

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4700158号  
(P4700158)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 83/10 (2006.01)** CO8L 83/10  
**CO8G 77/50 (2006.01)** CO8G 77/50  
**CO8L 83/05 (2006.01)** CO8L 83/05

請求項の数 12 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-324839                  (22) 出願日 平成11年11月16日(1999.11.16)                  (65) 公開番号 特開2001-139819(P2001-139819A)                  (43) 公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)                  審査請求日 平成18年11月7日(2006.11.7)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000110077                  東レ・ダウコーニング株式会社                  東京都千代田区大手町一丁目5番1号</p> <p>(72) 発明者 森田 好次                  千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本社内</p> <p>(72) 発明者 小林 和男                  千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本社内</p> <p>審査官 吉備永 秀彦</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルジョンの製造方法、およびオイル組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有する、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する、ジエンもしくはそのオリゴマー、またはポリエーテル、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、および(C)ヒドロシリル化反応用触媒からなる液状架橋性組成物(但し、前記の非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、この液状架橋性組成物の架橋物が前記の非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを保持し得る量をこえる量である。)を水中に分散させてヒドロシリル化反応により架橋させることを特徴とする、水中に分散している平均粒径0.1~500μmの前記のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、前記の液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋してなる、平均粒径0.05~100μmの架橋粒子(但し、この架橋粒子の粒径は前記のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有していることを特徴とするシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法。

10

【請求項2】

シリコンオイルまたは有機オイルの25における粘度が1~100,000,000mPa・sであることを特徴とする、請求項1記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項3】

液状架橋性組成物において、(B)成分の含有量が(A)成分100重量部に対して0.1~500重量部であり、(C)成分の含有量が触媒量であることを特徴とする、請求項1記

20

載のエマルジョンの製造方法。

【請求項 4】

液状架橋性組成物が、さらに(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする、請求項1記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項 5】

液状架橋性組成物において、(A)成分と(D)成分の含有量の重量比が0.1 : 99.9 ~ 99.9 : 0.1であり、(B)成分の含有量が(A)成分と(D)成分の合計100重量部に対して0.5 ~ 500重量部であり、(C)成分の含有量が触媒量であることを特徴とする、請求項4記載のエマルジョンの製造方法。

10

【請求項 6】

(B)成分がオルガノヒドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項 7】

水中に分散している平均粒径0.1 ~ 500 μmのシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する、ジエンもしくはそのオリゴマー、またはポリエーテル、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、および(C)ヒドロシリル化反应用触媒からなる液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋してなる、平均粒径0.05 ~ 100 μmの架橋粒子(但し、この架橋粒子の粒径は前記のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする、シリコンオイルまたは有機オイル中に平均粒径0.05 ~ 100 μmの架橋粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルの組成物の製造方法。

20

【請求項 8】

シリコンオイルまたは有機オイルの25における粘度が1 ~ 100,000,000 mPa・sであることを特徴とする、請求項7記載の組成物の製造方法。

【請求項 9】

液状架橋性組成物において、(B)成分の含有量が(A)成分100重量部に対して0.5 ~ 500重量部であり、(C)成分の含有量が触媒量であることを特徴とする、請求項7記載の組成物の製造方法。

30

【請求項 10】

液状架橋性組成物が、さらに(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンを含有することを特徴とする、請求項7記載の組成物の製造方法。

【請求項 11】

液状架橋性組成物において、(A)成分と(D)成分の含有量の重量比が0.1 : 99.9 ~ 99.9 : 0.1であり、(B)成分の含有量が(A)成分と(D)成分の合計100重量部に対して0.5 ~ 500重量部であり、(C)成分の含有量が触媒量であることを特徴とする、請求項10記載の組成物の製造方法。

【請求項 12】

(B)成分がオルガノヒドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7記載の組成物の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイルの組成物の製造方法に関し、詳しくは、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有しており、安定性が優れるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子を分散性良く含有しており、粘弾性が優れるオ

50

ル組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非架橋性のシリコンオイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させて架橋反応することにより、シリコンオイルを含有している架橋シリコン粒子を製造する方法(特開昭64-81856号公報、および特開平2-243612号公報参照)、あるいは非架橋性の有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させて架橋反応することにより、有機オイルを含有している架橋シリコン粒子を製造する方法(特開平2-276864号公報参照)は知られている。しかし、これらの製造方法では、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有しているようなシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを得ることはできなかった。

10

【0003】

一方、水中にシリコンオイル液滴が分散しているシリコンオイルエマルジョンに架橋シリコン粒子を配合することにより、水中にシリコンオイル液滴と架橋シリコン粒子を分散しているエマルジョンを製造する方法は知られており(特開平3-271211号公報、および特開平9-53047号公報参照)、また、水中に有機オイル液滴が分散している有機オイルエマルジョンに架橋シリコン粒子を配合することにより、水中に有機オイル液滴と架橋シリコン粒子を分散しているエマルジョンを製造する方法も知られている。しかし、これらの製造方法では、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴と架橋シリコン粒子とが各々独立して水中に分散してしまい、このシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有するようなシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを得ることはできなかった。

20

【0004】

さらに、シリコンオイル中に架橋シリコン粒子を分散しているシリコンオイル組成物は知られており(特開昭63-152308号公報、特開平1-165509号公報、特開平1-207354号公報、特開平2-43263号公報、特表平6-502646号公報、および特開平7-330537号公報参照)、また、有機オイル中に架橋シリコン粒子を分散している有機オイル組成物も知られている(特開平9-136813号公報参照)。そして、このようなオイル組成物を製造する方法としては、シリコンオイルと架橋シリコン粒子を単に混合する方法、あるいは、特開平2-43263号公報により提案されているように、非架橋性のシリコンオイルを含有している架橋性シリコン組成物の架橋物をせん断力下で処理する方法が挙げられるが、これらの製造方法では、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子を分散性良く含有するシリコンオイル組成物または有機オイル組成物が得られるものではなく、また、オイル組成物の特性を十分に発揮することはできなかった。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有しており、安定性が優れるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子を分散性良く含有しており、粘弾性が優れるオイル組成物の製造方法を提供することにある。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンは、水中に分散している平均粒径0.1~500 $\mu$ mのシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する有機化合物、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、(C)ヒドロシリル化反応用触媒、および必要に応じて(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋してなる、平

50

均粒径0.05～100 $\mu\text{m}$ の架橋粒子(但し、この架橋粒子の粒径は前記のシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有していることを特徴とする。

【0007】

また、本発明のシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法は、非架橋性のシリコーンオイルまたは有機オイルを含有する、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する有機化合物、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、(C)ヒドロシリル化反応用触媒、および必要に応じて(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる液状架橋性組成物(但し、前記の非架橋性のシリコーンオイルまたは有機オイルの含有量は、この液状架橋性組成物の架橋物が前記の非架橋性のシリコーンオイルまたは有機オイルを保持し得る量をこえる量である。)を水中に分散させてヒドロシリル化反応により架橋することを特徴とする。

10

【0008】

さらに、本発明のシリコーンオイル組成物または有機オイル組成物の製造方法は、水中に分散している平均粒径0.1～500 $\mu\text{m}$ のシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴中に、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する有機化合物、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、(C)ヒドロシリル化反応用触媒、および必要に応じて(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋してなる、平均粒径0.05～100 $\mu\text{m}$ の架橋粒子(但し、この架橋粒子の粒径は前記のシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有しているシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

はじめに、本発明のシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを詳細に説明する。

本発明のエマルジョンは、水中に分散しているシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有していることを特徴とする。本発明のエマルジョンにおいて、シリコーンオイルの種類は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有するもの挙げられ、好ましくは、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有するものである。このようなシリコーンオイルとしては、架橋粒子を形成するヒドロシリル化反応に関与しないものが好ましく、例えば、分子鎖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、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖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、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサン等のシリコーンオイルや、ポリエーテル基、長鎖アルキル基、エポキシ基、カルボン基、エステル基、ポリエーテル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基等の有機基を含有するシリコーンオイルが挙げられる。

30

【0010】

また、本発明のエマルジョンにおいて、有機オイルの種類は限定されないが、架橋粒子を形成する液状架橋性組成物に相溶性のあるものが好ましい。この有機オイルは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有する脂肪族系オイル、あるいは芳香族系オイルであることが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有する有機オイルであることが好ましい。また、この有機オイルは揮発性を有していてもよい。このような有機オイルは、架橋粒子を形成するヒドロシリル化反応に関与しない、例えば、ヘキサン、ヘプタン、パラフィン、イソパラフィン等のアルカン類；トルエン、キシレン等の芳香族類；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ウンデシルアルコール等のアルコール類；ジブチルエーテル等のエーテル類；イソプロピルラウレート、イソプロピルパルミテート等のエステル類が挙げられ、特に、揮発性を有するアルカン類であること

40

50

が好ましい。

【0011】

また、このようなシリコンオイルまたは有機オイルはそれぞれを併用してもよく、また、他の成分を溶解したものをを用いてもよい。シリコンオイルまたは有機オイルが揮発性を有する場合には、得られるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水および揮発性のシリコンオイルまたは有機オイルを除去することにより、架橋粒子とシリコンオイルまたは有機オイルに溶解していた他の成分との混合物、あるいは、他の成分を含有している架橋粒子を調製することができる。このシリコンオイルまたは有機オイル中に溶解することのできる他の成分としては、シリコンオイルまたは有機オイルに可溶であるものであれば特に限定されず、例えば、室温で固体状のシリコンレジン、室温でゴム状のシリコンオイル等の有機ケイ素化合物；カルナウバロウ、キャンデリラロウ、モクロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、イソパラフィン、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸デシル、オレイン酸2-オクチルドデシル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、酢酸ラノリン、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、アボガド油、アーモンド油、オリブ油、カカオ油、ホホバ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、スクワラン、パーシク油、ヒマシ油、ミンク油、綿実油、ヤシ油、卵黄油、豚脂等の油脂；ポリプロピレングリコールモノオレート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート等のグリコールエステル油；イソステアリン酸トリグリセライド、椰子油脂肪酸トリグリセライド等の多価アルコールエステル油；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル油が挙げられる。

10

20

【0012】

本発明のエマルジョンにおいて、このようなシリコンオイルまたは有機オイルの粘度は限定されないが、25における粘度が1~100,000,000mPa・sであることが好ましく、特に、2~10,000,000mPa・sであることが好ましい。また、本発明のエマルジョンにおいて、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径は0.1~500μmであり、好ましくは、0.2~500μmであり、より好ましくは、0.5~500μmであり、特に好ましくは、0.5~200μmである。これは、液滴の平均粒径が上記範囲の下限未満であるエマルジョンを調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえるエマルジョンは安定性が低下する傾向があるからである。

30

【0013】

また、本発明のエマルジョンにおいて、架橋粒子は、(A)一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有する有機化合物、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する含ケイ素有機化合物、(C)ヒドロシリル化反応用触媒、および必要に応じて(D)一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋させたものである。

【0014】

(A)成分の有機化合物は、一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合を有することを特徴とする。(A)成分中の脂肪族不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基等のアルキニル基；ノルボルネン基、ジシクロペンタジエニル基等の環状不飽和基等の分子鎖末端や分子鎖側鎖の基；ビニレン基、プロベニレン基等のエニレン基等の分子鎖中の基が挙げられ、好ましくは、ビニル基、アリル基等の分子鎖末端や分子鎖側鎖の基である。このような(A)成分の性状は限定されず、例えば、固形状、液状が挙げられ、好ましくは、液状である。(A)成分が固形状である場合には、予め他の成分に溶解するか、あるいは、(A)成分を有機溶剤により溶解したものをを用いることが必要である。(A)成分の分子量は限定されないが、その平均分子量が50~50,000であることが好ましい。

40

50

## 【 0 0 1 5 】

このような(A)成分としては、例えば、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン等のジエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ジエン、ジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、1,2-ジビニルグリコール等のエーテル、イソフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、ジアリルテレフタル酸、マレイン酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル等のエステル等のジエン類、もしくはそれらを重合してなるオリゴマー；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン等のオレフィンを重合した、一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和結合の基を有するオレフィンオリゴマー；(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ブテニル、(メタ)アクリル酸メチルブテニル、(メタ)アクリル酸メチルプロベニル、(メタ)アクリル酸ヘプテニル、(メタ)アクリル酸ヘキセニル等のアルケニル基含有アクリル系モノマーを重合したオリゴマー、あるいはこれらのアクリル系モノマーと、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、マレイン酸、酢酸ビニル、酢酸アリル等のモノマーとを共重合したオリゴマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の水酸基含有アクリル系モノマーと、前記のモノマーとを共重合したオリゴマーを、イソシアネートアリル、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリル酸2-イソシアネートエチル等のアルケニルイソシアネート、または無水イタコン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等のアルケニル基含有カルボン酸無水物と反応したオリゴマー；(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリル酸2-イソシアネートエチル等のイソシアネート基含有アクリル系モノマーを重合したオリゴマー、もしくはこのイソシアネート基含有アクリル系モノマーと前記のモノマーとを共重合したオリゴマーと、アリルアルコール、ブテンノール、2-(アリルオキシ)エタノール、グリセリンジアリルエーテル、シクロヘキセンメタノール、メチルブテンノール、オレイルアルコール等のアルケニルアルコールとを反応したオリゴマー；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシ基含有モノマーを重合したオリゴマー、もしくはこのカルボキシ基含有モノマーと前記のモノマーとを共重合したオリゴマーと、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のアルケニル基含有エポキシ化合物とを反応したオリゴマー；エチレングリコールを開始剤としてアリルグリシジルエーテルを開環重合したポリエーテル、あるいはブタノール、アリルアルコール、またはプロパルギルアルコール等を開始剤としてビニルシクロヘキサン-1,2-エポキサイドを開環重合したポリエーテル；前記のアルケニルアルコールと、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、トリメリット酸等の多塩基酸とを反応したアルケニル基含有ポリエステルが挙げられ、好ましくは、ジエンもしくはそのオリゴマー、またはポリエーテルである。

## 【 0 0 1 6 】

(B)成分の含ケイ素有機化合物は、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有することを特徴とする。(B)成分の粘度は限定されないが、25℃における粘度が1~100,000mPa・sであることが好ましく、特に、1~10,000mPa・sであることが好ましい。(B)成分の含ケイ素有機化合物としては、例えば、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、あるいはジオルガノヒドロジェンシリル基を有する有機ポリマーが挙げられ、好ましくは、オルガノヒドロジェンポリシロキサンである。

## 【 0 0 1 7 】

(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状等の分子構造を有するものであり、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキ

10

20

30

40

50

シ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ封鎖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、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $RHSiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位または式： $HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、Rはアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。

10

## 【0018】

また、(B)成分のジオルガノヒドロジェンシリル基を有する有機ポリマーとしては、例えば、ジメチルヒドロジェンシリル(メタ)アクリレート、ジメチルヒドロジェンシリルプロピル(メタ)アクリレート等のジメチルヒドロジェンシリル基含有アクリル系モノマーと、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、マレイン酸、酢酸ビニル、酢酸アリル等のモノマーとを共重合したオリゴマーが挙げられる。

20

## 【0019】

上記組成物において、(B)成分の含有量は、(A)成分、あるいは(A)成分と(D)成分の合計100重量部に対して0.1~500重量部であることが好ましく、さらには、0.5~500重量部であることが好ましく、特に、1~100重量部であることが好ましい。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満である組成物は十分に架橋しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる組成物は、過剰のケイ素原子結合水素原子が水素ガスを発生させる恐れがあるからである。

30

## 【0020】

(C)成分のヒドロシリル化反応用触媒は、上記組成物のヒドロシリル化反応を促進して架橋させるための触媒である。このような(C)成分としては、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられ、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、例えば、白金担持シリカ微粉末、白金担持カーボン微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

## 【0021】

上記組成物において、(C)成分の含有量は限定されず、上記組成物のヒドロシリル化反応を促進するに十分な量であり、(C)成分として白金系触媒を用いた場合には、(A)成分および(B)成分の合計量、あるいは(A)成分、(B)成分、および(D)成分の合計量100重量部に対して、(C)成分中の白金金属が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 重量部となる量であることが好ましい。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満である組成物は、架橋が十分に進行しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限をこえる量配合してもさほど効果はなく、不経済であるからである。

40

## 【0022】

(D)成分のオルガノポリシロキサンは、上記組成物において任意の成分であり、一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有することを特徴とする。この(D)成分は、得られる

50

架橋粒子のシリコンオイルに対する親和性を向上させたり、可撓性を付与し、ゴム弾性を付与するための成分である。(D)成分は一分子中に少なくとも2個アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。(D)成分中のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、好ましくは、ビニル基である。また、(D)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が挙げられる。(D)成分の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示され、好ましくは、直鎖状である。また、(D)成分の粘度は限定されないが、25における粘度が20~100,000 mPa・sであることが好ましく、特に、20~10,000 mPa・sであることが好ましい。

10

## 【0023】

このような(D)成分としては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖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、式： $R_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R_2R^1SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、 $R_2R^1SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $RR^1SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $RSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位または式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、Rはアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中、 $R^1$ はアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示される。

20

30

## 【0024】

上記組成物において、(D)成分の含有量は、上記の(A)成分と(D)成分の含有量の重量比が0.1:99.9~99.9:0.1となる量であることが好ましく、特に、これが0.5:99.5~50:50となる量であることが好ましい。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の上限をこえると、得られる架橋粒子の有機オイルに対する親和性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の下限未満であると、得られる架橋粒子のシリコンオイルに対する親和性が低下する傾向があるからである。

## 【0025】

上記組成物には、その他任意の成分として、例えば、ヒドロシリル化反応を調節するための反応抑制剤；沈澱シリカ、フュームドシリカ、焼成シリカ、フュームド酸化チタン等の補強性充填剤；粉碎石英、ケイ藻土、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填剤；これらの充填剤の表面をヘキサメチルシラザン、トリメチルクロルシラン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン等の有機ケイ素化合物により表面処理してなる充填剤を配合することができる。

40

## 【0026】

このような液状架橋性組成物は、ヒドロシリル化反応により架橋して、例えば、ゴム状、ゲル状等のエラストマー状や樹脂状の架橋物を形成するものであることが好ましい。

## 【0027】

50

本発明のエマルジョンにおいて、架橋粒子の平均粒径は $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が $0.2 \sim 500 \mu\text{m}$ である場合には、架橋粒子の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ である場合には、架橋粒子の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ である場合には、架橋粒子の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これは、平均粒径が上記範囲の下限未満である架橋粒子を調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえる架橋粒子は、エマルジョンの安定性を低下させる傾向があるからである。本発明のエマルジョンにおいて、架橋粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さいことは無論である。この架橋粒子の形状は、例えば、球状、紡錘形状、扁平形状、不定形状が挙げられ、好ましくは、球状である。

10

#### 【0028】

本発明のエマルジョンにおいて、上記のシリコンオイルまたは有機オイルは、上記の架橋粒子をそれらの液滴中に含有する量であれば特に限定されない。本発明のエマルジョンにおいて、上記のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、上記の架橋粒子を形成する液状架橋性組成物100重量部に対して $50 \sim 5,000$ 重量部であることが好ましく、さらには、 $100 \sim 5,000$ 重量部であることが好ましく、さらには、 $200 \sim 5,000$ 重量部であることが好ましく、特に、 $250 \sim 2,000$ 重量部であることが好ましい。

20

#### 【0029】

また、本発明のエマルジョンにおいて、水の含有量は限定されないが、エマルジョン全体の $5 \sim 99$ 重量%となる量であることが好ましく、特に、 $10 \sim 80$ 重量%となる量であることが好ましい。

#### 【0030】

さらに、本発明のエマルジョンにおいて、上記の架橋粒子を含有するシリコンオイルまたは有機オイルの液滴を水中に安定性よく分散させるためには、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド塩等のカチオン系界面活性剤；脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 $\beta$ -スルホン化脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等のアニオン系界面活性剤；N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキル-N,N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン等の両イオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等の多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エ

30

40

50

ステル等のポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイド等のノニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、ノニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。この界面活性剤の含有量は限定されないが、上記の架橋粒子を含有するシリコンオイルまたは有機オイル100重量部に対して0.1~20重量部であることが好ましく、特に、0.5~10重量部であることが好ましい。

#### 【0031】

このような本発明のエマルジョンは、化粧品、塗料、有機樹脂等の添加剤として用いることができ、また、このエマルジョンから水を除去することによって、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子を分散性良く含有している、液状、クリーム状、ペースト状、あるいはグリース状のシリコンオイル組成物または有機オイル組成物を調製することができる。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルが揮発性を有する場合には、このシリコンオイルまたは有機オイルに他の成分を溶解させておくことにより、得られるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水および揮発性のシリコンオイルまたは有機オイルを除去して、架橋粒子とシリコンオイルまたは有機オイルに溶解していた他の成分との混合物を調製したり、また、従来、架橋粒子中に含有させることが困難であった、前記のような有機ケイ素化合物や有機化合物を含有させた架橋粒子を調製することができる。

#### 【0032】

次に、本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法を詳細に説明する。

本発明のエマルジョンの製造方法は、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有する液状架橋性組成物を水中に分散させてヒドロシリル化反応により架橋させることを特徴とする。本発明のエマルジョンの製造方法において、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルは、上記の液状架橋性組成物のヒドロシリル化反応による架橋に関与しないものであり、前記のようなシリコンオイルまたは有機オイルが例示される。

#### 【0033】

また、本発明のエマルジョンの製造方法において、液状架橋性組成物は、前記(A)成分~(C)成分、必要に応じて前記の(D)成分、さらに前記の任意の成分からなる。本発明のエマルジョンの製造方法においては、(C)成分を予め配合した液状架橋性組成物を水中に分散させてもよく、また、(C)成分を除いた液状架橋性組成物を水中に分散させた後、(C)成分を水中に添加することにより、水中でヒドロシリル化反応用触媒を含有する液状架橋性組成物を調製することもできる。この際、(C)成分を平均粒径1 $\mu$ m以下に分散させた水分散液として添加することが好ましい。

#### 【0034】

本発明の製造方法において、上記の液状架橋性組成物中の非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、この液状架橋性組成物の架橋物が非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを保持することができる量をこえる量、すなわち、その架橋物が含有できる非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの量をこえる量であることが必要である。この保持し得る量は、液状架橋性組成物と非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルとの組み合わせにより異なるが、一般には、液状架橋性組成物100重量部に対して、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルが50~5,000重量部であることが好ましく、さらには、100~5,000重量部であることが好ましく、さらには、200~5,000重量部であることが好ましく、特に、250~2,000重量部であることが好ましい。

#### 【0035】

本発明のエマルジョンの製造方法では、このような非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有する液状架橋性組成物を水中に分散させた後、これをヒドロシリル化反

10

20

30

40

50

応により架橋させることを特徴とする。この液状架橋性組成物を水中に分散させる方法としては、例えば、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミキサー、プロペラ攪拌機、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機等の装置により上記の組成物を水中に分散させる方法が挙げられる。

#### 【0036】

本発明の製造方法において、水の添加量は限定されないが、エマルジョン全体の5～99重量%となる量であることが好ましく、特に、10～80重量%となる量であることが好ましい。

#### 【0037】

また、上記の液状架橋性組成物を水中に安定性よく分散させるためには、前記のようなカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤、またはノニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、ノニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。この界面活性剤の添加量は限定されないが、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有する液状架橋性組成物100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましく、特に、0.5～10重量部であることが好ましい。

#### 【0038】

このようにして調製された液状架橋性組成物のエマルジョンを加熱、あるいは室温で放置することによって、水中に分散している液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋させることができる。

#### 【0039】

続いて、本発明のシリコンオイル組成物または有機オイル組成物の製造方法を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、前記のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする。本発明の製造方法において、エマルジョンから水を除去する方法としては、風乾、熱風乾燥、真空乾燥、加熱乾燥等の方法が挙げられる。このようにして得られたシリコンオイル組成物または有機オイル組成物は、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子が分散性良く含有されたものであり、その性状としては、例えば、液状、クリーム状、ペースト状、あるいはグリース状が挙げられる。本発明の製造方法により得られるシリコンオイル組成物または有機オイル組成物において、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に含有している架橋粒子の平均粒径は0.05～100 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは、0.1～100 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、0.1～50 $\mu\text{m}$ である。このようなオイル組成物は、潤滑性剤あるいは、潤滑付与剤として使用することができ、その用途としては、化粧品、塗料、プラスチックなどの有機樹脂への添加剤として用いることができる。

#### 【0040】

##### 【実施例】

本発明のエマルジョン、その製造方法、およびオイル組成物の製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25において測定した値である。また、エマルジョンの平均粒径や安定性、架橋粒子の平均粒径や分散性、およびこのオイル組成物の特性は次のようにして求めた。

##### [エマルジョンの平均粒径]

エマルジョンをレーザー回折式粒度分布測定器(堀場製作所のLA-500)により測定し、得られたメジアン径(累積分布の50%に相当する粒径)を平均粒径とした。

##### [エマルジョンの安定性]

エマルジョン180mlを225mlのガラスビン(深さ105mm、口径50mm)に密閉して、室温で1週間放置した。放置後、エマルジョンから分離した水層の厚さを測定した。

##### [架橋粒子の平均粒径]

エマルジョンをガラス板上で風乾し、実体顕微鏡下で架橋粒子を集めて試料を作成し、これを電子顕微鏡下で観察して、10個の粒径から平均粒径を求めた。

10

20

30

40

50

## [架橋粒子の分散性]

エマルジョンをガラス板上で風乾し、実体顕微鏡下で架橋粒子の形状、凝集状態、および分布について観察した。すべての架橋粒子が1次粒子として分散していればとし、数100 $\mu\text{m}$ の凝集粒子や500 $\mu\text{m}$ 以上の1次粒子があれば $\times$ とし、これらの間をとした。

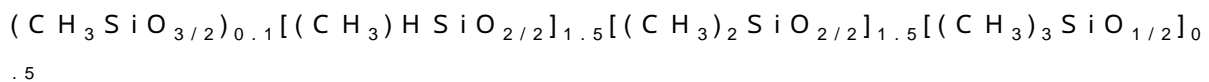
## [オイル組成物の粘弾性]

オイル組成物の貯蔵弾性率  $G'$  ( $\times 10^3 \text{dyne/cm}^2$ )、損失弾性率  $G''$  ( $\times 10^3 \text{dyne/cm}^2$ )、さらに損失正接  $\tan \delta$  を ARES 粘弾性測定装置 (Reometric Scientific 社製) により測定した。なお、測定の条件は、室温、25mmパラレルプレート、ギャップ：0.5~0.6mm、歪み：10%、振動数：0.1~50 rad/sである。

## 【0041】

## [実施例1]

粘度390mPa $\cdot$ sの分子鎖両末端アシル基含有ポリプロピレンオキサイド(平均分子量=3,000)17.0重量部、一分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度20mPa $\cdot$ sである、式：



で表されるオルガノポリシロキサン3.0重量部、および粘度100mPa $\cdot$ sの分子鎖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80重量部を混合して液状架橋性組成物を調製した。次いで、この液状架橋性組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液53重量部を加えて乳化した後、さらに純水50重量部を加えて液状架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。

## 【0042】

別に調製しておいた、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を主成分とする1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液からなる白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05 $\mu\text{m}$ 、白金金属濃度=0.05重量%)を、上記の液状架橋性組成物の水系エマルジョンに、このエマルジョン中の固形分に対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量、均一に混合して、液状架橋性組成物の水系エマルジョンとした。

## 【0043】

このエマルジョンを室温で1日間放置することによりヒドロシリル化反応により架橋させて、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋粒子を含有するシリコンオイルエマルジョンを調製した。

## 【0044】

次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去して、シリコンオイルと架橋粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋粒子が均一に分散しており、この架橋粒子の形状が球状であることがわかった。

## 【0045】

## [実施例2]

1,5-ヘキサジエン(分子量=82.15)2.46重量部、一分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度50mPa $\cdot$ sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン $\cdot$ メチルヒドロジェンシロキサン共重合体17.54重量部、粘度6mPa $\cdot$ sの分子鎖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80重量部、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(本組成物中、白金金属が重量単位で50ppmとなる量)を5で均一に混合して液状架橋性組成物を調製した。

## 【0046】

次に、上記の液状架橋性組成物を、25に調整した1.65重量%-ポリオキシエチレン(9モル付加)ノニルフェニルエーテル水溶液100重量部中に速やかに混合してコロイ

10

20

30

40

50

ドミルで乳化した後、200重量部の純水中に加えて、液状架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを35で24時間静置することによりヒドロシリル化反応により架橋させて、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋粒子を含有するシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0047】

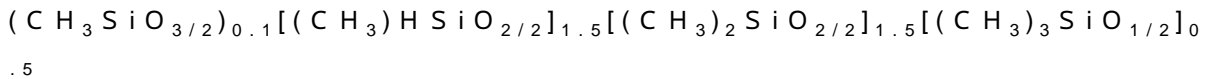
次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去して、シリコンオイルと架橋粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋粒子が均一に分散しており、この架橋粒子の形状が球状であることがわかった。

10

【0048】

[実施例3]

粘度390mPa・sの分子鎖両末端アリル基含有ポリプロピレンオキサイド(平均分子量=3,000)6.43重量部、粘度100mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン6.43重量部、一分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度20mPa・sである、式：



で表されるオルガノポリシロキサン7.14重量部、および粘度100mPa・sの分子鎖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80重量部を混合して液状架橋性組成物を調製した。次いで、この液状架橋性組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液53重量部を加えて乳化した後、さらに純水50重量部を加えて液状架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。

20

【0049】

別に調製しておいた、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を主成分とする1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液からなる白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05μm、白金金属濃度=0.05重量%)を、上記の液状架橋性組成物の水系エマルジョンに、このエマルジョン中の固形分に対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量、均一に混合して、液状架橋性組成物の水系エマルジョンとした。

30

【0050】

このエマルジョンを室温で1日間放置することにより液状架橋性組成物をヒドロシリル化反応により架橋して、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋粒子を含有するシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0051】

次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去して、シリコンオイルと架橋粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋粒子が均一に分散しており、この架橋粒子の形状が球状であることがわかった。

40

【0052】

[実施例4]

1,5-ヘキサジエン(分子量=82.15)1.1重量部、粘度400mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン8.9重量部、粘度50mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体10重量部、粘度6mPa・sの分子鎖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80重量部、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(本組成物中、白金金属が重量単位で50ppmとなる量)を5で均一に混合して液状架橋性組成物を調製した。

【0053】

50

次に、上記の液状架橋性組成物を、25 に調整した1.65重量% - ポリオキシエチレン(9モル付加)ノニルフェニルエーテル水溶液100重量部中に速やかに混合してコロイドミルで乳化した後、200重量部の純水中に加えて、上記の液状架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを35 で24時間静置することによりヒドロシリル化反応により架橋させて、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋粒子を含有するシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0054】

次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去して、シリコンオイルと架橋粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋粒子が均一に分散しており、この架橋粒子の形状が球状であることがわかった。

10

【0055】

[比較例1]

粘度1,000mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(水酸基の含有量=1.3重量%)100重量部、粘度10mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%)10重量部、粘度1,000mPa・sの分子鎖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50重量部を均一に混合して組成物(I)を調製した。

【0056】

また、粘度1,000mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(水酸基の含有量=1.3重量%)100重量部、粘度1,000mPa・sの分子鎖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50重量部、およびジブチル錫ジオクテート1.5重量部を均一に混合して組成物(II)を調製した。

20

【0057】

この組成物(I)と組成物(II)を重量比1:1で均一に混合して液状架橋性シリコン組成物を調製した後、これにターゲットールTMN-6(ユニオンカーバイド社製、トリメチルノナールのエチレンオキサイド付加物)5重量%とイオン交換水1,700重量部の混合物を加えて均一に乳化して液状架橋性シリコン組成物のエマルジョンを調製した。その後、直ちにこのエマルジョンをスプレードライヤー(入り口温度:300、出口温度:100)で噴霧して、水を除去したところ、収率98%で架橋シリコン粒子を得ることができた。この架橋シリコン粒子はゴム状であり、その形状は球状であった。また、この架橋シリコン粒子からのシリコンオイルのブリードは観察されなかった。

30

【0058】

[比較例2]

プラネタリーミキサーに、粘度5mPa・sの分子鎖両末端ビニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン44.5重量部、粘度20mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%)100重量部、および粘度6mPa・sの分子鎖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75.8重量部を混合した後、これに塩化白金酸の2重量% - イソプロピルアルコール溶液を0.5重量部添加して液状架橋性シリコン組成物を調製した。この液状架橋性シリコン組成物を70~80 に加熱しながら、2時間攪拌することにより、液状架橋性シリコン組成物をヒドロシリル化反応により架橋して、やわらかなシリコン組成物を調製した。このシリコン組成物を3ロールによりせん断力下で混練したところ、ペースト状のシリコン組成物を調製した。このシリコン組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に不定形状の架橋シリコン粒子が分散していたが、その分散は不均一であり、この架橋シリコン粒子の粒径は約100~500μmと大きいことがわかった。

40

【0059】

[実施例5]

50

1,5-ヘキサジエン(分子量 = 82.15) 2.46 重量部、および一分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度 50 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 17.54 重量部、粘度 2.4 mPa・s である炭素数 16 のイソパラフィン(日本石油化学社製のアイソゾール 400) 80 重量部、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(本組成物中、白金金属が重量単位で 50 ppm となる量)を 5 で均一に混合して液状架橋性組成物を調製した。

【0060】

次に、上記の液状架橋性組成物を、25 に調整した 1.65 重量% - ポリオキシエチレン(9 モル付加)ノニルフェニルエーテル水溶液 100 重量部中に速やかに混合してコロイドミルで乳化した後、200 重量部の純水中に加えて、液状架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを 35 で 24 時間静置することによりヒドロシリル化反応により架橋させて、水中に分散しているイソパラフィン液滴中に架橋粒子を含有するイソパラフィンエマルジョンを調製した。

10

【0061】

次に、このエマルジョンを直径 5 cm のアルミ皿に移して、ドラフト内で 3 日間風乾することにより水を除去して、イソパラフィンと架橋粒子からなるイソパラフィン組成物を調製した。このイソパラフィン組成物はクリーム状であった。このイソパラフィン組成物を実体顕微鏡で観察したところ、イソパラフィン中に架橋粒子が均一に分散しており、この架橋粒子の形状が球状であることがわかった。

【0062】

20

【表 1】

区 分 項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
エマルジョン							
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5	4	4	5	5	5	—
安定性 (mm)	0	0	2	2	2	4.9	—
架橋粒子							
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	3	2	2	3	3	5	1.7
分散性	○	○	○	○	○	×	—
オイル組成物の粘弾性							
$G'$ 1 rad/s	0.5	3.7	0.3	1.0	1.5	—	5.0
10 rad/s	1.1	4.1	0.5	1.8	2.2	—	7.5
$G''$ 1 rad/s	0.5	7.9	0.1	7.1	6.8	—	4.7
10 rad/s	1.3	8.1	0.4	6.2	5.3	—	4.0
$\tan \delta$ 1 rad/s	1.2	0.22	0.57	0.71	0.46	—	0.82
10 rad/s	1.2	0.22	0.82	0.34	0.25	—	0.58

\* なお、比較例 1 は架橋シリコーン粒子であるため、測定不能であった。

【0063】

[比較例 3]

粘度 400 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 94 重量部、および粘度 30 mPa・s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.5 重量%) 6 重量部を混合して液状架橋性シリコーン組成物を調製し、これに 3 重量%・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB = 13.1)水溶液 5.3 重量部を加えて乳化し、さらに、純水 50 重量部を加えて、液状架橋性シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0064】

別に調製しておいた、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキ

10

20

30

40

50

サン錯体を主成分とする1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液からなる白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径:0.05 $\mu$ m、白金金属濃度:0.05重量%)を、上記の液状架橋性シリコーン組成物の水系エマルジョンに、このエマルジョン中の固形分に対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量、を均一に混合して液状架橋性シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0065】

このエマルジョンを室温で1日間放置することにより液状架橋性シリコーン組成物をヒドロシリル化反応により架橋させて、水中に架橋シリコーン粒子を分散している架橋シリコーン粒子の水系サスペンションを調製した。このサスペンションに、架橋シリコーン粒子の4倍量となる、粘度100mPa $\cdot$ sの分子鎖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エマルジョン(濃度50重量%)を配合して、これらを均一に混合した。この混合物を直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水分を除去して、シリコーンオイルと架橋シリコーン粒子からなるシリコーン組成物を調製した。このシリコーン組成物はクリーム状であったが、液面にシリコーンオイルが浮いており、これを実体顕微鏡で観察したところ、架橋シリコーン粒子はシリコーンオイル中に不均一に分散していることがわかった。

10

【0066】

【発明の効果】

本発明のシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンは、水中に分散しているシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋粒子を含有しており、安定性が優れるという特徴がある。また、本発明のエマルジョンの製造方法は、このようなシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを製造できるという特徴がある。さらに、本発明のオイル組成物の製造方法は、シリコーンオイルまたは有機オイル中に架橋粒子を分散性良く含有しており、粘弾性が優れるオイル組成物を製造できるという特徴がある。

20

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-302195(JP,A)  
特開平10-017772(JP,A)  
特開平10-176059(JP,A)  
特開平11-310637(JP,A)  
特開平11-049957(JP,A)  
特開2000-281903(JP,A)  
特開2000-281523(JP,A)  
特開2000-328486(JP,A)  
特開平04-183727(JP,A)  
特開平11-292970(JP,A)  
特開平02-243612(JP,A)  
特開平10-060283(JP,A)  
特開平09-025412(JP,A)  
特開2001-139416(JP,A)  
特開2000-198851(JP,A)  
特開2000-169583(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
C08G 77/00- 77/62