(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3560999号
(P3560999)
(45)発行日　平成16年9月2日(2004.9.2)　(24)登録日　平成16年6月4日(2004.6.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I
D06M 15/643	D06M 15/643
C10M 107/50	C10M 107/50
G03G 13/16	G03G 13/16
G03G 21/10	G03G 21/00　312
// C08L 83/06	C08L 83/06

請求項の数 6　(全 17 頁)　最終頁に続く

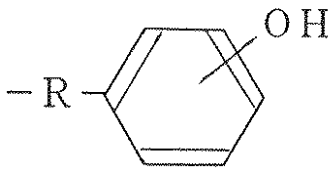
(21)出願番号　特願平6-25990
(22)出願日　平成6年1月28日(1994.1.28)
(65)公開番号　特開平7-216376
(43)公開日　平成7年8月15日(1995.8.15)
審査請求日　平成13年1月25日(2001.1.25)

(73)特許権者　000110077
東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番３号
(72)発明者　石川　裕規
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　長縄　努
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】合成繊維用油剤またはトナー用離型剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
２５℃における粘度が１０～１００,０００センチストークスであり、式：
【化１】



（式中、Ｒは２価炭化水素基である。）で表されるフェノール基を有し、平均フェノール当量が１０,０００～５,０００,０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）からなることを特徴とする合成繊維用油剤。
【請求項２】
フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）が、

（A）分子中にフェノール基およびアミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油
１００重量部

および

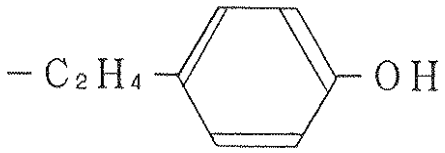
（B）１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有し、アミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油　０．００１～１，０００重量部

の混合物である請求項１記載の合成繊維用油剤。

【請求項３】

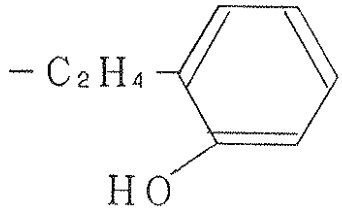
（Ａ）成分が両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンであり、（Ｂ）成分が両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの少なくとも１個のメチル基を式：

【化２】



または式：

【化３】

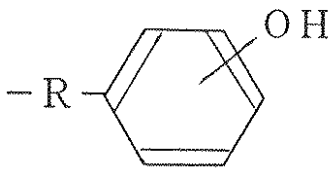


で表される基で置換したものである請求項２記載の合成繊維用油剤。

【請求項４】

２５℃における粘度が１０～１００，０００センチストークスであり、式：

【化４】



（式中、Ｒは２価炭化水素基である。）で表されるフェノール基を有し、平均フェノール当量が１０，０００～５，０００，０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）からなることを特徴とする、複写装置に使用されるトナー用離型剤。

【請求項５】

フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）が、

（A）分子中にフェノール基およびアミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油　１００重量部

および

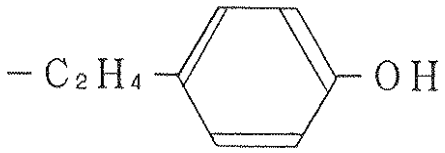
（B）１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有し、アミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油　０．００１～１，０００重量部

の混合物である請求項４記載の複写装置に使用されるトナー用離型剤。

【請求項６】

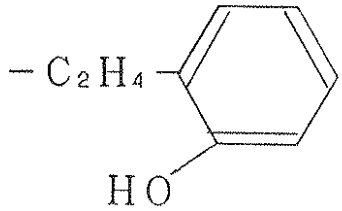
（Ａ）成分が両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンであり、（Ｂ）成分が両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの少なくとも１個のメチル基を式：

【化５】



または式：

【化６】



で表される基で置換したものである請求項５記載の複写装置に使用されるトナー用離型剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は耐熱性，離型性，潤滑性に優れた合成繊維用油剤またはトナー用離型剤に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ジオルガノポリシロキサン油は耐熱性および離型性が良好であることから、静電複写装置のトナー用離型剤として広く使用されている。しかし、この種のジオルガノポリシロキサン油の中でも代表的なジメチルポリシロキサン油は、２００℃以上の高温ではかなり急激に熱分解して粘着性のゲル状物が発生するという問題点があった。高速のゼログラフィー複写機ではヒートロールを２００℃位の高温で使用するため、トナー用離型剤としてジメチルポリシロキサン油を使用すると熱分解してしまうという問題点があった。さらに最近では、成形の生産性を上げたり複写時間を短縮したりするため、金型や複写機のヒートロールの温度を一段と上昇させる傾向にある。そのため、耐熱性をさらに向上させた離型剤が要求されており、例えば、カルボキシ基，ヒドロキシ基，アミノ基，エポキシ基等の有機官能基を有するジオルガノポリシロキサン油（特開昭５１－３６１４１号公報参照）が提案されている。

また、この種のジオルガノポリシロキサン油は耐熱性に優れるという特性を生かして、仮撚加工糸用油剤，炭素繊維用原糸油剤，タイヤコード用原糸油剤等の各種の合成繊維用油

剤として使用されている。このような用途に使用されるジオルガノポリシロキサン油としては、例えばアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン油（特開昭６０－１８５８７９号公報，特開昭６０－１８５８８０号公報参照）が知られている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらのアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン油といえども、これを産業用タイヤコード用原糸の熱セット工程や炭素繊維の製造工程で行われている３００℃以上の高温度で加熱する工程に適用した場合には、加熱によりアンモニア臭が発生したり、着色したり、さらには長時間加熱するとゲル化したりすることがあり、十分満足できるものではなかった。

【０００４】

本発明者らは、平均フェノール当量が特定範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油が耐熱性，離型性，潤滑性に優れ、これを上記のような用途に適用すれば上記問題点は一挙に解消されることを見出し、本発明に到達した。

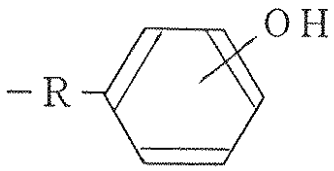
即ち、本発明の目的は、耐熱性，離型性，潤滑性に優れた合成繊維用油剤またはトナー用離型剤を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段およびその作用】

本発明は、２５℃における粘度が１０～１００,０００センチストークスであり、式：

【化７】

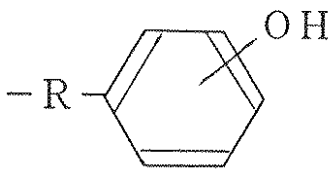


（式中、Ｒは２価炭化水素基である。）で表されるフェノール基を有し、平均フェノール当量が１０,０００～５,０００,０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）からなることを特徴とする合成繊維用油剤または複写装置に使用されるトナー用離型剤に関するものである。

【０００６】

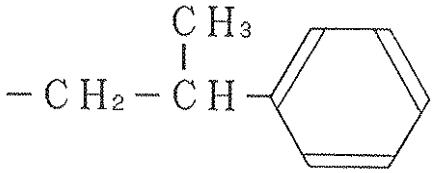
これを説明すると、本発明の合成繊維用油剤またはトナー用離型剤を構成するフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油は、２５℃における粘度が１０～１００,０００センチストークスであり、平均フェノール当量が１０,０００～５,０００,０００の範囲内にあることが必要である。これは、平均フェノール当量が１０,０００未満になると高温下での分子間の架橋が大きくなってゲル化しやすくなるためであり、一方、５,０００,０００を越えるとフェノール基による耐熱性向上効果が発揮されなくなるためである。さらに好ましい平均フェノール当量の範囲は５０,０００～２,０００,０００であり、好ましい粘度範囲は１０～５０,０００センチストークスである。また、このジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しないことが必要である。本発明で言うフェノール基は、式：

【化８】



で表される。上式中、Ｒは２価炭化水素基であり、エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，イソブチレン基のようなアルキレン基；式：－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－で表される基のようなアルキレンアリーレン基が例示される。これらの中でもエチレン基が最も一般的である。フェノール基中の水酸基は、オルト，メタ，パラのどの位置に結合してもよい。上式で表したようなフェノール基の結合位置は、このジオルガノポリシロキサン中の末端，側鎖またはその両方でもよい。また、フェノール基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基，エチル基，プロピル基，ヘキシル基，オクチル基のようなアルキル基；ビニル基，アリル基，ヘキセニル基のようなアルケニル基；フェニル基のようなアリール基；式：

【化９】



で表される基のようなアリーレンアルキル基；３，３，３－トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基で例示される置換もしくは非置換の１価炭化水素基、式：－（ＣＨ$_2$）$_X$－ＣＯＯＨ（式中、Ｘは１以上の整数である。）で表されるカルボキシル基含有１価炭化水素基、式：－（ＣＨ$_2$）$_X$－ＯＨ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表される水酸基含有１価炭化水素基、式：－（ＣＨ$_2$）$_X$－（Ｃ$_2$Ｈ$_4$Ｏ）$_2$Ｈ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表されるようなオキシアルキレン基含有１価炭化水素基、式：－（ＣＨ$_2$）$_X$－ＳＨ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表されるメルカプト基含有１価炭化水素基が挙げられる。

このようなジオルガノポリシロキサン油は、例えば、ケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサン油に２－アリルフェノールを、塩化白金酸等の付加反応用触媒の存在下で付加反応させることにより容易に製造することができる。

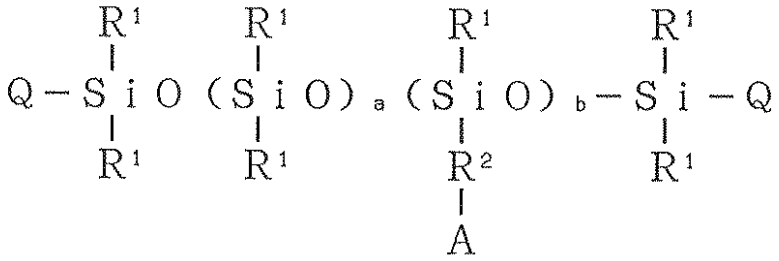
尚、本発明に言う平均フェノール当量が１０，０００～５，０００，０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油は、上記のようにして製造された１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有するジオルガノポリシロキサン油そのものであっても、このフェノール基を含有するジオルガノポリシロキサン油とフェノール基を含有しないジオルガノポリシロキサン油との混合物であってもよい。このような混合物は、例えば、上記したフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の製造段階で、２－アリルフェノールと反応性を有さないジオルガノポリシロキサン油を存在させることにより製造することができる。また、別途製造されたフェノール基を含有しない各種のジオルガノポリシロキサン油と上記のようにして製造された１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有するジオルガノポリシロキサン油を配合することによって製造されたものでもよい。

【０００７】

即ち、本発明の合成繊維用油剤またはトナー用離型剤を構成する平均フェノール当量が１０，０００～５，０００，０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油は、（Ａ）分子中にフェノール基およびアミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油と（Ｂ）１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有し、アミノ基を含有しないジオルガノポリシロキサン油の混合物でもよい。この混合物は製造が容易であり、また平均フェノール当量を制御し易いので好ましい。

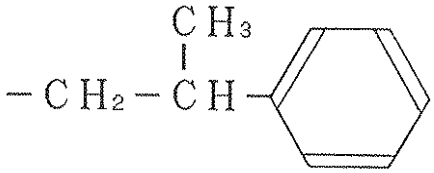
ここで（Ａ）成分のジオルガノポリシロキサン油は分子中にフェノール基およびアミノ基を含有しないものであればよく、このようなジオルガノポリシロキサン油としては、例えば、一般式：

【化１０】



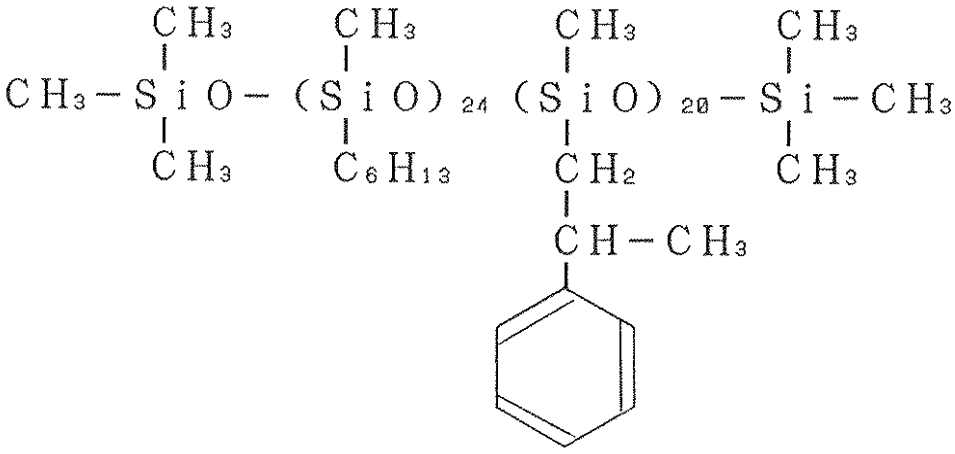
で表されるジオルガノポリシロキサン油が挙げられる。上式中、R^1は置換もしくは非置換の１価炭化水素基であり、メチル基，エチル基，プロピル基，ヘキシル基，オクチル基のようなアルキル基；ビニル基，アリル基，ヘキセニル基のようなアルケニル基；フェニル基のようなアリール基；式：

【化１１】



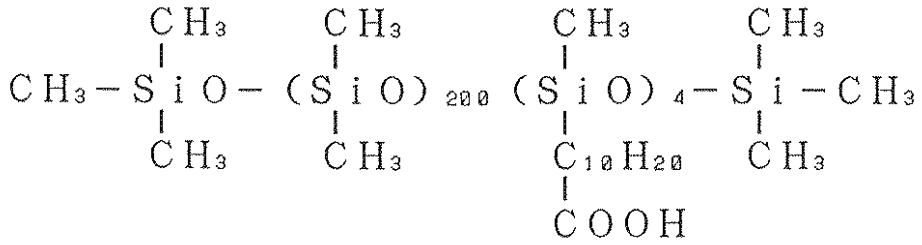
で表される基のようなアリーレンアルキル基；３，３，３－トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示される。これらの中でもメチル基が好ましい。R^2は２価炭化水素基であり、エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，イソブチレン基が例示される。Ａは１価有機基であり、式：－ＮＨＣＯＣＨ$_3$で例示されるようなアミド基；カルボキシル基；水酸基；式：－（Ｃ$_2$Ｈ$_4$Ｏ）$_2$Ｈで例示されるようなオキシアルキレン基；メルカプト基が挙げられる。ＱはＲ^{1}で表される置換もしくは非置換の１価炭化水素基または式：－Ｒ^2－Ａ（式中、Ｒ^{2}およびＡは前記と同様である。）で表される基である。ａは１以上の数であり、ｂは０または１以上の数である。このようなジオルガノポリシロキサン油としては、ジメチルポリシロキサン油，ジメチルシロキサン・メチルエチルシロキサン共重合体油，ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体油，ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体油，ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体油，ジメチルシロキサン・メチルドデセニルシロキサン共重合体油，メチルドデセニルシロキサン・メチルテトラデセニルシロキサン共重合体油，式：

【化１２】



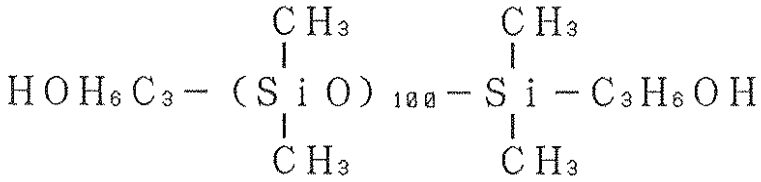
で表されるジオルガノポリシロキサン油，式：

【化１３】



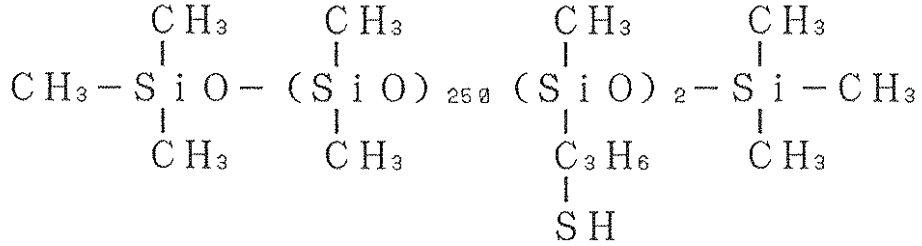
で表されるカルボキシル基含有ジオルガノポリシロキサン油，式：

【化１４】



で表される水酸基含有ジオルガノポリシロキサン油，式：

【化１５】

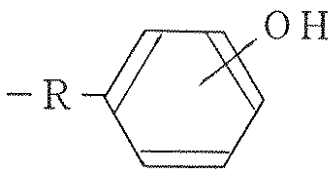


で表されるメルカプト基含有ジオルガノポリシロキサン油が例示される。このような（Ａ）成分のジオルガノポリシロキサン油の２５℃における粘度は、通常、１０～１００，０００センチストークスの範囲内である。

【０００８】

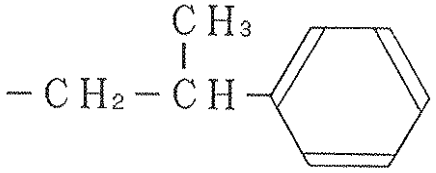
（Ｂ）成分のジオルガノポリシロキサン油は、耐熱性を向上させ、熱による増粘やゲル化を防止するための成分である。本成分は１分子中に少なくとも１個のフェノール基を含有し、アミノ基を含有しないことが必要である。フェノール基は、式：

【化１６】



で表される。上式中、Ｒは２価炭化水素基であり、エチレン基，プロピレン基，ブチレン基，イソブチレン基のようなアルキレン基；式：－（CH_2）$_2$－C_6H_4－で表される基のようなアルキレンアリーレン基が例示される。これらの中でもエチレン基が最も一般的である。フェノール基中の水酸基は、オルト，メタ，パラのどの位置に結合してもよい。上式で表したようなフェノール基の結合位置は、このジオルガノポリシロキサン中の末端，側鎖またはその両方でもよい。また、フェノール基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基，エチル基，プロピル基，ヘキシル基，オクチル基のようなアルキル基；ビニル基，アリル基，ヘキセニル基のようなアルケニル基；フェニル基のようなアリール基；式：

【化１７】



で表される基のようなアリーレンアルキル基；３,３,３－トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基で例示される置換もしくは非置換の１価炭化水素基、式：－（CH_2）$_X$－ＣＯＯＨ（式中、Ｘは１以上の整数である。）で表されるカルボキシル基含有１価炭化水素基、式：－（CH_2）$_X$－ＯＨ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表される水酸基含有１価炭化水素基、式：－（CH_2）$_X$－（C_2H_4O）$_2$Ｈ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表されるようなオキシアルキレン基含有１価炭化水素基、式：－（CH_2）$_X$－ＳＨ（式中、Ｘは前記と同様である。）で表されるメルカプト基含有１価炭化水素基が挙げられる。本成分の平均フェノール当量は一般に、５００～８,０００の範囲内であり、好ましくは１,０００～５,０００の範囲内である。本成分の２５℃における粘度は２０～５０,０００センチストークスの範囲内であることが好ましく、より好ましくは５０～１０,０００センチストークスの範囲内である。このような本成分のジオルガノポリシロキサン油は、例えば、ケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノポリシロキサン油に２－アリルフェノールを、塩化白金酸等の付加反応用触媒の存在下で付加反応させることにより容易に製造することができる。本成分の配合量は、通常、（Ａ）成分１００重量部に対して０.００１～１０００重量部の範囲内である。

【０００９】

このような混合物は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の所定量を室温で均一に混合するだけで容易に製造することができる。例えば、平均フェノール当量２,０００の（Ｂ）成分のジオルガノポリシロキサン油１０重量部に、（Ａ）成分のジオルガノポリシロキサン油９０重量部を加えて均一に混合すれば、平均フェノール当量２０,０００のフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油が得られる。また、平均フェノール当量２,０００の（Ｂ）成分のジオルガノポリシロキサン油１０重量部に、（Ａ）成分のジオルガノポリシロキサン油９９０重量部を加えて均一に混合すれば、平均フェノール当量２００,０００のフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油が得られる。

【００１０】

本発明の合成繊維用油剤またはトナー用離型剤は上記のようなフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油からなるものであるが、これにはパラフィン，ワックスのような有機化合物；トルエン，キシレン，ヘキサン，ヘプタン，１,１,１－トリクロルエタン，１,１,２,２－テトラクロルエタンのような有機溶媒；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類，ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類，ポリオキシアルキレンアルキルエステル類，ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル類，ソルビタンアルキルエステル類，ポリエチレングライコール，ポリプロピレングライコールのようなノニオン系界面活性剤；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，ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド，オクチルジメチルベンジ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，牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド，ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシドのようなカチオン系界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸塩，高級アルコール硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤および水を添加配合することは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。

【００１１】

以上のような本発明の合成繊維用油剤は耐熱性に優れるので、このような特性を生かして、原糸油剤，仮撚加工糸用油剤，炭素繊維用原糸油剤，タイヤコード用原糸油剤として好

適である。

【００１２】

本発明の複写装置に使用されるトナー用離型剤は、一般に、フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油をそのままストレートの形態で使用することが多い。

【００１３】

本発明の合成繊維用油剤は、フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油をそのままストレートの形態で使用したり、各種の有機溶媒で希釈して使用したり、界面活性剤および水を用いてエマルジョン化して使用したりすればよい。このフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油をストレートの形態で使用する場合は、例えばローラーなどを用いて糸状物に均一に付着させる。ここで、糸状物とは、連続したフィラメント糸，紡績糸，トウの形態を意味している。エマルジョンの形態で使用する場合は、一般に、キスロール方式により糸状物に付着させたり、糸をエマルジョン中に連続的に通過させて付着させたりする。このとき、エマルジョンをさらに水で希釈して使用してもよい。また、合成繊維に対するフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の付着量は、０.２～２.０重量％の範囲内であることが好ましい。

【００１４】

【実施例】

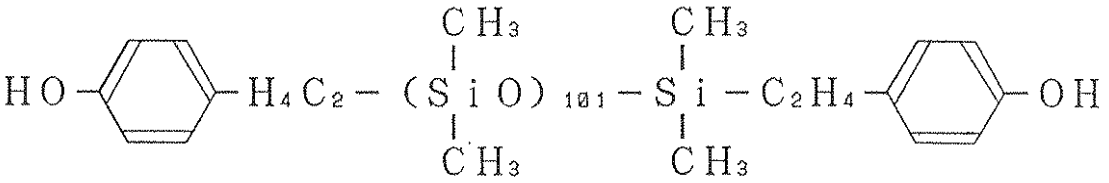
次に本発明を実施例にて説明する。実施例中、部とあるのは重量部を意味し、粘度は２５℃における測定値である。

【００１５】

【実施例１】

粘度１０００センチストークスの両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン１８０部に、式：

【化１８】



で表される粘度２５０センチストークス，平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサン１２０部を配合し、これを均一に混合して平均フェノール当量１０,０００，粘度５７５センチストークスの透明なフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を下記の方法に従って測定した。また、このフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を下記の方法に従って付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。

【００１６】

○粘度変化

得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油３０グラムを１００ｃｃのビーカーに入れた。このビーカーを３００ｃｃのビーカーで覆い、これを２００℃の熱風循環式オーブンに入れて所定時間（５０時間,１００時間,２００時間,３００時間）熱処理した。冷却後、Ｅ型回転粘度計を用いてこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度を測定した。

○仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無

得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油をウーリーナイロン用仮撚加工機用熱板に１滴滴下した。次いでこの熱板を３００℃のオーブン中で３０時間熱処理した。熱処理後、オーブンから取り出してゲル化の有無を測定した。

○タイヤコード用原糸の製造
得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油０．３部をトルエン９９．７部に溶解してトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液を、自動車のシートベルト用のポリエステルタイヤコード用原糸にフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油が原糸に対して０．３重量％となるような量付着させた。次いでこの原糸を室温にて放置して、トルエンを揮発させた。このようにしてフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の付着したタイヤコード用原糸を得た。
【００１７】
【実施例２】
実施例１において、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの配合量を２７６部に変え、平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサンの配合量を２４部に変えた以外は実施例１と同様にして、平均フェノール当量５０,０００，粘度８４０センチストークスの透明なフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。
【００１８】
【実施例３】
実施例１において、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの配合量を２８８部に変え、平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサンの配合量を６部に変えた以外は実施例１と同様にして、平均フェノール当量２００,０００，粘度９１２センチストークスの透明なフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。
【００１９】
【実施例４】
実施例１において、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの配合量を２９８部に変え、平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサンの配合量を０．６部に変えた以外は実施例１と同様にして、平均フェノール当量２,０００,０００，粘度９９７センチストークスの透明なフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。
【００２０】
【比較例１】
実施例１で使用した両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、このジメチルポリシロキサンを実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのジメチルポリシロキサンの仮撚加工糸用油剤としての

総合評価を表１に併記した。

【００２１】

【比較例２】

実施例１で使用した平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサンの粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、このフェノール基含有ジメチルポリシロキサンを実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジメチルポリシロキサンの仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。

【００２２】

【比較例３】

実施例１において、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの配合量を２９９.８８部に変え、平均フェノール当量３９００のジメチルポリシロキサンの配合量を０.１２部に変えた以外は実施例１と同様にして、平均フェノール当量１０,０００,０００，粘度１０００センチストークスのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の粘度変化および仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例１と同様にして測定した。また、得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を実施例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表１に示した。さらにこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表１に併記した。

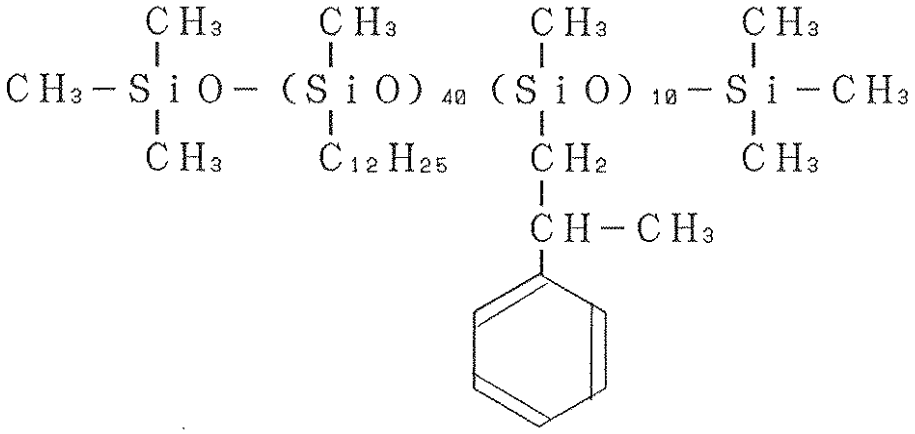
【００２３】

【表１】

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
粘度変化（センチストークス）							
５０時間	５８８	８６０	９２２	１０２０	１１１１５	６２８	１０２０
１００時間	６５８	９００	９５５	１０５３	１３０６	８５５０	１２３２
２００時間	８３１	９２２	９８９	１１４８	３４８３	測定不可	２３８０
３００時間	１５０４	１０４５	１０３３	１６９１	測定不可	測定不可	測定不可
静摩擦係数	0.295	0.288	0.291	0.293	0.309	0.289	0.300
動摩擦係数	0.239	0.234	0.235	0.239	0.244	0.233	0.238
仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無	全くゲル化せず、液状のまま熱板上に均一に広がっていた。	全くゲル化せず、液状のまま熱板上に均一に広がっていた。	全くゲル化せず、液状のまま熱板上に均一に広がっていた。	全くゲル化せず、液状のまま熱板上に均一に広がっていた。	ゲル化し、ゲル状物が熱板上にこびりついていた。	ゲル化し、ゲル状物が熱板上にこびりついていた。	ゲル化し、ゲル状物が熱板上にこびりついていた。
総合評価	好適	好適	好適	好適	不適	不適	不適

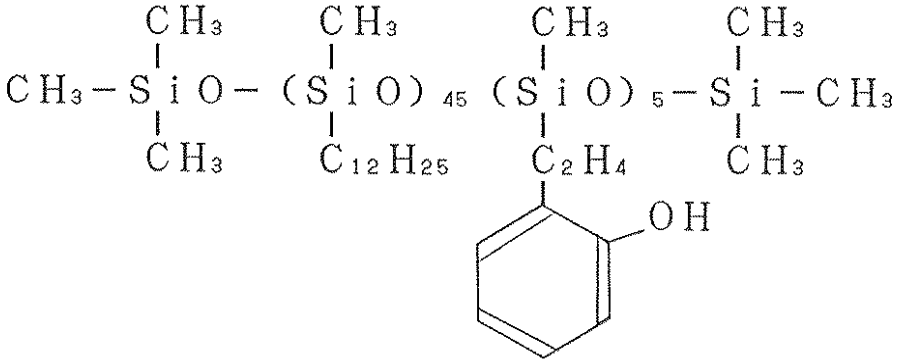
注）「測定不可」とは、ゲル化が著しく、粘度が測定できなかったことを意味する。

【００２４】
【実施例５】
式：
【化１９】



で表される粘度１０１０センチストークスのフェニル基含有ジオルガノポリシロキサン９０部に、式：

【化２０】



で表される粘度１０２２センチストークス，平均フェノール当量２２６４のジオルガノポリシロキサン１０部を配合し、これを均一に混合して平均フェノール当量２２，６４０，粘度１０１７センチストークスのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を調製した。得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の耐熱性を下記の方法に従って測定した。結果を表２に示した。

【００２５】

○耐熱性

得られたフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油２グラムを直径５ｃｍ深さ２ｃｍのアルミニウム製カップに入れて１５０℃の熱風乾燥機中に放置し、一定時間（０．５時間，１時間，２時間，３時間）経過後にその外観を観察した。耐熱性の判定は次のように表示した。

○：良好（粘度の上昇が全くなく、ゲル化も見られなかった。）

△：やや不良（表面に薄い膜ができた。ただし、内部は流動性があった。）

×：不良（完全にゲル化し、全体がゴム状になった。）

【００２６】

【比較例４】

実施例５で使用した粘度１０１０センチストークスのフェニル基含有ジオルガノポリシロキサンの耐熱性を実施例５と同様にして測定した。結果を表２に示した。

【００２７】

【比較例５】

実施例５で使用した平均フェノール当量２２６４のジオルガノポリシロキサンの耐熱性を実施例５と同様にして測定した。結果を表２に示した。

【００２８】

【表２】

	実施例５	比較例４	比較例５
耐熱性			
０.５時間	○	△	△
１時間	○	×	△～×
２時間	○	×	×
３時間	○	×	×

【００２９】
【実施例６】
実施例３で調製した平均フェノール当量２００,０００，粘度９１２センチストークスのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油３０部に、ポリオキシエチレン（８.５モル）ノニルフェノールエーテル３.５部、ポリオキシエチレン（４.５モル）オクチルフェノールエーテル硫酸エステルナトリウム塩０.５部および水６６部を加え、コロイドミル型乳化機を用いてエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンの仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を実施例３と同様にして測定した。また、得られたエマルジョンを実施例３と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表３に示した。さらにこのエマルジョンの仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表３に併記した。
【００３０】
【比較例６】
比較例１で使用した両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに、ポリオキシエチレン（８.５モル）ノニルフェノールエーテル３.５部、ポリオキシエチレン（４.５モル）オクチルフェノールエーテル硫酸エステルナトリウム塩０.５部および水６６部を加え、コロイドミル型乳化機を用いてエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンの仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無を比較例１と同様にして測定した。また、得られたエマルジョンを比較例１と同様にして付着させたタイヤコード用原糸について、この原糸と金属（ＳＵＳ）との間の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。これらの結果を表３に示した。さらにこのエマルジョンの仮撚加工糸用油剤としての総合評価を表３に併記した。
【００３１】
【表３】

	実施例６	比較例６
静摩擦係数 動摩擦係数	０．２８９ ０．２３８	０．３１２ ０．２４６
仮撚加工機用熱板上でのゲル化の有無	全くゲル化せず、液状のまま熱板上に均一に広がっていた。	ゲル化し、ゲル状物が熱板にこびりついていた。
総合評価	好適	不適

【００３２】
【実施例７】
実施例１で得られた平均フェノール当量１０,０００，粘度５７５センチストークスのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を、縦２１ｃｍ×横３０ｃｍ，厚さ１００μｍの清浄なポリエステルフィルムに２滴滴下した。滴下後、ガーゼを用いてこのフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を均一に広げて、フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油の塗布されたポリエステルフィルムを作成した。このポリエステルフィルム上に複写機用の黒色トナー１．０ｇを均一に散布した後、この上にＡ４版の大きさの複写機用白紙を重ねた。この状態で、１１０℃に調整した加圧プレス機を用いて５Ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力をかけながら５分間プレスした。プレス後、これを加圧プレス機からはずしてポリエステルフィルムと複写機用白紙をひきはがしたところ、これらは力をかけなくても容易に剥離した。またトナーは全て複写機用白紙に移行しており、ポリエステルフィルムへのトナーの付着は全く認められなかった。これより、このフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油がトナー用離型剤として好適であることが判明した。
【００３３】
【比較例７】
実施例７において、フェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油を全く塗布していないポリエステルフィルムを用いた以外は実施例７と同様にして、ポリエステルフィルムと複写機用白紙を加圧プレス機でプレスした。プレス後、加圧プレス機からはずしてポリエステルフィルムと複写機用白紙をひきはがしたところ、これらは全く剥離せず複写機用白紙が破れる程に接着していた。
【００３４】
【実施例８】
平均フェノール当量５００,０００，粘度５００センチストークスのフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油２グラムを直径５ｃｍ深さ２ｃｍのアルミニウム製カップに入れて２５０℃の熱風乾燥機中に放置し、一定時間（５時間，１０時間，２０時間，５０時間

）経過後にその外観を観察した。このフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油は５０時間経過後も粘度の上昇がほとんどなく、ゲル化も見られなかった。これより、このフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油の耐熱性は良好であることが判明した。

【００３５】

【比較例８】

平均フェノール当量３００，粘度５００センチストークスのフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油の耐熱性を実施例８と同様にして測定したところ、５０時間経過後には完全にゲル化し、全体がゴム状になった。これより、このフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油の耐熱性は良好でないことが判明した。

【００３６】

【比較例９】

平均フェノール当量１０,０００,０００，粘度５００センチストークスのフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油の耐熱性を実施例８と同様にして測定したところ、５０時間経過後には完全にゲル化し、全体がゴム状になった。これより、このフェノール基含有ジメチルポリシロキサン油の耐熱性は良好でないことが判明した。

【００３７】

【発明の効果】

本発明の合成繊維用油剤またはトナー用離型剤は、２５℃における粘度が１０～１００，０００センチストークスであり、平均フェノール当量が１０,０００～５,０００,０００の範囲内にあるフェノール基含有ジオルガノポリシロキサン油（ただし、該ジオルガノポリシロキサン油はアミノ基を含有しない。）からなるので、耐熱性，離型性，潤滑性に優れているという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
(C08L 83/06	C08L 83/06	
C08L 83:04)	C08L 83:04	
C10N 20:02	C10N 20:02	
C10N 30:06	C10N 30:06	
C10N 30:08	C10N 30:08	
C10N 40:00	C10N 40:00	Z
C10N 40:36	C10N 40:36	
D06M 101:16	D06M 101:16	
D06M 101:40	D06M 101:40	

(72)発明者　小名　功
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

審査官　山本　昌広

(56)参考文献　特開昭６１－３６３５８（ＪＰ，Ａ）
特開平１－１８８５６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１６７６９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１８０５５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－３８８０８（ＪＰ，Ａ）
特開平２－８６６２７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３５７９４６７（ＵＳ，Ａ）
特開平３－１３１６９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－５９４７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－３６１４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１８５８７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１８５８８０（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２２７２０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
D06M 15/643-15/657
D06M101:00-101:40
G03G 13/16
G03G 21/00
C10M107/50
C10M155/02
C10M169/04
C10N 20:02
C10N 30:06
C10N 30:08
C10N 40:00
C10N 40:36
C08L 83/04-83/14
C09K 3/00
B29C 33/64