0.0	20	2.9	279
B3	$M_{0.202}D^{Ph}_{0.199}D^{NH2}_{0.098}T^{Ph}_{0.496}$	73.6	30.1	0.0	10	1.4	613
B4	$M_{0.299}D^{Ph}_{0.101}D^{NH2}_{0.099}T^{Ph}_{0.497}$	67.5	22.3	0.0	10	1.4	581
B5	$M_{0.246}D^{Ph}_{0.150}D^{NH2}_{0.099}T^{Ph}_{0.501}$	70.8	27.4	0.0	10	1.4	595
B6	$M_{0.194}D^{Ph}_{0.101}D^{NH2}_{0.197}T^{Ph}_{0.502}$	65.3	31.4	0.0	20	2.7	301
C1	$M_{0.076}D^{Ph}_{0.341}D^{NH2}_{0.189}T^{Ph}_{0.332}Q_{0.059}$			69.9	56.6	0.0	323
E1	$M^{NH}_{0.115}D^{Ph}_{0.589}T^{Ph}_{0.293}$	84.7	27.8	0.0	11	0.7	1186

【 0 0 4 2 】

上記表 2 :

組成物中のすべての樹脂の R 基のモル質量で割った組成物中のフェニル基のモル質量。 30

* 組成物のモル質量で割った、設計された基のモル質量に基づく。

M は $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ を表す。

M^{NH} は $(CH_3)_2RSiO_{1/2}$ で $R = -CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$ を表す。

D は $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を表す。

D^{Ph} は $C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2}$ を表す。

D^{NH2} は $(CH_3)RSiO_{2/2}$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$ を表す。

T^{Ph} は $C_6H_5SiO_{3/2}$ を表す。

T^{NH2} は $RSiO_{3/2}$ で $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$ を表す。

Q は $SiO_{4/2}$ を表す。 40

【 0 0 4 3 】

< 実施例 2 >

調製された 30.0 g のアミノ官能性シリコン樹脂 B 4 は、上記に記載とおり、 $M_{0.299}D^{Ph}_{0.101}D^{NH2}_{0.099}T^{Ph}_{0.497}$ (式中、M, D^{Ph} , D^{NH2} , および T^{Ph} は上記定義のとおりである) を含み、これをハウシルト (Hauschild) (ドイツ、ハム) マックス (Max) 40 プラスチックカップに量り、その後ダウケミカルカンパニー (The Dow Chemical Company) (ミシガン州ミッドランド) の 0.9 g の Tergitol (登録商標) TMN-6 (2, 6, 8-トリメチル-4-ノニルオキシポリエチレンオキシエタノール (6EO) 非イオン界面活性剤、ダウケミカルカンパニー (The Dow Chemical Company) (ミシガン州ミッドランド)) の 1 50

. 0 g の T e r g i t o l (登録商標) 15 - S - 30 非イオン界面活性剤 (アルキレン - オキシポリエチレンオキシエタノール (C₁₁₋₁₅第2アルキル、30EO)) および 2 . 0 g の脱イオン化水を量った。該カップを閉じ、ハウシルト (H a u c h i l d) (ドイツ、ハム) のスピードミキサー™ D A C - 150 実験室用混合装置においた。該カップとその内容物をミキサーで 20 秒間循環させた。該カップを開け、そしてカップの内壁をスパチュラで擦り取った。該カップとその内容物は第 2 の 20 秒間の混合循環を受ける。次に 6 g の D I (脱イオン化水) の水を加え、そして該カップは再び 20 秒の混合循環を行った。追加の 10 g の D I (脱イオン化水) の水 5 g を徐々に加え、その後各々の追加後 20 秒の混合循環を行った。生じるエマルジョンは、外見が少し青みがかかった乳白色であった。該エマルジョンは約 60 重量%の樹脂油粒子相から成る。平均粒子径は、M i c r o t r a c (登録商標) (ペンシルバニア州のモントゴメリーヴィル (M o n t g o m e r y v i l l e)) の U P A 150 機器で測り、そして以下の特性を有する。: $D(v, 0.5) = 0.2766 \mu\text{m}$ 、 $D(v, 0.9) = 0.3467 \mu\text{m}$

【0044】

<実施例 3>

1.02 g のアミノ官能性シロキサン樹脂 E 1 をガラスバイアルに量り、その後 5.68 g の D E R (登録商標) 331 と 3.35 g の V e r s a m i n e (登録商標) C - 30 を添加した。該成分を木製の攪拌棒で完全に混合し、その結果、10 重量%のシロキサン樹脂 E 1 とエポキシに対するアミンの化学量論比 (stoichiometric ratio) を含有している無色透明の混合物が得られた。6 ミル ドローダウン (six mil drawdowns) がクロム酸アルミニウムパネル (オハイオ州クリーブランドのキューパネル有限会社 (Q - P a n e l I n c .) の A L - 39) の上でおこなわれ、該パネルを窒素でパージされた炉内で、ひとつは 100 で 1 時間、ひとつは 150 で 1 時間曝露した。その硬化薄膜は透明で無色であり、屈折柔軟性テスト (T B e n d F l e x T e s t) (ASTM D 4145) によって測定したところ、シロキサン樹脂を加えない対照サンプル (6) と比べ柔軟性が上がった。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ホーストマン、ジョン・バーナード
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ウエスト・リヴァー・ロード 2806
- (72)発明者 ライルズ、ドナルド
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、スターリング・コート 1105
- (72)発明者 シュミット、ランダル
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ハニーサックル・サークル 813
- (72)発明者 ウィーパー、ゲイリー
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ヒューロン・ドライブ 4407
- (72)発明者 ウィタッキ、ジェラルド・ロウレンス
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ホワイトホール 1315

審査官 岡崎 忠

- (56)参考文献 特開平05-310887(JP,A)
特開平07-003166(JP,A)
特開平06-093103(JP,A)
特開2002-105309(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00-77/62
A61K 8/00-8/99
C08J 3/00-3/28
C08K 5/00-5/59
C08L 83/00-83/16