



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130102
(43) 공개일자 2024년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/675 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01) A61Q 1/12 (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01) C07C 69/007 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01) C08G 77/46 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 69/675 (2013.01)
A61K 8/022 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7024422
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월23일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047560
- (87) 국제공개번호 WO 2023/120690
국제공개일자 2023년06월29일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-210861 2021년12월24일 일본(JP)

- (71) 출원인
다우 도레이 캄파니 리미티드
일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와
2-초메 2-24
- (72) 발명자
스기우라 쯔네히토
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
와키타 마리
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 22 항

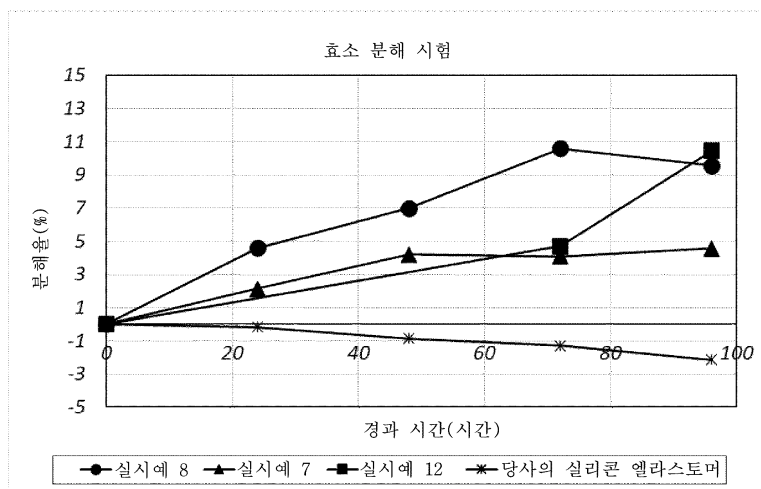
(54) 발명의 명칭 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물, 이를 사용하는 신규 실리콘 엘라스토머 입자 및 화장
료 조성물 그 외 용도

(57) 요약

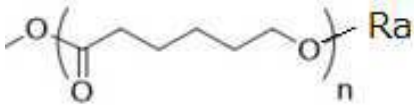
[과제] 화장료 조성물 등에 배합한 경우에, 종래의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등 이상의 감촉이나 사용감을 실
현 가능하며, 또한 생분해성에 대해 활성인 가교 구조를 구비하는 실리콘 엘라스토머 입자, 그의 합성 반응용 원
료로서 유용한 특정 구조를 구비하는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물 및 이들의 제조 방법을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



[해결 수단] 하기 구조식 (1): {식 중, n은 1-5의 범위의 수이고, R_a는 특정 (메타)아크릴 말단기 또는 알케닐 말단기이다}을 갖는 변성 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물(구체적으로는, 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물로부터 선택되는 화합물) 및 그의 실리콘 엘라스토머 입자의 원료로서의 사용.



(1)

(52) CPC특허분류

A61K 8/0245 (2013.01)

A61K 8/89 (2013.01)

A61Q 1/12 (2013.01)

C07C 69/007 (2013.01)

C07F 7/1804 (2018.08)

C08F 290/14 (2013.01)

C08G 63/91 (2013.01)

C08G 77/46 (2013.01)

C08L 101/16 (2013.01)

(72) 발명자

타니구치 히로코

일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

탄 리이

일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

칸자키 야스에

일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

나가야마 케이

일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

세토구치 히로

일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

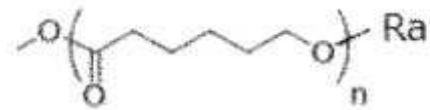
명세서

청구범위

청구항 1

분자 내에, 하기 구조식 (1):

[화 1]



(1)

{식 중, n은 1~5의 범위의 수이고, Ra는 $-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 은 카보닐기 또는 하나의 카보닐기를 포함하는 2가 연결기이고, R^2 은 수소 원자 또는 메틸기이다)로 표시되는 (메타)아크릴 말단기 및 알케닐 말단기}로 표시되는 변성 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 분자 내에, 하기 구조식 (1)로 표시되는 변성 폴리카프로락톤 구조를 2~4개의 범위로 가지며, 또한 분자 내에서의 카프로락톤 단위 $\{-C(=O)-C_5H_{10}-O-\}$ 를 2~20의 범위로 갖는, 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물.

청구항 3

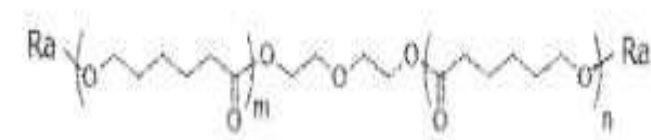
제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 구조식(1) 중의 관능기 Ra에 있어서, R^1 이 카보닐기 또는 하나의 카보닐기를 포함하며, 탄소 원자수 1~20의 유기기 또는 규소 함유 유기기로부터 선택되는 2가 연결기인, 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 구조식(1-1)~(1-5)로부터 선택되는 1종류 이상의 구조식으로 표시되는, 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물:

구조식 (1-1):

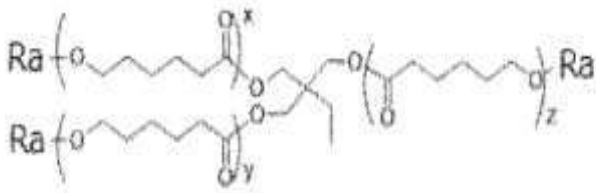
[화 2]



(1-1)

구조식 (1-2):

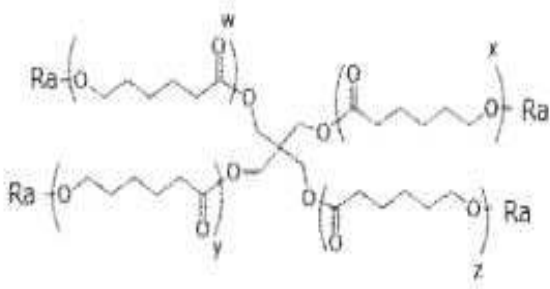
[화 3]



(1-2)

구조식 (1-3):

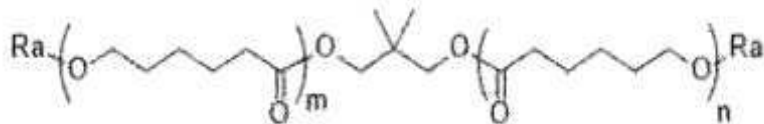
[화 4]



(1-3)

구조식 (1-4):

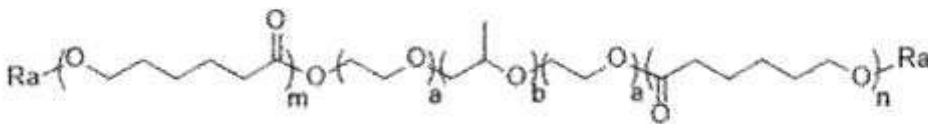
[화 5]



(1-4)

구조식 (1-5):

[화 6]



(1-5)

(식 중, Ra 는 상기와 동일한 기이고; m , n 은 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이며, $m+n$ 은 2~20의 범위의 수이고; w , x , y , z 는 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이며, $x+y+z$ 는 3~20의 범위의 수이고, $w+x+y+z$ 는 4~20의 범위의 수이다)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자의 합성 원료인, 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물.

청구항 6

분자 내에, 하기 구조식 (1'):

[화 7]



(1')

(식 중, n은 1~5의 범위의 수이다.)

를 갖는 폴리올 말단 구조를 갖는 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 폴리카프로락톤 화합물과,

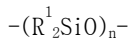
$Cl-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 은 CH와 $C(=O)$ 사이의 화학 결합 또는 탄소 원자수 1~20의 2가 유기기이고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다)로 표시되는 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일을 염기성 촉매의 존재하에 반응시키는 것, 및 테트라메틸 디비닐 디실라잔을 산성 촉매의 존재하에 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물의 제조 방법.

청구항 7

실리콘 엘라스토머 입자 내의 적어도 2개의 규소 원자가, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 반응 및 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교된 구조를 갖는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 8

제7항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자 내에



(식 중, R^1 은 탄소수 1~20의 비치환 또는 할로젠 원자에 의해 치환된 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 6~22의 아릴기 또는 수산기이고, n은 1~1000의 범위의 수이다)

으로 표시되는 폴리오가노실록산 구조를 추가로 갖는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, (A) 하기 (a1) 성분 및 (a2) 성분으로부터 선택되는 적어도 1종류의 반응성 오가노폴리실록산,

(a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산, 및

(a2) 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산

(B) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물

(C) 라디칼 중합 개시제 및 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택되는 1종류 이상의 경화제

를 적어도 포함하며, 라디칼 중합 반응 및 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교 가능한 가교 반응성 실리콘 조성물을 수중에 유화하여 이루어진 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 수중에서 가교 반응시켜 이루어진 실리콘 엘라스토머 입자인, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 레이저 회절 산란법에 의해 측정되는 평균 일차 입자 지름이 0.5~20 μm 인, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교 반응성 실리콘 조성물을 시트상으로 경화하여 측정되는 JIS-A 경도가 10~80의 범위인, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 12

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 그 표면의 일부 또는 전부가 오가노폴리실록산 수지, 실리카 및 다른 실리콘 엘라스토머 입자로부터 선택되는 1종류 이상에 의해 피복된 구조를 구비하는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 13

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자가 메조 다공성 구조를 갖는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 14

제7항 내지 제1항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자 중에 40℃에서 액상인 유체를 함유하는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 15

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 생분해성을 구비하는 것을 특징으로 하는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 16

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘 엘라스토머 입자 내의, 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 또는 하이드로실릴화 반응에 의해 형성된 부분 구조를 갖는 2가 유기기가 생분해성 반응에 대해 활성이며, 생분해성 환경에서 실리콘 엘라스토머 입자 내의 규소 원자 사이에 형성된 가교 구조가 적어도 부분적으로 개열하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 일차 입자가 비가교 구조의 폴리오가노실록산의 발생을 수반하여 해체되는 성질을 구비하는, 실리콘 엘라스토머 입자.

청구항 17

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 엘라스토머 입자를 함유하는 화장료 원료.

청구항 18

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 엘라스토머 입자를 함유하는 화장료 조성물.

청구항 19

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 엘라스토머 입자를 함유하는 유기 수지 첨가제.

청구항 20

제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 엘라스토머 입자를 함유하는 유기 수지.

청구항 21

이하의 공정 (I) 및 (II)를 포함하는, 제7항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 엘라스토머 입자의 제조 방법

공정 (I):

(A) 하기 (a1) 성분 및 (a2) 성분으로부터 선택되는 적어도 1종류의 반응성 오가노폴리실록산,

(a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산, 및

- (a2) 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산
 - (B) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물
 - (C) 라디칼 중합 개시제 및 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택되는 1종류 이상의 경화제를 수중에 유화하여, 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 형성하는 공정,
- 공정 (II):

공정 (I)에서 얻은 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 (C) 경화제의 존재하에서 경화시켜, 실리콘 엘라스토머 입자를 얻는 공정

청구항 22

제21항에 있어서, 공정 (I)에서, (A) 성분의 적어도 일부가

(a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산인, 실리콘 엘라스토머 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라디칼 중합 및 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 합성 반응용 원료로서 유용한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물, 및 이들의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 당해 반응성기 폴리카프로락톤 화합물에서 유래하는 규소 원자간 가교 구조를 구비하여, 화장품에 우수한 감촉 및 사용감을 부여 가능한 신규 실리콘 엘라스토머 입자에 관한 것이다. 또한, 당해 신규 실리콘 엘라스토머 입자는 생분해성에 대해 활성인 가교 구조를 구비하기 때문에, 자연계에서 미생물 등에 의한 분해 반응에 의해, 그의 입자 입자가 비가교 구조 실록산 분자의 발생을 수반하여 해쇄되는 성질이 기대되며, 생분해성의 실리콘 엘라스토머 입자로서의 거동이 기대된다. 또한, 본 발명은 당해 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 화장료 원료, 화장료 조성물, 유기 수지 첨가제 그 외 용도 및 당해 실리콘 엘라스토머 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 엘라스토머 입자는 부가 반응 경화성 실리콘 조성물이나 축합 반응 경화성 실리콘 조성물을 경화한 것이며, 그의 입자 지름이나 흡유성은 제조 방법에 따라 상이하지만, 화장료 원료나 열가소성 수지의 응력 완화제 등으로서 널리 이용되고 있다. 예를 들어, 본건 출원인은 분산성이 우수하고, 친유성이 높고, 보존 안정성이 우수한 실리콘 입자로서, 특허문헌 1에 기재된 단위 질량당 규소 원자 결합 수소 원자의 함유량이 적고, 핵세닐기 등의 탄소 원자수 4~20의 알케닐기를 포함하는 실리콘 입자 형성용 가교성 조성물을 경화시켜 이루어진, 탄소수 4~20의 알킬렌기를 포함하는 실리콘 입자를 제안하고 있다.

[0003] 한편, 본건 출원인은 종래의 실리콘 엘라스토머 입자에서의 본질적인 과제에 착안하였다. 즉, 종래의 실리콘 엘라스토머 입자는 하이드로실릴화 반응 등에 의한 오가노폴리실록산 원료의 가교 반응을 거쳐 형성되는 것이지만, 당해 가교 구조는 화학적으로 안정적이며, 만일 이들 실리콘 엘라스토머 입자가 자연계에 방출된 경우, 이른바 마이크로플라스틱과 마찬가지로 적어도 단기간에는 분해되지 않은 채 자연계에 계속 잔존할 가능성을 부정할 수 없는 것이다. 따라서, 지구 환경에 대한 리스크 저감을 위해, 기존의 실리콘 엘라스토머 입자의 치환 또는 대체를 원활하게 수행할 수 있을 만큼의 성능을 구비하며, 또한 고도의 생분해성을 기대할 수 있는 실리콘 엘라스토머 입자에 대한 잠재적인 욕구가 시장에 존재하는 것으로 생각된다.

[0004] 이와 같은 잠재적인 시장의 요구에 비추어, 본건 출원인들은 특허문헌 2에 기재된 아세트산 비닐의 라디칼 중합에 의해 형성된 부분 구조를 갖는 2가 유기기에 의해 가교된 구조를 갖는 실리콘 엘라스토머 입자를 제안하고 있다. 당해 실리콘 엘라스토머 입자는 고도의 생분해성을 기대할 수 있으며, 또한 종래의 실리콘 엘라스토머 입자에 비해 경시적인 응집성이 억제되고 있으며, 보다 작은 평균 입자 지름을 부여하기 때문에, 분산성이 우수하고, 화장료 원료 등으로서의 취급 작업성, 보존 안정성 및 계(系)에의 배합 안정성이 우수하다는 특성을 실현하는 것에 성공했다.

[0005] 그러나, 화장료 원료로서 사용함에 있어서, 기존의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등하거나, 더욱 우수한 감촉을

부여할 수 있으며, 또한 고도의 생분해성을 기대할 수 있는 실리콘 엘라스토머 입자가 여전히 요구되고 있다.

[0006] 한편, 폴리카프로락톤 화합물은 ε-카프로락톤을 개환 부가 중합시킴으로써 합성되며, 성막 재료 외, 생분해성 원료로서의 성질이 기대되고 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 폴리카프로락톤 구조 및 폴리실록산 구조를 포함하는 (AB)_n형의 블록 코폴리머가 개시되어 있다. 그러나, 당해 폴리카프로락톤 구조를 갖는 실리콘 엘라스토머 입자는 기재도 시사도 되어 있지 않으며, -C(=O)-CH=CH₂ 또는 -C(=O)-CH=CH(CH₃)으로 표시되는 말단기를 가진 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물은 개시되어 있지 않다.

[0007] 한편, 비특허문헌 1~3에는, 폴리올 말단 구조를 갖는 폴리카프로락톤 화합물과 염화부티로일 등을 반응시키는 것이 개시되어 있으나, 분자 내에 복수이면서도 비교적 저중합도의 폴리카프로락톤 구조를 가지며, 또한 그의 모든 말단 구조가 (메타)아크릴 말단기이고, 폴리실록산 구조간의 가교 반응 또는 (메타)아크릴기 함유 오가노 폴리실록산의 라디칼 중합 반응에 의해 실리콘 엘라스토머 입자를 형성 가능한, 특정 구조의 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물은 개시되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 특허공개 W02017/191798
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 특허출원 PCT/JP2021/46142
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 제2002-146026호(일본 특허 제3512399호)

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: 양전하를 갖는 폴리카프로락톤막 재료의 조제와 바이오머티어리얼 응용(이와 마즈 코헤이 등 저, 2017년도 니혼 대학 이공학부 학술 강연회 예고집, 1125~1126페이지)
 (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Temperature-responsive cross-linked poly((-caprolactone) membrane that functions near body temperature(Koichiro Uto 등 저, Journal of Controlled Release 110 (2006) 408-413)
 (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: A novel degradable polycaprolactone networks for tissue(HaeYong Kweon 등 저, Biomaterials 24 (2003) 801-808)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 화장품 조성물 등에 배합한 경우에, 종래의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등 이상의 감촉이나 사용감을 실현 가능하며, 또한 생분해성에 대해 활성인 가교 구조를 구비하는 실리콘 엘라스토머 입자, 그의 합성 반응용 원료로서 유용한 특정 구조를 구비하는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 당해 실리콘 엘라스토머 입자를 사용함으로써, 사용감 등이 우수한 화장품 원료, 유기 수지 첨가제 그 외 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 당해 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하여, 사용감 등이 우수한 화장품 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 종래의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등 이상의 성능에 더하여, 생분해성을 기대할 수 있기 때문에, 지구 환경에 주는 잠재적인 리스크를 저감하고, 공업적으로 지속 가능하면서도 안정적인 이용이 가능하며, 또한 지구 환경에 대한 영향을 중시하는 수요자 및 일반 소비자에 대해 생분해성을 구비한 친환경적인 소재인 것을 어필 가능한 실리콘 엘라스토머 입자, 그의 합성 원료, 및 이들의 사용을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 분자 내에, 하기 구조식 (1):

[0014] [화 1]



[0015]
[0016] (1)

[0017] {식 중, n은 1~5의 범위의 수이고, Ra는 $-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 은 카보닐기 또는 하나의 카보닐기를 포함하는 2가 연결기이고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다)로 표시되는 (메타)아크릴 말단기이고 및 알케닐 말단기}을 갖는 변성 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물 및 그의 실리콘 엘라스토머 입자의 원료로서의 사용에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명에 도달했다. 아울러, 상기 반응성기란, 라디칼 중합성 또는 하이드로실릴화 반응성을 갖는, (메타)아크릴 변성기 및 알케닐 변성기로부터 선택되는 1종류 이상의 반응성 관능기를 의미하는 것이며, 환언하면, 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물에는 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물의 쌍방이 포함된다.

[0018] 마찬가지로, 본 발명자들은 실리콘 엘라스토머 입자 내의 적어도 2개의 규소 원자가 상기 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 반응 및 하이드로실릴화 반응, 보다 구체적으로는 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 반응 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물의 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교된 구조를 갖는, 실리콘 엘라스토머 입자, 이를 포함하는 화장료 원료, 유기 수지 첨가제, 화장료 또는 유기 수지에 의해 상기 과제를 해결 가능하다는 것을 밝혀내고, 본 발명에 도달했다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물을 원료로 하여 얻은 실리콘 엘라스토머 입자는 화장료 조성물 등에 배합한 경우에, 종래의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등 이상의 감촉이나 사용감을 실현 가능하다. 또한, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자를 사용함으로써, 이를 함유하는 화장료 원료, 유기 수지 첨가제 그 외 용도를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 화장료 조성물에 의해, 사용감 등이 우수한 화장료를 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 그의 실리콘 엘라스토머 입자 내에서, 폴리오가노실록산쇄를 구성하는 적어도 2개의 규소 원자 사이가 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 또는 하이드로실릴화 반응에 의해 형성된 부분 구조를 갖는 2가 유기기에 의해 가교된 구조를 갖는 것이지만, 당해 부분 구조를 갖는 2가 유기기가 생분해성 반응에 대해 활성이며, 생분해성 환경에서 실리콘 엘라스토머 입자 내의 규소 원자 사이에 형성된 가교 구조가 적어도 부분적으로 개열하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 일차 입자가 비가교 구조의 폴리오가노실록산의 발생을 수반하여 해체되는 성질을 구비하도록 설계되어 있다. 이 때문에, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 생분해성을 구비하는 것이 기대되며, 지구 환경에 대한 리스크를 저감할 수 있는 외에, 지구 환경에 대한 영향을 중시하는 수요자 및 일반 소비자에 대해 상당한 안심감을 가지고 이용 가능한 친환경적인 소재인 것을 어필할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1(실시에 5)을 디지털 마이크로스코프(장치명: 가부시키가 이샤 키엔스(KEYENCE CORPORATION) 제품 모델 번호 VH-6000)에 의해 관찰한 촬상이다.

도 2는 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자 No. 3(실시에 7)을 디지털 마이크로스코프(장치명: 가부시키가 이샤 키엔스 제품 모델 번호 VH-6000)에 의해 관찰한 촬상이다.

도 3은 본 발명에 관한 실시예 8, 7, 12의 실리콘 엘라스토머 입자와 기존의 실리콘 엘라스토머 제품(비교

실험)의 효소 분해 시험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본건 명세서 중에서, 「(메타)아크릴」이라는 용어는 「아크릴 또는 메타크릴」을 의미하며, 「(메타)아크릴 변성」이라고 표현한 경우에는, 그의 변성기가 아크릴 변성기 및 메타크릴 변성기 중 하나 또는 둘다일 수 있는 것을 의미한다. 마찬가지로, 「(메타)아크릴옥시」라는 용어는 「메타아크릴옥시 또는 아크릴옥시」를 의미하고, 「(메타)아크릴옥시기 함유 유기기」는 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기 중 하나 또는 둘다일 수 있는 것을 의미한다.

[0023] [반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물]

[0024] 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물이며, 본 발명에 관한 신규 실리콘 엘라스토머 입자의 반응성 원료로서 설계되어, 그의 라디칼 중합 반응 및 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응에 의해, 실리콘 엘라스토머 입자 내에서 폴리오가노실록산쇄를 구성하는 적어도 2개의 규소 원자 사이에 특정 부분 구조를 갖는 2가 유기기에 의해 가교된 구조를 부여하는 성분이다.

[0025] 구체적으로는, 본 발명의 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 분자 내에, 하기 구조식 (1):

[0026] [화 2]



[0027] (1)

[0029] 을 갖는 변성 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 화합물은 말단에 (메타)아크릴 변성기 또는 알케닐 변성기를 2 이상 가지므로, 하이드로실릴화 반응 또는 라디칼 중합 반응에 의해 실리콘 엘라스토머 입자 내에 가교 구조를 형성하며, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자를 화장품 원료로서 사용한 경우에, 그의 사용감 또는 감촉을 해치지 않으며, 또한 2개의 규소 원자 사이에 형성되는 가교 구조가 생분해성을 갖는 것이 기대되는 것이다.

[0030] 여기서, 식 중의 n은 당해 구조 중의 카프로락톤 단위{-C(=O)-C₆H₁₀-O-}의 반복 단위수이며, 1~5의 범위의 수이고, 1~3의 범위의 수일 수 있다. 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 실리콘 엘라스토머 입자 중의 규소 원자간의 가교체로서 설계된 것이며, 각 구조 중의 카프로락톤 단위수가 비교적 작고, 분자 전체로서도 카프로락톤 단위의 반복 단위수가 비교적 작기 때문에, 실리콘 엘라스토머 입자의 오가노폴리실록산 주쇄에서 유래하는 감촉이나 사용감을 크게 해치지 않는다는 이점을 갖는다.

[0031] 식 중의 Ra는 -C(=O)-R¹-CR²=CH₂로 표시되는 (메타)아크릴 말단기 또는 알케닐 말단기이다. 여기서, R¹은 카보닐기 또는 하나의 카보닐기를 포함하는 2가 연결기이며, 적합하게는, 카보닐기(-C(=O)-), 카보닐기를 포함하는 탄소 원자수 1~20의 2가 유기기 및 카보닐기를 포함하는 2가 규소 원자 함유기로부터 선택되는 기이다. 또한, R²는 수소 원자 또는 메틸기이며, 각각 아크릴 변성기, 메타크릴 변성기 및 알케닐 변성기를 부여하는 것이다.

[0032] 본 발명의 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 적어도 2개의 규소 원자간의 가교제이기 때문에, 반응성의 (메타)아크릴 변성기 및 알케닐 변성기로부터 선택되는 반응성기를 분자 내에 적어도 2개 가질 필요가 있다. 따라서, 본 발명의 (메타)반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 그의 분자 내에 상기 구조를 2 이상 갖는 것이 필요하며, 2~4개의 범위로 가질 수 있다. 이는, 공업적 스케일에서의 반응성 생산 원료로서, 당해 구조의 전구체가 되는 폴리올성(알코올성)의 수산기 말단을 갖는 폴리카프로락톤 화합물이 비교적 입수하기 쉽기 때문이다.

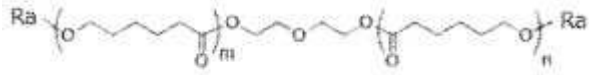
[0033] 본 발명의 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 상기 각 구조 중의 카프로락톤 단위수의 반복 단위수가 비교적 작은 것에 더하여, 분자 내에서의 카프로락톤 단위의 반복 단위수의 합이 2~20의 범위인 것이 바람직하고, 2.5~15의 범위, 3.0~12의 범위일 수 있다. 당해 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물 분자 중의 카프로락톤 단위의 반복 단위수가 상기 상한을 초과하면, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자에 폴리카프로락톤 구조에서 유

래하는 성질이 강하게 반영되어, 화장료 등의 감촉이나 사용감에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0034] 보다 구체적으로는, 본 발명의 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 하기 구조식(1-1)~(1-5)로부터 선택되는 1종류 이상의 구조식으로 표시되는 화합물일 수 있다. 아울러, 각각의 화합물은 하기 구조식(1)로 표시되는 변형 폴리카프로락톤 구조를 2개, 3개 및 4개 갖는 것이다.

[0035] 구조식 (1-1):

[0036] [화 3]

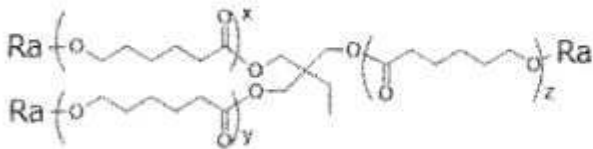


[0037]

(1-1)

[0039] 구조식 (1-2):

[0040] [화 4]

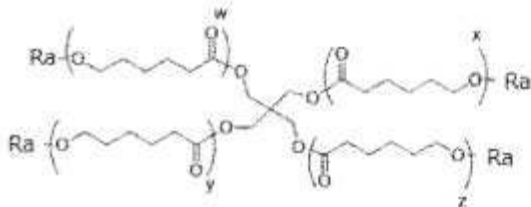


[0041]

(1-2)

[0043] 구조식 (1-3):

[0044] [화 5]



[0045]

(1-3)

[0047] 구조식 (1-4):

[0048] [화 6]

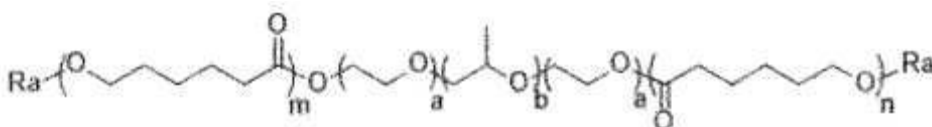


[0049]

(1-4)

[0051] 구조식 (1-5):

[0052] [화 7]



[0053]

- [0054] (1-5)
- [0055] 각 식 중, Ra는 상기와 동일한 기이다.
- [0056] 구조식(1-1)에서, m, n은 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이고, m+n은 2~20의 범위의 수이고, m+n은 2.5~15의 범위의 수일 수 있으며, 3~10의 범위의 수일 수 있다.
- [0057] 구조식(1-2) 또는 (1-3)에서, w, x, y, z는 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이고, x+y+z는 3~20의 범위의 수이고, w+x+y+z는 4~20의 범위의 수일 수 있다. 또한, x+y+z는 3~7의 범위의 수일 수 있으며, w+x+y+z는 4~10의 범위의 수일 수 있다.
- [0058] 구조식(1-4)에서, m, n은 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이고, m+n은 2~20의 범위의 수이고, m+n은 2.5~15의 범위의 수일 수 있으며, 3~10의 범위의 수일 수 있다.
- [0059] 구조식(1-5)에서, m, n은 각각 독립적으로 1~5의 범위의 수이고, m+n은 2~20의 범위의 수이고, m+n은 2~15의 범위의 수일 수 있으며, 2~10의 범위의 수일 수 있다. 또한, a+b는 1~500의 범위의 수일 수 있으며, a+b는 2~350의 범위의 수일 수 있다.

[0060] 이러한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물, 보다 구체적으로는 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물로부터 선택되는 화합물은 선구체인 폴리올 말단 구조를 갖는 폴리카프로락톤 화합물과, 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일 화합물을 염기성 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 얻을 수 있다, 추가적으로 테트라메틸 디비닐 디실라잔(이하, 「비닐실라잔」이라고 하는 경우가 있다)과 산성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0061] 구체적으로는, 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물은 분자 내에, 하기 구조식 (1'):

[0062] [화 8]



- [0063]
- [0064] (1')
- [0065] (식 중, n은 1~5의 범위의 수이다.)
- [0066] 를 갖는 폴리올 말단 구조를 갖는 폴리카프로락톤 구조를 2 이상 갖는 폴리카프로락톤 화합물과,
- [0067] $Cl-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 은 CH와 $C(=O)$ 사이의 화학 결합 또는 탄소 원자수 1~20의 2가의 유기기이고, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다)로 표시되는 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일 화합물을 염기성 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 얻을 수 있다, 추가적으로 비닐실라잔과 산촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 폴리카프로락톤 화합물과 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일 화합물 및 비닐실라잔의 반응비는 폴리카프로락톤 화합물의 폴리올 말단 구조(-OH)의 물질량(몰수)에 대하여, 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일 화합물 및 비닐실라잔이 1당량~소과잉이 되는 물질량(몰수)이 되는 양이다.

[0068] 당해 반응에 이용 가능한 염기성 촉매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기 염기 등의 알칼리 금속염; 트리에틸아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘 등의 아민 화합물 또는 함질소 복소환 화합물일 수 있다. 이용 가능한 산성 촉매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 트리플루오로메탄설폰산, 황산, 염산 등일 수 있다.

[0069] 당해 반응은 유기 용매 중에서 수행할 수 있으며, 사용 가능한 유기 용매로서, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 사이클로헥산 등의 케톤; 포름아미드, 아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N, N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드; 염화메틸렌, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 디클로로벤젠, 벤조트리플루오라이드, 헥사플루오로-2-프로판올 등의 할로젠화 탄화수소; 디메틸 설펝사이드(DMSO), 디에틸 설펝사이드, 벤질 페닐 설펝사이드 등의 설펝사이드; 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸 에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 사이클로헥틸 메틸 에테르 등의 에테르; 아세트산 에틸 등의 에스테르; 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화

수소; 및 이들의 2종 이상의 혼합액 등을 들 수 있다.

- [0070] 당해 반응에서는, 합성된 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물(예를 들어, (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물)이 추가로 라디칼 중합 반응을 일으키는 것을 억제하기 위해, 계 중에 1종류 이상의 중합 금지제를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 힌더드 페놀계의 중합 금지제, 하이드로퀴논계의 중합 금지제(대표적으로는 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, MEHQ 등) 및 카테콜계의 중합 금지제로부터 선택되는 1종류 이상을 포함할 수도 있다.
- [0071] 당해 반응 조건은 합성량 및 반응 장치 등에 따라 적절히 선택해야 하는데, 질소 등의 불활성 가스 유통하에서 상기 폴리카프로락톤 화합물, 염기성 촉매 및 임의의 중합 금지제를 포함하는 혼합 용액을 교반하면서, 염화(메타)아크릴로일 화합물 및 염화알케노일 화합물 및 비닐실라잔을 적하하는 것이 바람직하다. 아울러, 반응 종료 후에는, 목적으로 하는 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물 및 비닐실라잔을 분액하고, 불필요한 유기 용매를 감압 증류 제거하여 정제하는 것이 특히 바람직하다.
- [0072] [실리콘 엘라스토머 입자]
- [0073] 이하, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자, 특히 화장료 원료를 포함하는 그의 용도 및 그의 제조 방법 및 이를 포함하는 화장료 조성물 및 유기 수지(도료·코팅제를 포함한다)에 대하여 상세히 설명한다.
- [0074] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 실리콘 엘라스토머 입자 내의 적어도 2개의 규소 원자가
- [0075] (i) 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물인 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물의 라디칼 중합 반응; 및
- [0076] (ii) 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물인 상기 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물의 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응
- [0077] 으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교된 구조를 가짐으로써 특징지어진다.
- [0078] 보다 구체적으로는, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 라디칼 중합 반응 및 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 가교 반응에 의해 얻어지는 것이며, 각각 이하와 같은 구조적 특징을 구비한다.
- [0079] [라디칼 중합 반응형의 실리콘 엘라스토머 입자]
- [0080] 분자 내에 규소 원자에 결합한 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기 등의 규소 원자 결합 라디칼 반응성의 관능기를 3개 이상 갖는 오가노폴리실록산과, 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물을 라디칼 중합 개시제의 존재하에서 라디칼 중합시킴으로써 얻어지며, 실리콘 엘라스토머 입자 내의 적어도 2개의 규소-규소 사이가, (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물의 말단 (메타)아크릴 변성기와 규소 원자 결합 라디칼 반응성 관능기의 라디칼 중합 반응에 의해 형성된 가교 구조를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0081] [하이드로실릴화 반응형의 실리콘 엘라스토머 입자]
- [0082] 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 3개 이상 갖는 오가노폴리실록산(=오가노하이드로젠폴리실록산)과 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물을 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에서 하이드로실릴화 반응시킴으로써 얻어지며, 실리콘 엘라스토머 입자 내의 적어도 2개의 규소-규소 사이가, 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물의 알케닐 말단의 변성기와 규소 원자 결합 수소 원자의 하이드로실릴화 반응(부가 반응)에 의해 형성된 가교 구조를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0083] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 또한,
- [0084] $-(R^1_2SiO)_n-$
- [0085] (식 중, R^1 은 탄소수 1~20의 비치환 또는 할로젠 원자에 의해 치환된 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 탄소 원자수 6~22의 아릴기 또는 수산기이고, n은 1~1000의 범위의 수이다)
- [0086] 로 표시되는 폴리오가노실록산 구조를 추가로 갖는 것이 바람직하다. 이는, 후술하는 (A) 성분에서 유래하는 선형 폴리실록산 구조이며, 실리콘 엘라스토머 입자에 적절한 경도와 유연성을 부여한다.
- [0087] 공업적으로는, R^1 은 각각 독립적으로 메틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하고, n은 50~800의 범위의 수인 것이 바람직하며, 75~750의 범위의 수가 보다 바람직하다.

- [0088] 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 가교 반응에 의해 경화시켜 이루어진 것이 바람직한 것이다. 특히 적합하게는, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 그의 제조 프로세스에 의해 규정되며,
- [0089] (A) 하기 (a1) 성분 및 (a2) 성분으로부터 선택되는 적어도 1종류의 반응성 오가노폴리실록산,
- [0090] (a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산, 및
- [0091] (a2) 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산
- [0092] (B) 상기 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물
- [0093] (C) 라디칼 중합 개시제 및 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택되는 1종류 이상의 경화제를 적어도 포함하고, 라디칼 중합 반응 및 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교 가능한 가교 반응성 실리콘 조성물을 수중에 유화하여 이루어진 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 수중에서 가교 반응시켜 이루어진 실리콘 엘라스토머 입자이다.
- [0094] 또한, 이러한 제조 프로세스를 거쳐 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자는 특히 화장료 원료로서 사용한 경우에, 화장료의 외관이나 퍼짐성, 감촉을 더욱 개선할 수 있는 경우가 있으며, 당해 제법에 의해 얻은 입자는 보다 적합하게 본 발명의 과제를 해결 가능한 경향이 있다. 이와 같이, 본 발명의 기술적 효과를 실현하기 위한 적합한 형태 중 하나는 제조 프로세스에 의해 규정하는 것이 가능하고 또한 적절하다.
- [0095] 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 그의 평균 입자 입자 지름에 있어서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 화장료에 매끈매끈한 감촉과 기분 좋은 사용감을 부여하며, 또한 외관 불량 등을 발생시키지 않고, 화장료 원료로서의 보존 안정성 및 배합 안정성의 견지 등에서, 레이저 회절 산란법에 의해 측정되는 평균 입자 지름이 0.5~20 μm 의 범위인 것이 바람직하며, 0.5~15 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 실리콘 엘라스토머 입자의 입자 지름은 가교 반응성 실리콘 유화 입자, 및 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 해쇄/분급 공정에 따라 제어할 수 있다.
- [0096] 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자의 형상으로서, 예를 들어 구상, 진구상(眞球狀), 타원상, 부정형상을 들 수 있으며, 특히 구상, 진구상인 것이 바람직하다. 후술하는 수계 서스펜션의 형태로 제작하고, 진공 건조기, 열풍 순환식 오븐, 스프레이 드라이어를 사용하여 건조하는 방법에 의해, 구상의 실리콘 엘라스토머 입자를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0097] 또한, 본 발명에 있어서, 적합하게는 실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교 반응성 실리콘 조성물을 시트상으로 경화시킨 경우, JIS K6301에 규정되는 JIS A 경도계에 의한 측정으로, 10~80의 범위인 것이 바람직하다. 가교 반응성 실리콘 조성물을 시트상으로 경화하여 측정되는 고무 시트의 JIS-A 경도가 상기 범위 내이면, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자는 응집성이 충분히 억제되고, 유동성, 분산성, 보충함, 매끈함, 부드러운 감촉이 풍부한 것이 되기 쉬우며, 또한 상기 JIS-A 경도를 선택함으로써, 화장료에 배합한 경우의 사용감, 감촉 및 취급 작업성을 어느 정도 설계 내지 예측 가능하고, 또한 유기 수지에 배합한 경우의 응력 완화성을 개선 가능하다. 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자를 화장료 원료 또는 유기 수지의 응력 완화제 등에 사용하는 경우에는, 상기 JIS-A 경도가 30~80, 특히 50~80의 범위인 실리콘 엘라스토머 입자를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0098] 임의 선택에 의해, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 그 표면의 일부 또는 전부가 오가노폴리실록산 수지, 실리카 및 다른 실리콘 엘라스토머 입자로부터 선택되는 1종류 이상에 의해 피복된 구조를 구비하는 것일 수 있다. 당해 피복에 의해, 응집성의 추가적인 저하, 흡유성 제어, 감촉 개선 등을 기대할 수 있는 경우가 있다.
- [0099] 임의 선택에 의해, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 미세공을 갖는 메조 다공성 구조일 수 있다.
- [0100] 임의 선택에 의해, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 40°C에서 액상인 유체를 함유하는 것일 수 있다. 당해 유체는 후술하는 가교 반응성 실리콘 조성물 중에 함께 유화함으로써 용이하게 실리콘 엘라스토머 입자 내에 함유시킬 수 있으며, 당해 유체 함유에 의해, 응집성의 추가적인 저하, 흡유성 제어, 감촉 개선 등을 기대할 수 있는 경우가 있다.
- [0101] 임의 선택에 의해, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 그의 입자를 구성하는 적어도 2개의 규소 원자 사이에, 탄소수 2~20의 알케닐기가 관여하는 하이드로실릴화 반응에 의해 형성되는 탄소수 2~20의 실알킬렌기에 의해 가

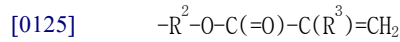
교된 구조를 추가로 갖는 것일 수 있다. 이들 구조는 알케닐기 함유 오가노폴리실록산, 오가노하이드로젠폴리실록산 및 하이드로실릴화 반응성 촉매를 병용함으로써 용이하게 실현 가능하다. 또한, 예를 들어 헥세닐기 등의 탄소 원자수 4 이상의 알케닐기를 사용함으로써, 당해 실알킬렌 구조를 함께 갖는 것에 의해, 응집성의 추가적인 저하, 흡유성 제어, 감촉 개선 등을 기대할 수 있는 경우가 있다. 단, 생분해성을 주된 목적으로 하는 경우, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 실알킬렌기를 포함하는 구조를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.

- [0102] [실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교 반응성 실리콘 조성물]
- [0103] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 보다 구체적으로는, 이하의 성분을 포함하는 가교 반응성 실리콘 조성물을 라디칼 중합 반응 및 규소 원자 결합 수소 원자에의 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응에 의해 가교(경화)시켜 얻을 수 있다.
- [0104] (A) 하기 (a1) 성분 및 (a2) 성분으로부터 선택되는 적어도 1종류의 반응성 오가노폴리실록산,
- [0105] (a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산, 및
- [0106] (a2) 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산
- [0107] (B) 상기 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물
- [0108] (C) 라디칼 중합 개시제 및 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택되는 1종류 이상의 경화제
- [0109] 또한, 가교(경화) 반응은 라디칼 중합 반응 및 하이드로실릴화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 반응이며, 이들 반응을 동시에 진행시킬 수도 있으나, 반응 컨트롤의 견지에서, 어느 하나를 선택하여 실리콘 엘라스토머 입자를 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 조성물은 이하의 2개의 반응형 및 성분을 포함하는 조성물일 수 있다.
- [0110] [라디칼 중합 반응형의 실리콘 엘라스토머 입자 형성용 조성물]
- [0111] (a1) 분자 내에 메타아크릴옥시기 함유 유기기 및 아크릴옥시기 함유 유기기로부터 선택되는 적어도 1종류 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산,
- [0112] (B1) 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물인 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물, 및
- [0113] (c1) 라디칼 중합 개시제
- [0114] 를 포함하는 가교 반응성 실리콘 조성물.
- [0115] [하이드로실릴화 반응형의 실리콘 엘라스토머 입자 형성용 조성물]
- [0116] (a2) 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산
- [0117] (B2) 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물인 상기 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물, 및
- [0118] (c2) 하이드로실릴화 반응 촉매
- [0119] 를 포함하는 가교 반응성 실리콘 조성물.
- [0120] (a1) 성분은 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 분자 내에 적어도 3개 갖는 오가노폴리실록산으로, 그의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 직쇄상, 환상, 망상, 일부 분지를 갖는 직쇄상으로부터 선택되는 1종류 이상의 구조일 수 있으나, 특히 직쇄상의 오가노폴리실록산이 바람직하다. 또한, (a) 성분의 점도는 상기 가교성 조성물을 수중에 분산시킬 수 있는 점도인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 25℃에서 20~100,000 mPa·s의 범위 내인 것이 바람직하며, 특히 20~10,000 mPa·s의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0121] 실리콘 엘라스토머 입자의 감촉, 분산성 및 취급 작업성의 견지에서, (a1) 성분은 식: $-(CH_3)_2SiO-$ 로 표시되는 디메틸실록산 단위의 함유량이 분자 말단의 실록산 단위 이외의 전체 실록산 단위의 90 몰% 이상인 직쇄상의 오가노폴리실록산인 것이 바람직하다. 마찬가지로, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자의 흡유성 등의 개선의 견지에서, (a1) 성분으로부터 저중합도(중합도 3~20)의 환상 또는 쇄상 오가노폴리실록산을 스트리핑 등으로 사전에 제거할 수도 있다.
- [0122] 또한, (a1) 성분이 직쇄상 오가노폴리실록산인 경우, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자가 생분해성 환경

에 놓인 경우, 가교 구조의 개열에 의해 실리콘 엘라스토머 입자가 해쇄될 때 비가교성이면서 직쇄상의 오가노폴리실록산으로 분해되기 쉽게 되며, 환경 부하 및 환경 리스크가 저감되기 쉽다는 이점을 갖는다.

[0123] (a1) 성분은 (B1) 성분과의 라디칼 반응으로 가교 구조를 형성하기 때문에, 분자 내에 평균적으로 적어도 3개 이상의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 가질 필요가 있다. 분자 내에 평균적으로 2개 이하의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기밖에 가지지 않는 경우, 충분한 가교 구조가 형성되지 않아, 실용적인 실리콘 엘라스토머 입자가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0124] 보다 구체적으로는, (메타)아크릴옥시기 함유 유기기는 2개의 유기기를 통해 규소 원자에 결합한 (메타)아크릴옥시기이며,



[0126] {식 중, R^2 는 탄소 원자수 1~20의 알킬렌기 또는

[0127] $(CH_2)_p-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_q$ 로 표시되는 2가 연결기(식 중의 p, q는 각각 1~20의 범위의 수)이고,

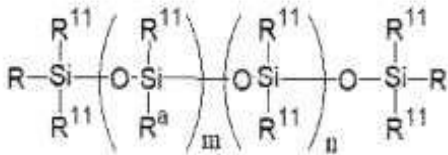
[0128] R^3 은 수소 원자 또는 메틸기이다.}

[0129] 로 표시되는 1종류 또는 2종류 이상의 관능기가 예시된다.

[0130] 식 중의 R^2 인 알킬렌기는 공업적으로는 탄소 원자수 2~10의 알킬렌기일 수 있으며, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 등이 예시된다. 또한, $(CH_2)_p-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_q$ 로 표시되는 2가 연결기는 실록산 컨버터 구조를 구비한 2가 연결기이며, 공업적으로는 p, q가 각각 독립적으로 3~6의 수인 연결기가 예시된다.

[0131] 적합하게는, (a1) 성분은 하기 구조식으로 표시되는 직쇄상의 오가노폴리실록산인 것이 바람직하다.

[0132] [화 9]



[0133]

[0134] 식 (1) 중, R^{11} 은 각각 독립적으로 비치환 또는 할로젠 원자에 의해 치환된 탄소 원자수 1~20의 알킬기(예를 들어, 메틸기 등), 탄소 원자수 6~22의 아릴기(예를 들어, 페닐기 등) 또는 수산기이며, 공업적으로는 메틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하다. R^a 는 상기 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기이며, 상기 알킬렌기 또는 실록산 컨버터 구조를 구비한 2가 연결기에 의해 규소 원자에 결합한 (메타)아크릴옥시기인 것이 특히 바람직하다. R은 독립적으로 R^{11} 또는 R^a 로 표시되는 기이다. m은 1 이상의 수이고, n은 1 이상의 수이다. 다만, (a) 성분은 분자 내에 적어도 3개의 R^a 로 표시되는 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 포함하기 때문에, m=1일 때에는, R은 모두 R^a 인 것이 필요하다. 즉, 상기 구조식으로 표시되는 직쇄상의 오가노폴리실록산은 그의 실록산 분자의 편말단 부위와 측쇄 부위, 측쇄 부위만, 양말단 부위와 측쇄 부위 중 어느 하나에 R^a 로 표시되는 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 가지며, 분자 내에 적어도 3개의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기를 포함하는 오가노폴리실록산일 수 있고 또한 바람직하다.

[0135] m+n은 말단 실록산 구조를 제외한 직쇄상 오가노폴리실록산 분자의 실록산 중합도이며, 원료로서의 취급 작업성, 유화성 및 생분해 시에 미세한 직쇄상 실록산 분자로 해쇄하는 견지에서, m+n이 10~800의 범위가 바람직하고, 20~600의 범위가 보다 바람직하고, 30~500의 범위가 특히 바람직하다. 또한, (a) 성분의 점도가 25℃에서 20~10,000 mPa·s가 되는 수인 것이 특히 바람직하다.

[0136] (a2) 성분은 하이드로실릴화 반응에 의해 (B2) 성분에 의해 가교되는 오가노폴리실록산 성분이며, 규소 원자 결합 수소 원자를 분자 내에 적어도 3개 갖는 것을 특징으로 하는, 그의 수소 원자의 분자 중에서의 결합 위치는 특별히 한정되지 않는다.

- [0137] 수소 원자 이외에, (a2) 성분이 함유하는 규소 원자에 결합하는 유기기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 옥틸기 등의 알킬기가 예시되며, 메틸기인 것이 바람직하다. 또한, (a2) 성분의 오가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조로서는, 직쇄상, 분지쇄상 및 분지상 환상 중 어느 것 또는 이들의 하나 이상의 조합이 예시된다. 아울러, 규소 결합 수소 원자의 1분자 중의 수는 전체 분자의 평균값이다.
- [0138] 특히, (a2) 성분이 직쇄상 오가노폴리실록산(오가노하이드로젠폴리실록산)인 경우, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자가 생분해성 환경에 놓인 경우, 가교 구조의 개열에 의해 실리콘 엘라스토머 입자가 해쇄될 때 비가교성이면서 직쇄상 오가노폴리실록산으로 분해되기 쉬워져, 환경 부하 및 환경 리스크가 저감되기 쉽다는 이점을 갖는다.
- [0139] (a2) 성분의 25℃에서의 점도는 1~1,000 mPa·s이며, 바람직하게는 5~500 mPa·s이다. 이는, 25℃에서의 성분 (b)의 점도가 1 mPa·s 미만이면, (a2) 성분이 이를 포함하는 가교성 조성물 중으로부터 휘발하기 쉽게 되며, 1,000 mPa·s를 초과하면, 이러한 (a2) 성분을 포함하는 가교성 조성물의 경화 시간이 길어지거나, 경화 불량의 원인이 되는 경우가 있다. 이러한 (a2) 성분은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 환상 메틸하이드로젠폴리실록산 및 환상 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 공중합체가 예시된다.
- [0140] 여기서, (B2) 성분인 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합(AIk)과 (a2) 성분의 규소 원자 결합 수소 원자 함유량(H)의 몰비(=하이드로실릴화 반응에서의 반응비)인 H/AIk의 값이 0.7~1.2의 범위에 있는 것이 바람직하다. 상기 H/AIk의 하한은 0.80 이상, 0.85 이상, 0.90 이상, 0.95 이상인 것이 바람직하며, 상한은 1.15 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.10 이하, 1.05 이하이다. H/AIk의 상한이 상기 값을 초과하면, 반응 후에 미반응의 규소 원자 결합 수소 원자가 남기 쉽고, 반대로 H/AIk 상한이 상기 값 미만이면 반응 후에 미반응의 (B) 성분 및 그의 알케닐 변성 말단기가 남기 쉽다. 이들은 경화 반응성기이기 때문에, 입자 중에 다량으로 잔존하고 있으면, 경시적으로 입자 사이에서의 가교 반응의 원인이 되어, 얻어진 유체 함유 실리콘 엘라스토머 입자에 대해 응집이나 분산 불량, 또한 반응성 수소 원자가 잔류하고 있는 경우에는 경시적으로 가연성 수소 가스 발생의 원인이 되는 경우가 있다. 특히 적합하게는, H/AIk의 값이 0.9~1.1, 특히 1.0에 가까운 경우, 경화 반응성기가 완전히 소비되어 가교 반응이 종결되고, 입자간의 경시적인 응집을 효과적으로 억제 가능하다.
- [0141] (B) 성분은 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물(구체적으로는, 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물로부터 선택되는 화합물)이며, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자의 특징적인 가교 구조를 부여하는 (A) 성분의 가교제이면서, 그 자체가 라디칼 중합에 의해 중합체 또는 공중합체 구조를 형성하는 라디칼 중합성의 모노머(단량체) 성분이다. 당해 가교 부분은 하이드로실릴화 반응형 이든 라디칼 중합형이든, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자의 감촉 및 사용감을 크게 해치지 않으며, 또한 생분해성 반응에 대해 활성이며, 생분해성 환경에서 실리콘 엘라스토머 입자 내의 규소 원자 사이에 형성된 가교 구조가 적어도 부분적으로 개열하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 일차 입자가 비가교 구조의 폴리오가노실록산의 발생을 수반하여 해쇄되는 성질을 갖는다. 여기서, 상기와 같이 (A) 성분이 직쇄상 폴리오가노실록산이면, 생분해성 반응에 의해 실리콘 엘라스토머 입자가 직쇄상 폴리오가노실록산 분자로 해쇄하기 쉽게 되며, 마크로플라스틱과 같이 미소한 입자 지름 사이즈의 고체 분체가 아니라 미세한 액상 성분까지 분해되어 버리기 때문에, 식물 연쇄에 의한 생물 농축이나 환경 내의 축적/퇴적의 문제를 일으키기 어렵고, 지구 환경에 대한 영향 또는 부하가 적은 것이 기대된다.
- [0142] (B) 성분의 사용량은 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 얻기 위한 (A) 성분의 종류와 가교 반응에 따라, 이하와 같이 선택할 필요가 있다.
- [0143] 상기 (a1) 성분과 (B1) 성분의 라디칼 중합 반응에 의해 실리콘 엘라스토머 입자를 형성시키는 경우, (a1) 성분 중의 (메타)아크릴옥시기 함유 유기기의 함유량에 대한 (B1) 성분의 함유량의 물질량비가 0.5~30의 범위 내인 것이 바람직하며, 1~20의 범위가 바람직하고, 3~15의 범위가 보다 바람직하고, 5~10이 특히 바람직하다. (B) 성분의 사용량이 상기 범위이면, 폴리오가노실록산 구조 사이에 적절한 평균 길이의 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물에서 유래하는 가교 구조가 얻어지기 때문에, 입자에 적절한 경도와 낮은 탭(tack)이고 반들반들한 표면 상태를 실현하며, 또한 그의 감촉 및 사용감을 개선 가능하다. 한편, (B) 성분의 사용량이 상기 하한 미만이면, 가교가 불충분해지는 경우가 있다. 또한, (B) 성분의 사용량이 상기 상한을 초과하면, 경화 반응

시에 에멀전 파괴 등이 발생하기 쉬워져, 실리콘 엘라스토머 입자가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다.

- [0144] 상기 (a2) 성분과 (B2) 성분의 하이드로실릴화 반응에 의해 실리콘 엘라스토머 입자를 형성시키는 경우, (B2) 성분의 사용량은 그의 알케닐 변성 말단기에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합(Alk)과 (a2) 성분의 규소 원자 결합 수소 원자 함유량(H)의 몰비(=하이드로실릴화 반응에서의 반응비)인 H/Alk의 값이 상술한 범위에 있도록 조성 설계하는 것이 바람직하다.
- [0145] (C) 성분은 경화제이며, (A) 성분 및 반응계의 선택에 따라, (c1) 라디칼 중합 개시제 및 (c2) 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택된다.
- [0146] (c1) 성분은 라디칼 개시제로, 상기 (a1) 성분 및 (B1) 성분의 라디칼 중합 반응 또는 라디칼 공중합 반응을 촉진하는 성분이며, 라디칼 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합법에 사용되는 종래 공지의 화합물이 사용되고, 구체적으로는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조계 화합물; 과산화벤조일, 과산화라우로일, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 및 tert-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기 과산화물; 과황산 칼륨, 과황산 나트륨, 과황산 암모늄 등의 과황산염이 예시된다. 이 라디칼 개시제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0147] (c1) 성분인 라디칼 개시제의 사용량은 상기 (a1) 성분 및 (B1) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 0.1~5 질량부의 범위인 것이 바람직하다. 특히, (c1) 성분이 과황산 칼륨 등의 수용성의 과황산염인 경우, 라디칼 중합 반응에 의한 가교 반응성 실리콘 조성물을 수중에 유화하여 이루어진 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 수중에서 가교 반응시키는 경우, 첨가 및 반응이 지극히 용이하다는 이점이 있다. 또한, 라디칼 중합 반응의 완결에 있어서는, 반응의 정지 및 pH 조정을 수반하는 용액의 중화를 목적으로 아미노메틸 프로판디올 등을 0.1~5 질량부의 범위로 첨가하는 것이 특히 바람직하다.
- [0148] (c1) 성분을 가교성 조성물에 첨가하는 타이밍은 실리콘 엘라스토머 입자의 형성 방법에 따라 선택 가능하며, 사전에 조성물 중에 첨가할 수도 있고, (a1) 성분 또는 (B) 성분을 상이한 스프레이 라인으로부터 공급하고, 그 어느 것에 첨가하여 분무 중에 혼합하는 형태일 수도 있다. 본 발명에서의 실리콘 엘라스토머 입자는 수중에의 유화를 거쳐 형성하는 수계 서스펜션을 경유하는 것이 바람직하며, (c1) 성분은 가교 반응성 실리콘 조성물에 미리 첨가할 수도 있고, 별도 (c1) 성분을 포함하는 유화물을 수중에 첨가할 수도 있다.
- [0149] 상기 가교 반응성 실리콘 조성물의 중합 반응 시에는, 임의로 연쇄 이동제를 첨가할 수 있다. 이 연쇄 이동제로서 구체적으로는, 2-메르캅토에탄올, 부틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토프로필기를 갖는 폴리디메틸실록산 등의 메르캅토 화합물; 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 브롬화부틸 및 3-클로로프로필트리메톡시실란 등의 할로겐화물을 들 수 있다.
- [0150] 임의 선택에 의해, 상기 가교 반응성 실리콘 조성물의 중합 반응 시에, 입자의 경도를 조제하기 위해 (메타)아크릴 말단 변성기 및 알케닐 말단 변성기를 편말단의 형태로 한 변성 폴리카프로락톤 화합물을 함께 사용할 수도 있다. 이러한 (메타)아크릴 편말단 변성으로서는, 가부시키가이샤 다이셀(Daicel Corporation) 제품: 플라크셀(PLACCEL) FM1 등을 들 수 있다.
- [0151] (c2) 성분은 하이드로실릴화 반응 촉매이며, 상기 가교성 조성물 중에 존재하는 (메타)아크릴 말단기에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합과, 규소 원자 결합 수소 원자의 부가 반응(하이드로실릴화 반응)을 촉진하는 촉매이다. 바람직한 하이드로실릴화 반응 촉매는 백금계 금속을 포함하는 하이드로실릴화 반응 촉매이며, 구체적으로는 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산의 올레핀 착체, 염화백금산과 케톤류의 착체, 염화백금산과 비닐 실록산의 착체, 사염화백금, 백금 미분말, 알루미늄 또는 실리카의 담체에 고체상 백금을 담지시킨 것, 백금 흑, 백금의 올레핀 착체, 백금의 알케닐실록산 착체, 백금의 카보닐 착체, 이들 백금계 촉매를 포함하는 메틸메타크릴레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리스티렌 수지, 실리콘 수지 등의 열가소성 유기 수지 분말의 백금계 촉매가 예시된다. 특히, 염화백금산과 디비닐테트라메틸디실록산의 착체, 염화백금산과 테트라메틸 테트라비닐 사이클로테트라실록산의 착체, 백금 디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 백금 테트라메틸 테트라비닐 사이클로테트라실록산 착체 등의 백금 알케닐실록산 착체를 바람직하게 사용할 수 있다. 아울러, 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 촉매로서는, 철, 루테튬, 철/코발트 등의 비백금계 금속 촉매를 사용할 수도 있다.
- [0152] 가교성 조성물에서의 (c2) 성분의 첨가량은 촉매량이면 무방하며, 통상, 상기 가교성 조성물의 전체 질량에 대하여, (c2) 성분이 함유하는 백금계 금속량이 1~1,000 ppm의 범위가 되는 양이 바람직하고, 5~500 ppm의 범위가 되는 양이 더욱 바람직하다. 아울러, 본 발명자들이 일본 공개특허공보 제2014-122316호에서 제안하는 방법에

의해 실리콘 엘라스토머 입자 중의 백금 금속량을 저감할 수도 있다.

- [0153] (c2) 성분을 가교성 조성물에 첨가하는 타이밍은 실리콘 엘라스토머 입자의 형성 방법에 따라 선택 가능하며, 사전에 조성물 중에 첨가할 수도 있고, (a2) 성분 또는 (B) 성분을 상이한 스프레이 라인으로부터 공급하고, 그의 어느 하나에 첨가하여 분무 중에 혼화하는 형태일 수도 있다. 본 발명에서의 유제 함유 실리콘 엘라스토머 입자는 수중에의 유화를 거쳐 형성하는 수계 서스펜션을 경유하는 것이 바람직하며, (c2) 성분은 가교 반응성 실리콘 조성물에 미리 첨가할 수도 있고, 별도 (c2) 성분을 포함하는 유화물을 수중에 첨가할 수도 있다.
- [0154] 상기 가교 반응성 실리콘 조성물은 하이드로실릴화 반응 억제제로 대표되는 경화 지연제를 포함할 수도 있다. 이와 같은 경화 지연제는 아세틸렌계 화합물, 엔인 화합물, 유기 질소 화합물, 유기 인 화합물 및 옥심 화합물이 예시된다. 구체적인 화합물로서는, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 2-페닐-3-부틴-2-올 및 1-에티닐-1-사이클로헥산올(ETCH) 등의 알킨 알코올; 3-메틸-3-트리메틸실록시-1-부틴, 3-메틸-3-트리메틸실록시-1-펜틴, 3,5-디메틸-3-트리메틸실록시-1-헥신, 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인 등의 엔인 화합물; 1-에티닐-1-트리메틸실록시사이클로헥산, 비스(2,2-디메틸-3-부티녹시)디메틸실란, 메틸(트리(1,1-디메틸-2-프로피닐옥시))실란, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐 사이클로테트라실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐 사이클로테트라실록산 등의 알케닐실록산을 예시할 수 있다. 그의 첨가량은 성분 (a) 100 질량부당 0.001~5 질량부의 범위 내이지만, 사용하는 경화 지연제의 종류, 사용하는 하이드로실릴화 반응 촉매의 특성과 사용량 등에 따라 적절히 설계 가능하다.
- [0155] 상기 가교 반응성 실리콘 조성물은 의도하지 않은 부반응 예방 등의 견지에서, 1종류 이상의 중합 금지제를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 힌더드 페놀계의 중합 금지제, 하이드로퀴논계의 중합 금지제 및 카테콜계의 중합 금지제로부터 선택되는 1종류 이상을 포함할 수도 있다. 그의 사용량은 적절히 선택 가능하지만, 상기 (A)~(C) 성분의 함에 대하여, 중합 금지제의 합계 농도가 50 질량 ppm 이하인 것이 바람직하며, 30 질량 ppm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0156] 당해 가교 반응성 실리콘 조성물에는, 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서 상기 성분 이외의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, n-헥산, 사이클로헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소; 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소; 테트라하이드로푸란, 디프로필 에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류 등의 유기 용제; 페놀계, 퀴논계, 아민계, 인계, 포스파이트계, 황계 또는 티오에테르계 등의 산화방지제; 트리아졸계 또는 벤조페논계 등의 광안정제; 인산 에스테르계, 할로젠계, 인계 또는 안티몬계 등의 난연제; 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제 또는 비이온계 계면 활성제 등으로 이루어진 1종류 이상의 대전 방지제; 염료; 안료 등을 포함할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 임의로, (가) 그 표면의 일부 또는 전부가 오가노폴리실록산 수지, 실리카 및 다른 실리콘 엘라스토머 입자로부터 선택되는 1종류 이상에 의해 피복된 구조; (나) 메조 다공성 구조; (다) 40℃에서 액상인 유제를 함유하는 구조; 및 (라) 탄소수 2~20의 실알킬렌기에 의해 가교된 구조를 더 가질 수도 있으며, 이들 구조를 부여하는 임의 성분을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 생분해의 점을 고려하여, 올리브유 등 생분해성이 있는 유제를 함유할 수도 있다.
- [0158] [실리콘 엘라스토머의 경도]
- [0159] 실리콘 엘라스토머 입자의 경도를 직접 측정할 수는 없지만, 그의 원료인 실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교성 실리콘 조성물을 경화시킴으로써, 그의 경도를 간접적으로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 가교 반응성 실리콘 조성물을 수중에 유화하지 않는 상태로 시트상으로 경화시키고, 당해 실리콘 엘라스토머 시트에 대하여, JIS K6301에 규정되는 JIS A 경도계에 의한 경도를 측정하는 것이 가능하다. 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머의 경도는 가교성 실리콘 조성물의 종류, (a)/(b) 성분의 사용량 및 가교 밀도에 따라 상이한 것이지만, 10~80의 범위인 것이 바람직하다. 그 외, 바람직한 경도는 상기와 같다.
- [0160] [실리콘 엘라스토머 입자의 형성 및 그의 제조 방법]
- [0161] 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자의 제조 방법은 상기 실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교성 실리콘 조성물을 수중에 유화하여 이루어진 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 (C) 경화제의 존재하에서 경화시켜, 구상의 실리콘 엘라스토머 입자를 얻는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0162] 보다 구체적으로는, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 이하의 공정(I) 및 (II)를 포함하는 제조 방법을 사용하여 조제할 수 있고 또한 바람직하다.

- [0163] 공정 (I):
- [0164] (A) 상기 (a1) 성분 및 (a2) 성분으로부터 선택되는 적어도 1종류의 반응성 오가노폴리실록산
- [0165] (B) 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물
- [0166] (C) 라디칼 중합 개시제 및 하이드로실릴화 반응 촉매로부터 선택되는 1종류 이상의 경화제를 수중에 유화하여, 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 형성하는 공정,
- [0168] 공정 (II):
- [0169] 공정 (I)에서 얻은 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 (C) 경화제의 존재하에서 경화시켜, 실리콘 엘라스토머 입자를 얻는 공정
- [0170] 실리콘 엘라스토머 입자 형성에 사용하는 가교성 실리콘 조성물은 믹서 등의 기계력을 이용하여 균일하게 혼합할 수 있다. 또한 생분해의 점을 고려하여, 올리브유 등 생분해성이 있는 유제로 희석하는 것도 가능하다.
- [0171] 본 방법에서는, 상기 가교성 실리콘 조성물을 계면 활성제 수용액 중에 유화하고 경화시킴으로써, 실리콘 엘라스토머 입자를 얻을 수 있다. 또한, 유화 입자 지름을 조정함으로써, 입경을 용이하게 조정할 수 있다. 이 계면 활성제로서는, 비이온계, 음이온계, 양이온계, 베타인계 및 폴리비닐 알코올 등과 같은 수용성 폴리머가 예시된다. 계면 활성제의 종류나 함유량에 따라, 얻어지는 실리콘 엘라스토머 입자의 입경이 상이하다. 입경이 작은 실리콘 엘라스토머 입자를 조제하기 위해서는, 이 계면 활성제의 첨가량은 가교성 실리콘 조성물 100 질량부에 대하여 0.5~50 질량부의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0172] 상기 가교성 실리콘 조성물을 가교 반응성 실리콘 유화 입자의 형태로 수중에 균일하게 분산시키기 위해 유화기를 이용하는 것이 바람직하다. 이 유화기로서는, 호모 믹서, 패들 믹서, 헨셀 믹서, 호모디스크, 콜로이드 밀, 프로펠러 교반기, 호모지나이저, 인라인식 연속 유화기, 초음파 유화기, 진공식 반죽기가 예시된다.
- [0173] 이어서, 상기 방법에 의해 조제된 가교 반응성 실리콘 유화 입자의 수계 분산액을 가열 또는 실온에서 방치함으로써, 이 수분산액 중의 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 경화시켜, 실리콘 엘라스토머 입자의 수계 분산액을 조제할 수 있다. 이와 같은 수계 분산액을 가열하는 경우에는, 하이드로실릴화 반응성 또는 라디칼 중합 반응성의 견지에서, 그의 가열 온도는 100℃ 이하인 것이 바람직하며, 특히 10~95℃인 것이 바람직하다. 또한, 가교 반응성 실리콘 유화 입자를 포함하는 수계 분산액을 가열하는 방법으로서, 예를 들어 이 수계 분산액을 직접 가열하는 방법, 이 수계 분산액을 열수(熱水) 중에 첨가하는 방법을 들 수 있다. 당해 가교 반응에 의해 액상의 가교 반응성 실리콘 유화 입자는 수중에서 경화하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 수계 분산액이 형성된다.
- [0174] 얻어진 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 그대로 수계의 분산액(수계 서스펜션)으로서 사용할 수 있다. 특히, 이 수계 서스펜션의 형태로 화장료 원료 등에 사용하여도 되고 또한 바람직하다. 수계 용액을 분산매로 하는 화장료(예를 들어, 모발 화장료 등)에 배합하는 경우, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 수계 분산액으로서 배합함으로써, 실리콘 엘라스토머 입자를 용이하게 균일 분산시켜, 소망하는 성능 및 사용감을 실현할 수 있는 경우가 있다.
- [0175] 적합하게는, 실리콘 엘라스토머 입자의 수계 분산액으로부터 물을 제거함으로써, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자를 단리할 수 있다. 당해 수계 분산액으로부터 물을 제거하는 방법으로서, 예를 들어 진공 건조기, 열풍 순환식 오븐, 스프레이 드라이어를 이용하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 또한, 스프레이 드라이어의 가열·건조 온도는 실리콘 엘라스토머 입자의 내열성, 가교 온도 등을 기초로 적절히 설정할 필요가 있다. 또한, 얻어진 미립자의 이차 응집을 방지하기 위해, 실리콘 엘라스토머 입자의 온도를 그의 유리 전이 온도 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자는 사이클론, 백 필터 등으로 회수할 수 있다. 또한, 이 조작의 전처리로서, 가열 탈수, 여과 분리, 원심 분리, 디캔테이션 등의 방법으로 분산액을 농축할 수도 있으며, 필요하다면 분산액을 물로 세정할 수도 있다.
- [0176] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 필요에 따라, 표면 처리를 수행할 수도 있으며, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자의 응집 억제 효과를 더욱 개선할 수 있는 경우가 있다. 또한, 그 외 공지의 친수성 처리제 또는 소수성 처리제 등에 의한 표면 처리를 수행할 수도 있다. 임의로, 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자는 상기와 같이, 추가로 실리카 등의 무기 미립자, 실리콘 수치 등으로 그 표면의 일부 또는 전부를 피복할 수도 있다. 또한, 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자는 필요에 따라 기계력을 이용하여 파쇄 또는 해체할 수도 있으며, 공지의 방법을 이용하여 분급할 수도 있다.

- [0177] [화장료 원료 및 화장료 조성물]
- [0178] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 화장료 원료로서 유용하며, 화장료 조성물 등에 배합한 경우에, 유연하며 화장료 등의 감촉이나 사용감 개선 효과가 한층 우수하고, 화장료 원료 등으로서의 취급 작업성, 보존 안정성 및 계에의 배합 안정성이 현저히 우수하다.
- [0179] 특히, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 공지의 실리콘 입자에 비해 사용감 및 감촉이 우수하고, 처방 설계에서의 자유도가 높고, 화장료 중에 배합한 경우에 경시적으로 유성 원료를 흡수하여 증점이나 감촉의 변화를 발생시키지 않으며, 피부나 모발 위에 도포한 경우, 화장료의 기름짐, 끈적임을 억제하고, 매끈매끈한 피침성과 부드러운 감촉이나 촉촉함을 부여하여, 피부에 대한 친화성을 향상시키는 등 사용감이 우수하다는 이점을 갖는다. 이에 더하여, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 자외선 방어 성분과 병용한 경우, 다른 파우더나 기존의 실리콘 엘라스토머 입자와 비교하여, 화장품의 감촉 및 사용감을 해치지 않고 그 자외선 방어 효과를 개선할 수 있는 경우가 있다.
- [0180] 또한, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 종래 공지의 실리콘 엘라스토머 입자와 동등 이상의 성능을 가지면서, 생분해성 반응에 대해 활성이며, 생분해성 환경에서 실리콘 엘라스토머 입자 내의 규소 원자 사이에 형성된 가교 구조가 적어도 부분적으로 개열하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 일차 입자가 비가교 구조의 폴리오가노실록산의 발생을 수반하여 해체되는 성질을 구비하기 때문에, 지구 환경에 대한 리스크 및 환경 부하가 작은 소재이다. 또한, 종래 공지의 실리콘 엘라스토머 입자를 치환하여 사용할 수 있으며, 범용성이 지극히 우수하다.
- [0181] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 화장료 조성물은 특히 그 종류에 있어서 한정되는 것은 아니지만, 비누, 보디 샴푸, 세안 크림 등의 세정용 화장료; 화장수, 크림·유액, 팩 등의 기초 화장품; 분, 파운데이션 등의 베이스 메이크업 화장료; 루즈, 볼터치, 아이섀도, 아이라이너, 마스크라 등의 페이스 화장료; 매니큐어 등의 메이크업 화장료; 샴푸, 헤어 린스, 정발료(整髮料), 욱모제, 양모제, 염모제 등의 두발용 화장료; 향수, 오드콜로뉴(eau de cologne) 등의 방향성 화장료; 치약; 목용용제; 탈모제, 면도용 로션, 제한(制汗)·소취제, 자외선 차단제 등의 특수 화장료가 예시된다. 또한, 이들 화장료 조성물의 제형으로서는, 수성 액상, 유성 액상, 유액상, 크림상, 폼(foam)상, 반고형상, 고형상, 분상(粉狀)이 예시된다. 또한, 이들 화장료 조성물을 스프레이에 의해 사용할 수도 있다.
- [0182] 이들 화장료 조성물에서, 상기 실리콘 엘라스토머 입자의 함유량은 화장료 조성물 중의 0.5~99.0 질량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 1.0~95 질량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 이는, 상기 실리콘 엘라스토머 입자의 함유량이 상기 범위의 상한을 초과하는 경우에는, 화장료로서의 효과가 없어지기 때문이며, 또한 상기 범위의 하한 미만이면, 화장료 조성물의 사용감 등이 개선되기 어려워지기 때문이다.
- [0183] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 일본 공개특허공보 제(평)07-316014호, 국제 특허 공개 W02017/191798, 일본 공개특허공보 제(평)02-243612호, 일본 공개특허공보 제2011-105663호, 일본 공개특허공보 제2011-168634호, 일본 공개특허공보 제2011-102354호 및 일본 공개특허공보 제2014-122316호에서 제안된 실리콘 입자(실리콘 고무 파우더 등) 또는 실리콘 복합 입자를 포함하는 화장료 조성물(특히, 각 처방예)에 대하여, 이들 실리콘계 입자의 일부 또는 전부를 치환하여 사용할 수 있으며, 이들 특허문헌에서 제안된 화장료 조성물의 사용감 및 생산 효율을 더욱 개선할 수 있는 경우가 있다. 또한, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 배합 가능한 실리콘 입자(실리콘 고무 파우더 등) 또는 실리콘 복합 입자를 포함하는 화장료 조성물의 예는 상기로 한정되지 않는 것은 물론이며, 시판되고 있는 화장료 중의 실리콘 입자 성분의 일부 또는 전부를 당업자의 일반적인 방법에 의해 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자에 의해 치환한 처방을 설계할 수도 있다.
- [0184] 또한, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 상기 특허문헌 등에 개시된 화장료 조성물의 용도 및 처방에 대하여, 이들 실리콘계 입자의 일부 또는 전부를 치환하여 적용할 수 있으며, 또한 이들의 사용은 본원 발명의 범위에 포함된다. 일 예로서, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 국제 특허 공개 W02017/191798에 개시된 것과 동일한 방법 및 양적 범위를 선택하여, 화장품용 매체(수성 매체 또는 유성 매체), 유성 매체(유제, 휘발성 유제를 포함한다), 물, 착색제, 안료, 자외선 방어 성분, 알코올류, 수용성 고분자, 피막 형성제, 유제, 유용성 겔화제, 유기 변성 점도 광물, 계면 활성제, 수지, 염류, 보습제, 방부제, 향균제, 산화방지제, pH 조정제, 킬레이트제, 청량제, 향염증제, 피부 미용용 성분(미백제, 세포 부활제, 피부 거침 개선제, 혈행 촉진제, 피부 수렴제 및 항지루(抗脂漏)제 등), 비타민류, 아미노산류, 핵산, 호르몬, 포집 화합물 등, 생리 활성 물질, 의약 유효 성분, 향료 등의 임의 성분을 조합하여 사용하여도 되고 또한 바람직하다.
- [0185] 특히, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 종래 공지의 실리콘 입자나 실세스퀴옥산으로 피복된 실리콘 복합

입자, 유제 함유 실리콘 입자에 비해 동등 이상의 사용감, 감촉, 취급 작업성, 보존 안정성, 분산성 및 높은 흡유 특성이 우수하기 때문에, 특히

[0186] (1) 유제 등의 유성 매체(유성 화장료 원료)를 포함하는 화장료 조성물 및 처방

[0187] (2) 친유성의 자외선 방어 성분(예를 들어, 파라메톡시 게피산 옥틸 등)을 포함하는 화장료 조성물 및 처방

[0188] (3) 착색제 또는 안료 등의 무기 분체를 포함하는 화장료 조성물 및 처방

[0189] 에서, 특히 적합한 외관, 사용감 등을 실현할 수 있다. 이들의 구체적인 처방은 실시예 이후에서 더욱 구체적으로 상세히 설명한다.

[0190] 이에 더하여, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 수계 디스퍼션을 용이하게 설계할 수 있기 때문에, 수계의 화장료 조성물 및 처방에 있어서도 처방 설계의 자유도 및 배합 안정성이 우수하여, 적합한 사용감을 실현할 수 있다. 이들의 구체적인 처방은 실시예 이후에서 더욱 구체적으로 상세히 설명한다.

[0191] 본 발명의 화장료를 제조하기 위해서는, 상기와 같은 본 발명의 화장품 원료와 다른 화장품 원료를 단순히 균일 혼합함으로써 용이하게 제조할 수 있다. 혼합 수단으로는 통상 화장품의 제조에 사용되고 있는 각종 혼합 장치, 혼련 장치를 사용할 수 있다. 이와 같은 장치로서는, 예를 들어 호모 믹서, 패들 믹서, 헨셀 믹서, 호모디스퍼, 콜로이드 믹서, 프로펠러 교반기, 호모지나이저, 인라인식 연속 유회기, 초음파 유회기, 진공식 반죽기가 예시된다.

[0192] [유기 수지 첨가제 및 유기 수지, 도료, 코팅제]

[0193] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 상기 특성을 갖기 때문에, 유기 수지 첨가제로서도 지극히 유용하다. 구체적으로는, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 유기 수지에 대한 균일 분산성 및 소망에 따라 응력 완화 특성 등이 우수하며, 또한 장기간 보관해도 응집이 발생하기 어렵기 때문에 취급 작업성 및 보존 안정성이 현저히 우수하다. 또한, 당해 실리콘 엘라스토머 입자를 배합한 유기 수지를 경화시켜 이루어진 부재, 도막 또는 코팅 피막은 유연성(코팅층의 부드러움을 포함한다), 내구성 및 기재에 대한 밀착·추종성이 개선되고, 특히 가요성 및 내열 충격성이 우수하기 때문에, 전자 재료에 이용하는 고기능성 유기 수지, 도료 또는 코팅제로서 지극히 유용하다.

[0194] [유기 수지]

[0195] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 유기 수지로서, 경화성 유기 수지 조성물 또는 열가소성 수지가 적합하게 예시된다. 이 중, 경화성 수지는 반도체 기관 등의 전자 재료에 적합하다. 보다 구체적으로는, 경화성 유기 수지 조성물로서, 페놀 수지, 포름알데히드 수지, 크실렌 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 케톤-포름알데히드 수지, 푸란 수지, 요소 수지, 이미드 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 아닐린 수지, 설폰-아미드 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 이들 수지의 공중합 수지가 예시되며, 이들 경화성 수지를 2종 이상 조합할 수도 있다. 특히, 경화제 수지로서는, 에폭시 수지, 페놀 수지, 이미드 수지 및 실리콘 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이 에폭시 수지로서는, 글리시딜기나 지환식 에폭시기를 함유하는 화합물이면 무방하며, o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 나프톨 아르알킬형 에폭시 수지, 폴리비닐페놀형 에폭시 수지, 디페닐메탄형 에폭시 수지, 디페닐설폰형 에폭시 수지, 트리페놀 알칸형 에폭시 수지, 크레졸·나프톨 공중합형 에폭시 수지, 비스페닐 에틸렌형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 스틸벤형 에폭시 수지, 스피로쿠마론형 에폭시 수지, 노르보르넨형 에폭시 수지, 테르펜형 에폭시 수지, 페놀 사이클로헥산형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지, 이미드기 함유 에폭시 수지, 말레이미드기 함유 에폭시 수지, 알릴기 변성 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지가 예시된다. 또한, 이 페놀 수지로서는, 폴리비닐페놀형, 페놀 노볼락형, 나프톨형, 테르펜형, 페놀디사이클로펜타디엔형, 페놀 아르알킬형, 나프톨 아르알킬형, 트리페놀 알칸형, 디사이클로펜타디엔형, 크레졸·나프톨 공중합형, 크실렌·나프톨 공중합형이 예시된다. 또한, 실리콘 수지로서는, 에폭시 수지와 실리콘 수지 중의 실라놀기, 혹은 규소 원자 결합 알콕시기를 반응시켜 이루어진 에폭시 변성 실리콘 수지가 예시된다. 이러한 경화성 수지의 경화 메커니즘으로서, 열경화형, 자외선 혹은 방사선 등의 고에너지선 경화형, 습기 경화형, 촉합 반응 경화형, 부가 반응 경화형이 예시된다. 또한, 이러한 경화성 수지의 25°C에서의 성상(性狀)은 한정되지 않으며, 액상 혹은 가열에 의해 연화하는 고체상 중 어느 하나일 수도 있다.

[0196] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 유기 수지에는, 그 외 임의의 성분으로서 경화제, 경화 촉진제,

충전제, 광증감제, 고급 지방산 금속염, 에스테르계 왁스, 가소제 등을 배합할 수 있다. 이 경화제로서는, 카복실산이나 설폰산 등의 유기산 및 그 무수물; 유기 하이드록시 화합물; 실라놀기, 알콕시기 또는 할로게노기를 갖는 유기 규소 화합물; 1급 또는 2급의 아미노 화합물이 예시되고, 이들을 2종 이상 조합할 수도 있다. 또한, 이 경화 촉진제로서는 3급 아민 화합물, 알루미늄이나 지르코늄 등의 유기 금속 화합물; 포스핀 등의 유기 인 화합물; 그 외, 이환(異環)형 아민 화합물, 붕소 착화합물, 유기 암모늄염, 유기 실포늄염, 유기 과산화물, 하이드로실릴화용 촉매가 예시된다. 또한, 이 충전제로서는, 유리 섬유, 석면, 알루미늄 섬유, 알루미늄과 실리카를 성분으로 하는 세라믹 섬유, 보론 섬유, 지르코니아 섬유, 탄화규소 섬유, 금속 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 페놀 섬유, 천연의 동식물 섬유 등의 섬유상 충전제; 용융 실리카, 침전 실리카, 흡드 실리카, 소성 실리카, 산화아연, 소성 클레이, 카본 블랙, 글라스 비드, 알루미늄, 탈크, 탄산 칼슘, 클레이, 수산화알루미늄, 황산 바륨, 이산화티탄, 질화알루미늄, 탄화규소, 산화마그네슘, 산화베릴륨, 카올린, 운모, 지르코니아 등의 분립체상(粉粒體狀) 충전제가 예시되며, 이들을 2종 이상 배합할 수도 있다. 에폭시계 수지의 경우, 아민계 경화제를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0197] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 상기 이외의 열가소성 수지에 첨가제로서 배합할 수도 있으며, 표면 윤활제나 응력 완화제 등의 물리적 특성의 개질제 또는 광산란제 등의 광학적 특성의 개질제로서 이용할 수 있다. 열가소성 수지의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니며, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리에테르계 수지, 폴리젯산계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌계 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 스티렌계 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 등의 불소계 고분자, 폴리비닐 에테르류, 셀룰로오스계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합체, 또는 이들의 조합으로 이루어진 복합 수지일 수도 있다. 본 발명의 실리콘 수지 피복 실리콘 엘라스토머 입자는 이들 열가소성 수지(마스터 배치를 포함한다) 중에 이축·단축 압출기나 니더 믹서 등의 혼합 장치를 이용하여 균일하게 분산할 수 있으며, 필름상 등, 소망의 형상으로 성형하여 이용할 수도 있다.

[0198] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자의 첨가량은 유기 수지에 요구되는 물성에 따라 적절히 선택 가능하지만, 일반적으로 유기 수지 100 질량부에 대해 0.1~30 질량부의 범위이며, 0.5~10 질량부의 범위일 수 있다. 당해 입자의 첨가량이 상기 하한 미만이면, 수지 등에 대한 응력 완화 특성 등의 성능이 불충분해지는 경우가 있으며, 얻어지는 유기 수지 경화물의 가요성 및 내열 충격성이 저하되고, 특히 흡습 후의 내열 충격성이 저하되는 경향이 있기 때문이다. 한편, 상기 상한을 초과하면, 배합 후의 유기 수지나 도료·코팅제가 증점하여 취급 작업성이 저하되는 경우가 있는 외에, 얻어지는 유기 수지 경화물의 기계적 특성이 저하되는 경향이 있기 때문이다.

[0199] 또한, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 유기 수지에 배합한 경우에, 응력 완화 작용이 우수하기 때문에, 프린트 배선판용 에폭시 수지 등에 배합하여 프리프레그를 형성할 수도 있고, 또한 구리박의 편면에 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 함유하는 수지층을 구비한 프린트 배선판용 필러 입자 함유 수지층이 부착된 구리박을 형성시켜, 동장 적층판(CCL) 용도로 이용할 수도 있다.

[0200] [도료, 코팅제]

[0201] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 도료·코팅제로서, 상온 경화형, 상온 건조형, 가열 경화형이 예시되며, 또한 그의 성상에 따라, 수성, 유성, 분상(粉狀)이 예시되고, 또한 비히클의 수지에 따라, 폴리우레탄 수지 도료, 부티랄 수지 도료, 장유성(長油性) 프탈산 수지 도료, 알키드 수지 도료, 아미노 수지와 알키드 수지로 이루어진 아미노 알키드 수지 도료, 에폭시 수지 도료, 아크릴 수지 도료, 페놀 수지 도료, 실리콘 변성 에폭시 수지 도료, 실리콘 변성 폴리에스테르 수지 도료, 실리콘 수지 도료가 예시된다.

[0202] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자의 첨가량은 도료·코팅제에 요구되는 물성에 따라 적절히 선택 가능하지만, 얻어지는 도막에 균일하고 부드러운 무광성을 부여하기 위해서는, 도료의 고형분 100 질량부에 대하여 0.1~150 질량부의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 0.1~100 질량부의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 0.1~50 질량부의 범위 내, 0.1~20 질량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 당해 입자의 첨가량이 상기 하한 미만이면, 도막에 대한 무광성, 밀착성 및 응력 완화 특성 등의 성능이 불충분해지는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면, 배합 후의 유기 수지나 도료·코팅제가 증점하여 취급 작업성이 저하되는 경우가 있다.

[0203] 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 도료·코팅제에는, 메탄올, 에탄올 등의 알코올; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브 아세테이트 등의 에스테르; N, N-디메틸포름아미드 등의 아미드; 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 올레핀; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 등의 유기 용제; 보강성 실리카 등의 공지의 무기 충전제, 유기 충전제, 경화 촉진제, 실란 커플링제, 카본 블랙 등의 안료, 염료, 산화방지제, 고분자 화합물로 이루어진 증점제, 난연제, 내후성 부여제를 함유할 수도 있다.

[0204] [친환경 소재로서]

[0205] 상기와 같이, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자는 종래의 비생분해성의 열가소성 수지 입자, 실리콘 입자 재료와 달리, 생분해성 환경에서 실리콘 엘라스토머 입자 내의 규소 원자 사이에 형성된 가교 구조가 적어도 부분적으로 개열하여, 실리콘 엘라스토머 입자의 일차 입자가 비가교 구조의 폴리오가노실록산의 발생을 수반하여 해소되는 생분해성의 성질이 기대된다. 이 때문에, 마이크로플라스틱 등의 규제에 대응하는 환경 부하 및 환경 리스크가 낮은 「친환경」적인 화장품 원료, 공업적 원료로서 이용할 수 있는 외에, 지구 환경에 대한 영향을 중시하는 수요자 및 일반 소비자에 대해서 생분해성을 구비한 「친환경」적인 소재인 것을 어필할 수 있는 것을 기대할 수 있다.

[0206] 실시예

[0207] 본 발명에 관한 반응성기 함유 폴리카프로락톤 화합물(구체적으로는, 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물로부터 선택되는 화합물), 이를 원료로 하는 실리콘 엘라스토머 입자 및 그의 제조 방법을 실시예 및 비교예에 의해 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 실시예 중의 점도는 25℃에서의 값이다. 또한, 각 실리콘 입자의 특성을 다음과 같이 하여 측정했다. 아울러, 실시예 등에서 특별히 언급이 없는 경우, 실리콘 입자란, 실리콘 경화물로 이루어진 입자(경화 실리콘 입자)의 총칭이며, 에멀전을 포함하지 않는다.

[0208] [에멀전 입자의 평균 일차 입자 지름]

[0209] 라디칼 중합 개시제를 첨가하기 전 및 하이드로실릴화 촉매를 첨가하기 전의 에멀전을 레이저 회절식 입도 분포 측정기(베크만 쿨터사(Beckman Coulter, Inc.)의 LS-230)에 의해 측정하고, 그의 메디안 지름(누적 분포의 50%에 상당하는 입경, 50% 입경)을 평균 입자 지름으로 했다.

[0210] [실리콘 입자(분말)의 평균 이차 입자 지름]

[0211] 에탄올을 분산매로 하여, 레이저 회절식 입도 분포 측정기(말번 파날리티칼사(Malvern Panalytical Ltd)의 Mastersizer 3000)로 경화 실리콘 입자의 입경을 측정하고, 에탄올 중에서의 경화 실리콘 입자의 메디안 지름(누적 분포의 50%에 상당하는 입경, D90, μm)이나 산술 분산도(입경 분포의 분산 정도를 나타낸다, SD, μm²)의 값을 얻었다. 측정 시료는 300 mL의 컵에 경화 실리콘 입자(1 g)와 에탄올(100 mL)을 교반 날개 및 초음파 진동기를 이용하여 분산했다.

[0212] 실시예, 비교예에서 사용한 (A) 성분은 이하와 같다. 아울러, 「Me」는 메틸기를 의미한다.

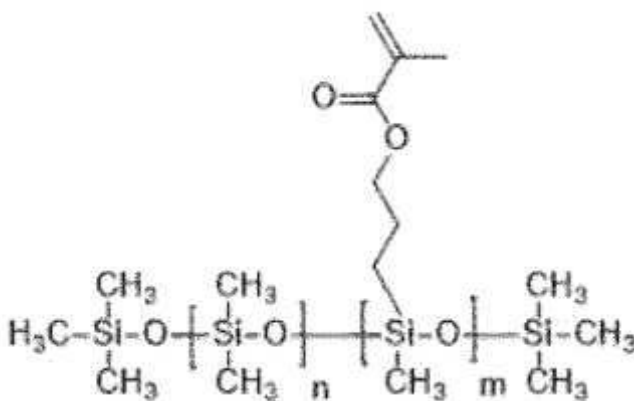
[0213] (a2-1) 구조식:



[0215] 으로 표시되는 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체

[0216] (a1-1) 하기 구조식:

[0217] [화 10]



[0218]

[0219] (식 중, m=4, n=267)

[0220] 으로 표시되는 메타크릴 변성 실리콘 폴리머(25℃에서의 점도 1524 mPas)이며, 그의 합성에는 이하와 같다.

[0221] [합성예]

[0222] 4구 세퍼러블 플라스크에 도데카메틸사이클로실록산을 92.07 중량부, MEHQ(=하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 중합 금지제)를 0.01 중량부, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 5.88 중량부 투입했다. 200 rpm으로 교반 및 N₂를 통기하면서 가열하고, 50℃에 이르렀을 때 트리플루오로메탄설폰산을 0.05중량부 및 물을 1.09 중량부 첨가했다. 55℃에서 2시간 반응시킨 후, 액온을 70℃로 가열했다. 또한, 100 mmHg까지 감압하고 1시간 정도 부생하는 메탄올을 제거했다. 그 후 헥사메틸디실록산을 0.90 중량부 첨가하고 3시간 반응시켰다. 반응 후 압모니아 가스를 버블링하고, 트리플루오로메탄설폰산을 중화하고, 발생한 염을 규조토 여과로 제거했다. 여과액은 150℃ 3시간 감압 처리를 하고, 휘발 성분의 제거를 수행했다. C, Si-NMR 분석에 의해 (a1-1) 디메틸실록산 단위가 267, 메타크릴기 도입 실록산 단위가 4, 점도 1524 mPas의 메타크릴 변성 실리콘 폴리머를 얻었다.

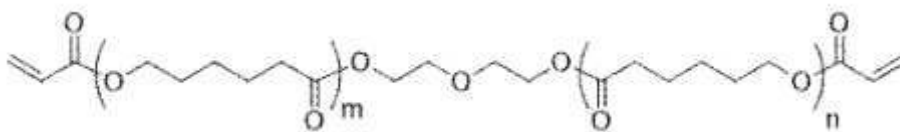
[0223] [실시예 1~6: (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 1~3 및 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 4~6의 합성]

[0224] 이하, 폴리올 말단 구조를 갖는 폴리카프로락톤 화합물과 특정 염화(메타)아크릴로일 화합물의 반응에 의해, 본 발명의 실시예에 관한 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물의 합성예를 나타낸다. 이들 성분은 후술하는 실시예 5 이하에서, 실리콘 엘라스토머 원료로서 사용한 성분이다

[0225] [실시예 1: (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 1]

[0226] 4구 세퍼러블 플라스크에 상품명 Placel205(가부시킴이샤 다이셀 제품, 디올 타입 폴리카프로락톤, 분자량: 530)를 18.81 중량부, 클로로포름을 18.81 중량부, 트리에틸아민을 8.77 중량부 및 MEHQ(=하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 중합 금지제)를 0.03 중량부 투입했다. 200 rpm으로 교반 및 2% O₂가 들어있는 N₂를 통기하면서, 염화아크릴로일을 6.55 중량부 적하했다. 발열을 30℃를 넘지 않도록 워터 베스로 식히면서 수행했다. 적하 종료 후에 교반 시간을 1시간 연장했다. 다시 액온을 50℃로 올리고 2시간 정도 숙성시켰다. 다음으로 물-1을 28.21중량부를 넣고 잘 교반했다. 그 후 분액 깔때기로 옮기고, 변성된 폴리카프로락톤이 함유되어 있는 하층의 상(相)을 빼냈다. 다시 물-2를 18.81 중량부를 더해 균일하게 했다. 재차 분액 깔때기로 옮기고, 더 분리시키기 위해 하룻밤 그 상태 그대로 했다. 하룻밤 경과 후 빼낸 용액은 별도의 4구 플라스크로 옮기고, 2% O₂가 들어있는 N₂로 버블링하면서, 클로로포름을 감압 제거하여, 투명감이 있는 오렌지색의 폴리머를 얻었다. H-NMR 분석에 의해 그 폴리머는 아크릴기에서 유래하는 피크가 나타나, 이하의 구조를 갖는 말단이 아크릴기로 변성된 폴리카프로락톤((메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 1)인 것을 확인할 수 있었다.

[0227] [화 11]



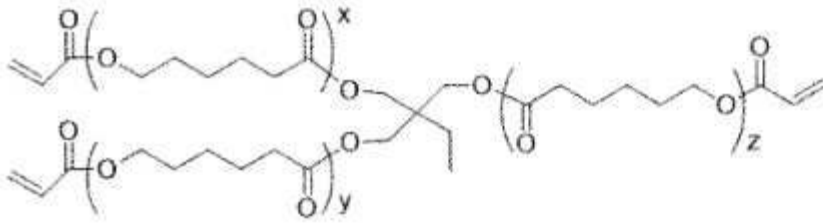
[0228]

[0229] (식 중, m+n=3.7)

[0230] [실시예 2: (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 2]

[0231] 상품명 Placel305(가부시킴이샤 다이셀 제품, 트리올 타입 폴리카프로락톤, 분자량: 550)를 17.92 중량부, 클로로포름을 17.92 중량부, 트리에틸아민을 10.27 중량부 및 MEHQ를 0.05 중량부, 염화아크릴로일을 9.02 중량부, 물-1을 26.89 중량부, 물-2를 17.92 중량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 작업을 수행하여, 이하의 구조를 갖는 말단이 아크릴기로 변성된 폴리카프로락톤((메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 2)을 얻었다.

[0232] [화 12]



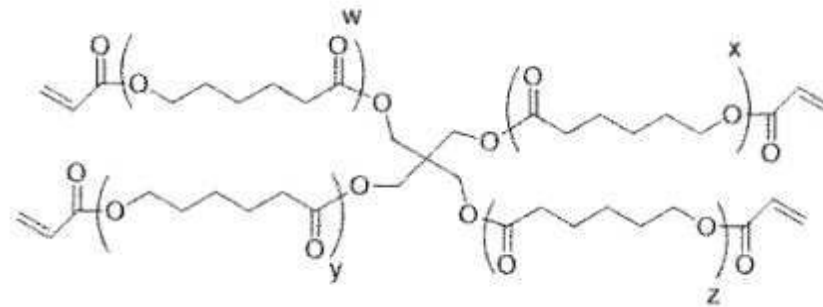
[0233]

[0234] (식 중, $x+y+z=3.7$)

[0235] [실시예 3: (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 3]

[0236] 상품명 Placel410(가부시키가이샤 다이셀 제품, 테트라올 타입 폴리카프로락톤, 분자량: 1000)을 18.70 중량부, 클로로포름을 18.70 중량부, 트리에틸아민을 7.86 중량부 및 MEHQ를 0.02 중량부, 염화아크릴로일을 6.91 중량부, 물-1을 28.69중량부, 물-2를 19.12 중량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 작업을 수행하여, 이하의 구조를 갖는 말단이 아크릴기로 변성된 폴리카프로락톤((메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 3)을 얻었다.

[0237] [화 13]



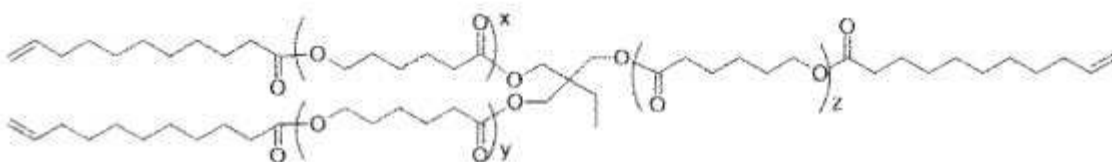
[0238]

[0239] (식 중, $w+x+y+z=7.6$)

[0240] [실시예 4: 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 4]

[0241] 4구 세퍼러블 플라스크에 상품명 Placel305(가부시키가이샤 다이셀 제품, 트리올 타입 폴리카프로락톤, 분자량: 550)를 27.36중량부, 클로로포름을 27.36중량부, 탄산칼륨을 14.41중량부 투입했다. 200 rpm으로 교반 및 N2를 통기하면서, 염화운데세노일을 30.86중량부 적하했다. 발열을 30℃를 넘지 않도록 워터 배스로 식히면서 수행했다. 적하 종료 후 24시간 교반하고, 부생물을 여과했다. 유기 부분의 용액은 별도의 4구 플라스크로 옮기고, N2로 버블링하면서, 클로로포름 및 잉여의 운데실렌산은 감압 제거하여, 투명한 폴리머를 얻었다. H-NMR 분석에 의해 그 폴리머는 운데실기에서 유래하는 피크가 나타나, 이하의 구조를 갖는 말단이 운데실기로 변성된 폴리카프로락톤(알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 4)을 얻었다.

[0242] [화 14]



[0243]

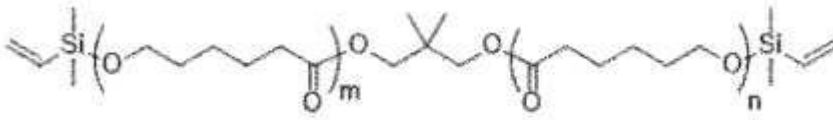
[0244] (식 중, $x+y+z=3.7$)

[0245] [실시예 5: 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 5]

[0246] 4구 세퍼러블 플라스크에 상품명 Placel210(가부시키가이샤 다이셀 제품, 디올 타입 폴리카프로락톤, 분자량:

1000)을 57.62 중량부, 비닐실라잔을 42.35 중량부 투입했다. 50℃로 가열하고 교반 및 N₂를 통기하면서, 트리플루오로메탄설폰산을 0.02 중량부 적하했다. 50℃ 4시간 반응시켰다. 교와드(KYOWAAD) 500(교와카가쿠코교 가부시키키가이샤(Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.) 제품: 합성 하이드로탈사이트)을 3.00 중량부 투입하고, 1시간 교반했다. 여과한 후, N₂ 버블링하면서 부성분을 제거하여, 투명한 폴리머를 얻었다. H-NMR 및 Si-NMR 분석에 의해 그의 폴리머는 비닐실록시기에서 유래하는 피크가 나타나, 이하의 구조를 갖는 말단이 비닐실록시기로 변성된 폴리카프로락톤(알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 5)을 얻었다.

[0247] [화 15]



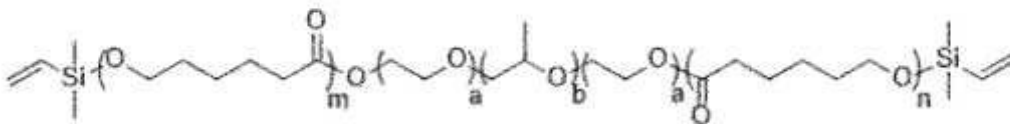
[0248]

[0249] (식 중, m+n=7.9)

[0250] [실시예 6: 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 6]

[0251] 4구 세퍼러블 플라스크에 상품명 Pluronic L-31(가부시키키가이샤 아테카(ADEKA CORPORATION) 제품, 디올 타입 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 코폴리머), 분자량: 약 1100)을 35.12 중량부, 클로로포름을 49.70 중량부, 트리아자비스아이크로데센을 0.22 중량부 투입했다. ε-카프로락톤을 14.58 중량부, N₂를 통기하면서 적하로 가했다. 실온에서 4시간 교반했다. 반응 후 안식향산 0.38 중량부를 가했다. 하룻밤 방치 후, 클로로포름을 N₂ 버블링하면서 가열 감압 제거하여, 투명한 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머 83.21 중량부 및 비닐실라잔 16.79 중량부를 투입했다. N₂ 버블링하면서 50℃로 가열하고, 트리플루오로메탄설폰산을 0.02 중량부 가하고 4시간 반응시켰다. 여과한 후 N₂ 버블링하면서 부성분을 제거하여, 투명한 폴리머를 얻었다. H-NMR 및 Si-NMR 분석에 의해 그 폴리머는 비닐실록시기에서 유래하는 피크가 나타나, 이하의 구조를 갖는 말단이 비닐실록시기로 변성된 폴리카프로락톤(알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 6)을 얻었다.

[0252] [화 16]



[0253]

[0254] (식 중, m+n=4.0, a+b=18)

[0255] [실시예 7~12, 비교예 1: 실리콘 엘라스토머 입자의 제조]

[0256] 이하, 실시예 7~12에 상기 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물을 원료로 하여 얻은 실리콘 엘라스토머 입자의 제조예를 나타낸다. 또한, 비교예 1은 (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물만을 원료로 하여 얻은 비실리콘계의 폴리머 입자이다.

[0257] [실시예 7: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1(하이드로실릴화 반응형)]

[0258] (a2-1) 성분인 오가노하이드로젠폴리실록산과 (b4) 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 4를 질량비 37:63으로 실온에서 균일하게 혼합했다. 다음으로, 이 조성물을 폴리옥시에틸렌 알킬(C12-14) 에테르 0.5 질량부와 순수 30 질량부로 이루어진 25℃의 수용액 중에 분산하고, 다시 콜로이드 밀에 의해 균일하게 유화한 후, 순수 526 질량부로 희석하여 에멀전을 조제했다. 다음으로, 염화백금산의 이소프로필 알코올 용액(본 조성물 중, 백금 금속이 질량 단위로 10 ppm이 되는 양)을 폴리옥시에틸렌 알킬(C12-14) 에테르와 순수로 수분산액으로서 에멀전에 가하고 교반한 후, 이 에멀전을 50℃에서 4시간 정치하여, 엘라스토머 입자의 균일한 수계 서스펜션을 조제했다. 다음에, 이 수계 서스펜션을 여과하고, 잔사 50℃의 오븐에서 5시간 건조하여, 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1을 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 입차, 이차 입자 지름은 각각 4.03 μm, 15.3 μm였다. 아울러, 그의 전자 현미경 사진을 도 1에 나타낸다.

[0259] [실시예 8: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 2(라디칼 중합형)]

- [0260] (a1-1) 성분인 메타크릴 변성 실리콘 폴리머와 (b1) (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 1을 질량비 30:70으로 실온에서 균일하게 혼합하고, 다시 올리브 오일(서미트세이유 가부시키가이샤(Summit Oil Mill Co.,Ltd.) 제품)을 조성물 전체의 20%가 되는 양으로 가하고 혼합했다. 다음에, 이 조성물을 고세놀(GOHSENOL) EG-05C 0.27 질량부와 고세놀 EG-18P 0.53 질량부와 순수 46 질량부로 이루어진 25℃의 수용액 중에 분산하고, 다시 콜로이드 밀에 의해 균일하게 유화한 후, 순수 300 질량부를 가해 희석하여 에멀전을 조제했다. 1 L 플라스크에서 가열하여, 60℃에 도달한 후, 과황산 칼륨(시그마알드리치(Sigma-Aldrich Co. LLC) 제품) 0.5 g을 물 9.5 g에 녹인 수용액을 1분간에 걸쳐 적하했다. 이 에멀전을 60℃, 3시간 100 rpm으로 교반해 라디칼 중합시켜, 실리콘 고무 입자의 균일한 수계 서스펜션을 조제했다. 다음으로, 이 수계 서스펜션을 여과하고, 에탄올 200 ml와 아세톤 100 ml로 씻었다. 잔사 70℃의 오븐에서 3시간 건조하여, 실리콘 엘라스토머 입자 No. 2를 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 3.41 μm, 31.1 μm였다.
- [실시에 9: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 3(라디칼 중합형)]
- [0261] (a1-1) 성분인 메타크릴 변성 실리콘 폴리머와 (b2) (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 2를 질량비 30:70으로 실온에서 균일하게 혼합했다. 그 이외는 실시예 8과 동일하게 하여 실리콘 엘라스토머 입자 No. 3을 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 3.43 μm, 31.1 μm였다. 아울러, 그 의 전자 현미경 사진을 도 2에 나타낸다.
- [실시에 10: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 4(라디칼 중합형)]
- [0262] (a2-1) 성분인 메타크릴 변성 실리콘 폴리머와 (b3) (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 3을 질량비 30:70으로 실온에서 균일하게 혼합했다. 그 이외는 실시예 8과 동일하게 하여 실리콘 엘라스토머 입자를 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 4.42 μm, 336 μm였다.
- [실시에 11: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 5(하이드로실릴화 반응형)]
- [0263] (a1-1) 성분인 오가노하이드로젠폴리실록산과 (b5) 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 5를 질량비 18.7:81.3으로 실온에서 균일하게 혼합했다. 그 이외는 실시예 7과 동일하게 하여 실리콘 엘라스토머 입자 No. 5를 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 3.73 μm, 18.5 μm였다.
- [실시에 12: 실리콘 엘라스토머 입자 No. 6(하이드로실릴화 반응형)]
- [0264] (a1-1) 성분인 오가노하이드로젠폴리실록산과 (b6) 알케닐 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 6을 질량비 15:85로 실온에서 균일하게 혼합했다. 그 이외는 실시예 7과 동일하게 하여 실리콘 엘라스토머 입자 No. 6을 얻었다. 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 0.95 μm, 30.2 μm였다.
- [비교예 1(라디칼 중합형)]
- [0265] 폴리오가노실록산 성분을 사용하지 않고, (b1) (메타)아크릴 변성 폴리카프로락톤 화합물 No. 1만을 100 질량부 사용한 것이외는 실시예 6과 동일하게 하여 비실리콘계의 폴리머 입자를 얻었다. 얻어진 입자의 평균 일차, 이차 입자 지름은 2.91 μm, 70.0 μm였다.
- [0266] 상기 실시예 7~12, 비교예 1에 의해 얻어진 각 입자의 평균 일차 입자 지름 및 평균 이차 입자 지름을 하기 표 1에 정리한다. 아울러, 도 1, 도 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 7, 9에서 얻은 실리콘 엘라스토머 입자의 디지털 마이크로스코프로 관찰하면, 거의 응집하지 않아 분산성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0272] [표 1]

	평균 일차 입자 지름(μm)	평균 이차 입자 지름(μm)
실리콘 엘라스토머 입자 No. 1 (실시예 7)	4.03	15.3
실리콘 엘라스토머 입자 No. 2 (실시예 8)	3.41	31.1
실리콘 엘라스토머 입자 No. 3 (실시예 9)	3.43	31.1
실리콘 엘라스토머 입자 No. 4 (실시예 10)	4.42	33.6
실리콘 엘라스토머 입자 No. 5 (실시예 11)	3.73	18.5
실리콘 엘라스토머 입자 No. 6 (실시예 12)	0.95	30.2
비교예 1	2.91	70.0

[0273]

[0274] [화장료 처방예]

[0275] 이하, 본 발명의 형태 중 하나인 실리콘 엘라스토머 입자를 배합할 수 있는 본 발명의 화장료의 처방예를 나타낸다. 다만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0276] [실시예 9, 10, 비교예 2]

[0277] 하기 표 3에 기재된 조성으로, 실리콘 엘라스토머 입자를 사용한 루즈 파우더의 사용감을 패널리스트에 의해 비교 평가했다.

[0278] (감촉 평가)

[0279] 패널리스트 18명의 팔뚝 안쪽에 샘플을 도포했을 때의 미끄럼성을 하기 표 2의 기준으로 평가했다.

[0280] [표 2]

평가 결과	평가 지표
○	18명 중 12명 이상이 미끄럼성이 양호하다고 회답
△	18명 중 7-11명이 미끄럼성이 양호하다고 회답
×	18명 중 6명 이하가 미끄럼성이 양호하다고 회답

[0281]

[0282] [표 3]

상	성분	제품명과 공급원	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 2
A	실시예 7의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1		10				
	실시예 8의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 2			10			
	실시예 11의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 5				10		
	실시예 12의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 6					10	
	비교예 1의 엘라스토머 입자						10
	비스(하이드록시에틸프로필)디메티콘	DOWSIL™ 5562 Carbinol Fluid	6	6	6	6	6
B	탈크	아사다세이폰 가부시키가이샤 제품 JA-46 R	76	76	76	76	76
	실릴화 실리카	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particle	2	2	2	2	2
	카울린		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	산화티탄	미요시카세이 가부시키가이샤 제품 SI 티탄 CR-50	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92
	산화철황	미요시카세이 가부시키가이샤 제품 SI-YELLOW-LLXLO	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
	산화철적	미요시카세이 가부시키가이샤 제품 SA-벵가라 쥬보	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	산화철흑	미요시카세이 가부시키가이샤 제품 SA-블랙 BL-100	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
감촉 평가			○	△	○	○	×

[0283]

[0284] (조제 방법)

[0285] 1. A상을 혼합한다.

[0286] 2. B상을 혼합한다.

[0287] 3. A상과 B상을 균일해질 때까지 교반한다.

[0288] 표 3과 같이, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자(실시예 1, 하이드로실릴화 반응형)를 사용한 루즈 파우더는 다른 입자(비교예 1)를 사용한 루즈 파우더와 달리, 양호한 미끄럼성을 갖는 것으로 평가되었다.

[0289] [실시예 17, 18, 19, 비교예 3, 4, 5]

[0290] 표 5에 기재된 조성으로, 실리콘 엘라스토머 입자를 사용한 유중수형 선스크린제의 사용감을 패널리스트에 의해 비교 평가했다.

[0291] (감촉 평가)

[0292] 패널리스트 18명의 팔뚝 안쪽에 샘플을 도포했을 때의 발림성의 좋음, 매끈함, 촉촉함 및 뻣뻣함의 없음에 대해 하기 표 4의 기준으로 평가했다.

[0293] [표 4]

평가 결과	평가 지표
○	18명 중 12명 이상이 양호하다고 회답
△	18명 중 7-11명이 양호하다고 회답
×	18명 중 6명 이하가 양호하다고 회답

[0294]

[0295] [SPF값 및 PA값]

[0296] HELIOPATE HD6(HelioScreenLab사 제품)에 평가 대상(자외선 차단 화장품)을 2 mg/cm²가 되도록 균일하게 도포

하고, SPF 측정 기기 UV-1000S(Labsphere사 제품)를 이용하여 SPF값 및 PA값을 측정했다. 표 1~3에 기재한 값은 시험 샘플 3개에 대하여 각각 10개소 측정을 수행하여, 최대값 및 최소값을 제외한 평균값이다.

[표 5]

상	성분	제품명과 공급원	비교예 3	실시예 17	실시예 18	실시예 19	비교예 4	비교예 5	
A	50% 산화티탄 분산체 (디메티콘 2cs 액)		36	36	36	36	36	36	
	50% 산화아연 분산체 (디메티콘 2cs 액)		20	20	20	20	20	20	
	카프릴릴 메티콘	DOWSIL™ FZ-3196	10	10	10	10	10	10	
	디메티콘	XIAMETER™ PMX-200 2cs	9.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	
	실리콘 유화제	DOWSIL™ ES-5300 Formulation Aid	2	2	2	2	2	2	
	실시예 7의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1			3					
	실시예 11의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 5				3				
	실시예 12의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 6					3			
	비교예 1의 엘라스토머 입자						3		
	실리콘 엘라스토머 입자	DOWSIL™ 9701 Cosmetic Powder							3
B	구연산 Na		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	염화 Na		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	BG		3	3	3	3	3	3	
	물		17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	
C	방부제	Schulke & Mayr 사 제품 Euxyl PE9010	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
감촉 평가			발림성의 좋음	x	o	o	o	△	△
SPF 값과 PA 값			39, +++	109, ++++	124, ++++	114, ++++	80, ++++	53, +++	

[0298]

[0299] (조제 방법)

[0300] A상을 혼합한다.

[0301] B상을 혼합한다.

[0302] A상을 교반하면서 B상을 천천히 가한다.

[0303] 상기 4에 C상을 가하고 균일해질 때까지 교반한다.

[0304] 표 5와 같이, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1(실시예 5)을 사용한 유중수형 선스크린제는 엘라스토머 입자를 포함하지 않는 비교예 5, 다른 입자(비교예 4)를 사용한 선스크린과 달리, 발림성이 좋고, 매끈하고 촉촉함이 있어, 뻣뻣하기 어려운 것으로 평가되었다. 또한, 기존품(비교예 5)과 비교해도 보다 우수한 감촉을 부여하는 것으로 평가되었다. 이에 더하여, 본 발명의 실리콘 엘라스토머 입자를 포함하는 실시예 11은 사용감을 해치지 않고 다른 입자를 배합한 선스크린과 비교해 현저하게 SPF값 및 PA값을 향상시킬 수 있었다.

[0305] [실시예 20, 21, 비교예 6, 7, 8]

[0306] 표 6에 기재된 조성으로, 실리콘 엘라스토머 입자를 사용한 유중수형 파운데이션의 사용감을 패널리스트에 의해 비교 평가했다.

[0307] [표 6]

상	성분	제품명과 공급원	비교예 6	비교예 7	실시예 20	실시예 21	비교예 8
A	디메티콘	XIAMETER™ PMX-200 2cs	8.55	5.55	5.55	5.55	5.55
	실리콘 유화제	DOWSIL™ ES-5612 For mulation Aid	4	4	4	4	4
	디메티콘 크로스폴리머	DOWSIL™ EP-9610 Cos metic Powder		3			
	실시예 11 의 실리콘 엘라스토 머 입자 No. 5				3		
	실시예 12 의 실리콘 엘라스토 머 입자 No. 6					3	
	비교예 1 의 엘라스토머 입자						3
B	산화티탄	미요시카세이 가부시키가이 샤 제품 SI 티탄 CR-50	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	산화철황	미요시카세이 가부시키가이 샤 제품 SI-YELLOW-LLX LO	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
	산화철적	미요시카세이 가부시키가이 샤 제품 SA-벵가라 철보	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	산화철흑	미요시카세이 가부시키가이 샤 제품 SA-블랙 BL-100	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	디메티콘	XIAMETER™ PMX-200 5cs	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
C	염화 Na		1	1	1	1	1
	글리세린		5	5	5	5	5
	물		잔여	잔여	잔여	잔여	잔여
D	방부제	Schulke & Mayr 사 제품 Euxyl PE9010	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

[0308]

[0309] (조제 방법)

[0310] A상을 혼합한다.

[0311] B상을 혼합한다.

[0312] A상과 B상을 혼합한다.

[0313] AB상을 교반하면서 C상을 천천히 가한다.

[0314] 상기 4에 D상을 가하고 균일해질 때까지 교반한다.

[0315] (감촉 평가)

[0316] 패널리스트 18명의 팔뚝 안쪽에 샘플을 도포했을 때의 발림성과 촉촉함을 평가했다.

[0317] [표 7]

평가 결과	평가 지표
○	18 명 중 12 명 이상이 발림성이 좋고, 건조 후에는 촉촉함이 있다고 회답
△	18 명 중 7-11 명이 발림성이 좋고, 건조 후에는 촉촉함이 있다고 회답
×	18 명 중 6 명 이하가 발림성이 좋고, 건조 후에는 촉촉함이 있다고 회답

[0318]

[0319] [실시예 22, 23, 비교예 9]

[0320] 하기 표에 기재된 조성으로, 실리콘 엘라스토머 입자를 이용한 안티링클 크림의 성능을 비교 평가했다.

[0321] [표 8]

	성분	제품명과 공급원	실시예 22	실시예 23	비교예 9
A	실리콘 유화제 프레믹스	ACULYN™ Siltouch Rheology Modifier	2	2	2
	사이클로펜타실록산	DOWSIL™ SH245 Fluid	20	20	20
	디메티콘 크로스폴리머	DOWSIL™ EP-9610 Cosmetic Powder			
	실시예 11의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 5		10		
	실시예 12의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 6			10	
	비교예 1의 엘라스토머 입자				10
	BG		3	3	3
B	메톡시하이드록시페닐이소프로필니트론	AgeCap™ Smooth Cosmetic Ingredient	0.1	0.1	0.1
	페녹시 에탄올	NEOLONE PH100	0.8	0.8	0.8
C	PEG/PPG-17/6 코폴리머	UCON™ Fluid 75H450	3	3	3
	EDTA-2Na	VERSENE™ Na2 Crystals	0.05	0.05	0.05
	물		간여	간여	간여
	소프트 포커스 평가		o	o	x

[0322]

(조제 방법)

[0323]

A상을 혼합한다.

[0324]

B상을 혼합한다.

[0325]

B상과 C상을 혼합한다.

[0326]

A상을 교반하면서 BC상을 천천히 가한다.

[0327]

(감촉 평가)

[0328]

슬라이드 글라스 위에 두께 75 μm가 되도록 샘플을 균일하게 도포하고, 슬라이드 글라스 아래에 둔 종이에 인쇄한 문자가 보여지는 것을 육안으로 관찰했다.

[0329]

[0330]

[표 9]

평가 결과	평가 지표
o	문자가 흐릿하게 보인다.
x	문자가 선명하게 보인다.

[0331]

실리콘 엘라스토머 입자의 효소 분해 시험

[0332]

[실시예 7, 8, 12(실리콘 엘라스토머 입자 No. 1, 2, 6) 및 기존의 실리콘 엘라스토머 제품]

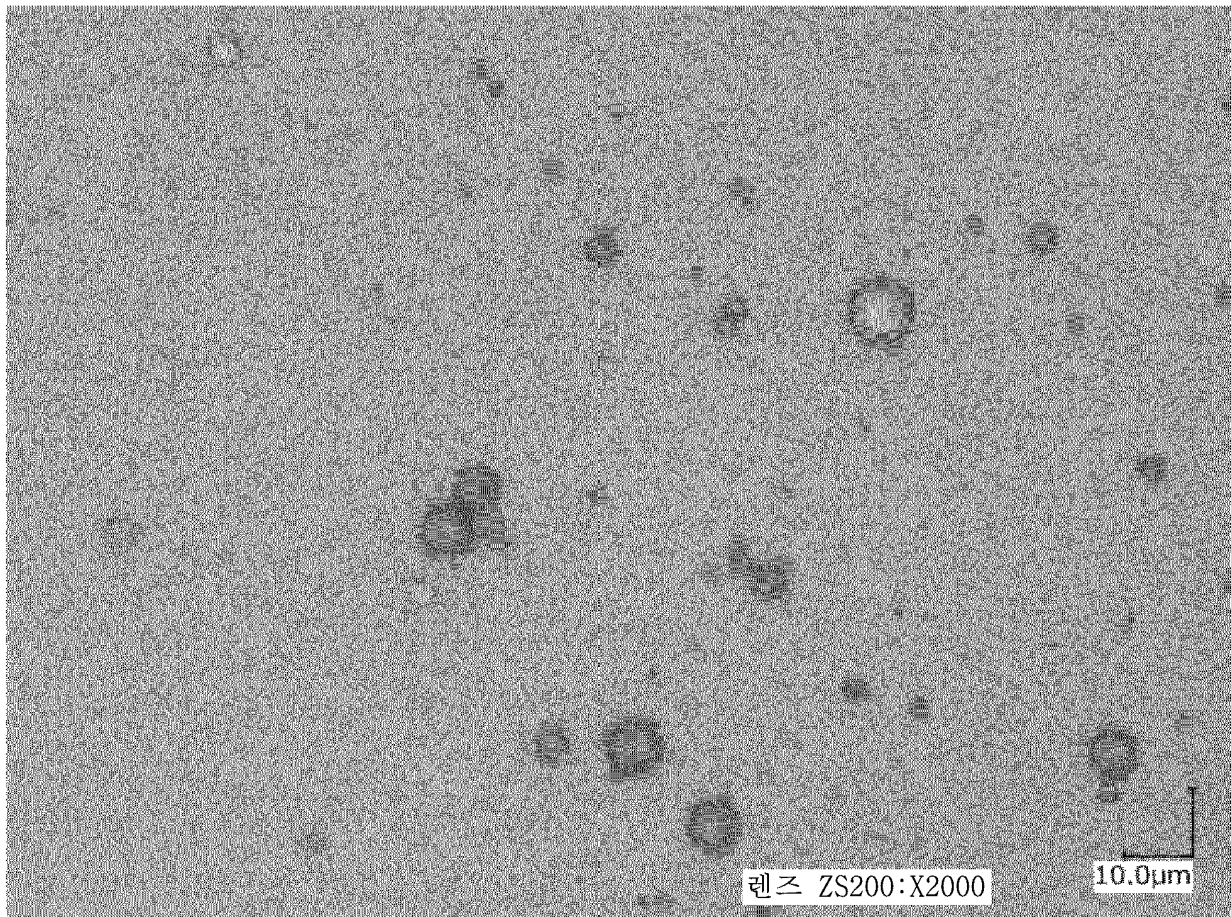
[0333]

[0334] 제작한 실리콘 엘라스토머 입자 및 기존의 실리콘 엘라스토머 제품(다우도레이 가부시카기야(Dow Toray Co.,Ltd.) 제품, 제품명: EP-9610 Cosmetic Powder; 알케닐 변성 폴리실록산과 오가노하이드로겐폴리실록산을 하이드로실릴화하여 얻어진 실리콘 엘라스토머 입자)을 각각 0.1 g 제어 취하고, 에펜도르프 튜브에 넣었다. Pseudomonas속 세균 유래의 Type XIII 리파아제를 0.1 M 인산 완충 생리 식염수(pH 7.4)와 혼합하여, 8 U/mL의 효소 용액을 조정했다. 얻어진 효소 용액을 각 튜브에 1 mL 가해 시험체를 제작했다. 시험체를 37℃의 오븐 중에 정치하고, 24시간마다 효소 교환을 수행하면서 최대 96시간 시험을 수행했다. 소정 시간 후, 각 샘플을 취출하여 수세하고, 하룻밤 건조시킨 후, 진공 오븐 중에서 절건(絶乾)시켰다. 절건 후의 샘플 중량을 측정하여, 그의 중량 감소율을 분해율로 정의했다. 당해 효소 분해 시험(시험 시간-분해율%)을 도 3에 나타낸다.

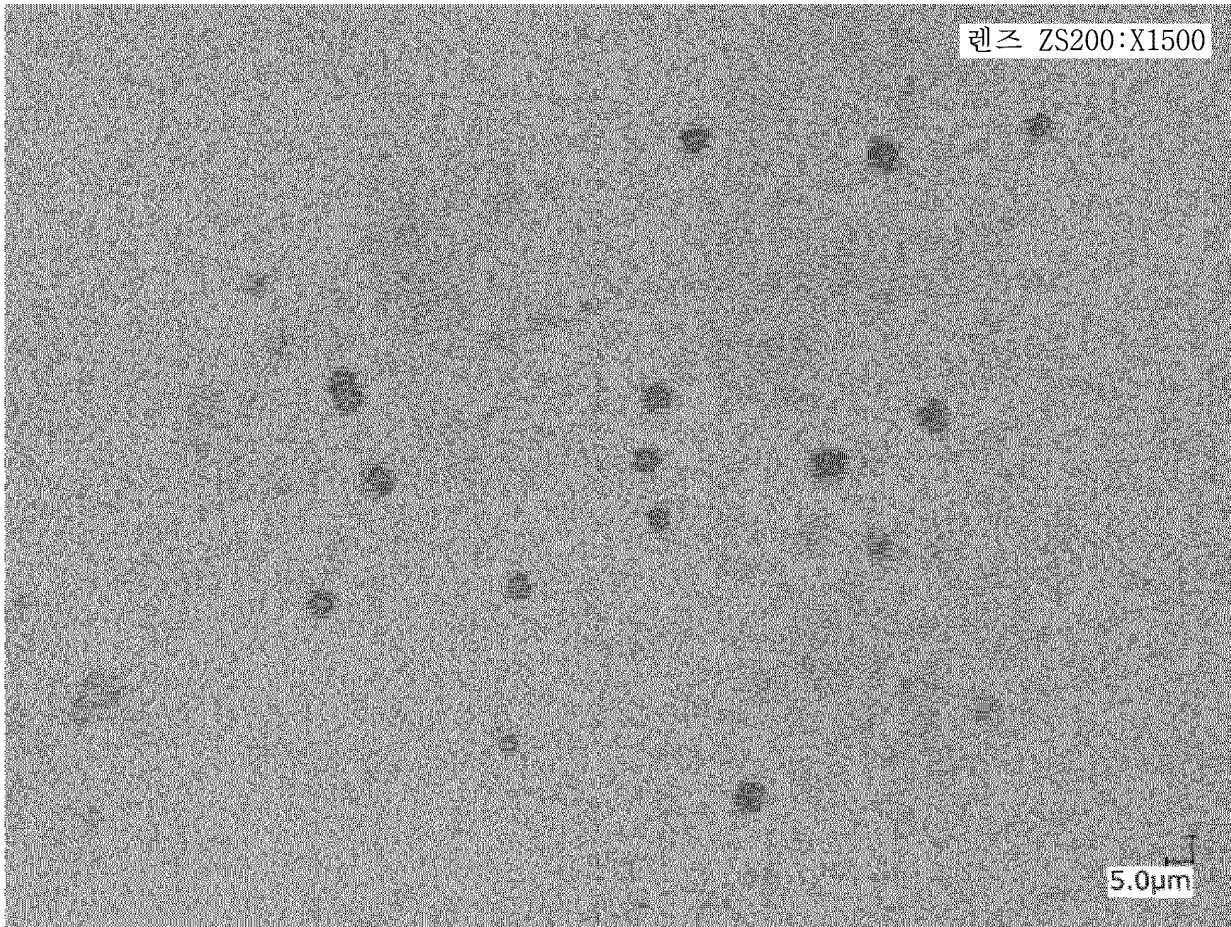
- [0335] 실시예 7, 12의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 1, 6은 하이드로실릴화 촉매 존재하에서 알케닐기를 갖는 폴리카프로락톤과 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산에 의해 가교된 구조를 가지며, 실시예 8의 실리콘 엘라스토머 입자 No. 2는 라디칼 중합 촉매 존재하에서 (메타)아크릴 변성 실록산과 (메타)아크릴 변성기를 갖는 폴리카프로락톤에 의해 가교된 구조를 갖는다.
- [0336] 이들 실시예에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 모두 효소 존재하에서 시간이 경과함에 따라 그 중량이 감소하고 있는 것으로부터, 분해성을 갖는 것으로 추측된다. 특히, 실시예 8 및 실시예 12에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 모두 96시간 경과 시점에 9%를 초과하는 높은 분해율을 나타내는 것이었으며, 본원 실시예에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 그 생분해성이 강하게 기대되는 것이다.
- [0337] 한편, 알케닐 변성 실록산과 오가노하이드로젠폴리실록산을 하이드로실릴화하여 얻어진 엘라스토머 입자는 폴리에스테르와 같은 효소 분해성기를 갖지 않으며, 효소 존재하에서도 중량 감소가 확인되지 않은 것으로부터, 생분해성을 갖지 않는 것으로 추측된다. 특히, 96시간 경과 후의 실시예에 관한 실리콘 엘라스토머 입자와 기존의 실리콘 엘라스토머 제품의 분해율은 명백한 유의차를 나타내고 있으며, 본 발명에 관한 실리콘 엘라스토머 입자는 기존품과 동등 이상의 성능 및 감촉면의 이점에 더하여, 기존의 실리콘 엘라스토머 제품으로는 실현이 곤란했던 높은 생분해성을 달성하고 있는 것이 강하게 시사되는 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

