

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和2年2月13日(2020.2.13)

【公開番号】特開2018-177881(P2018-177881A)

【公開日】平成30年11月15日(2018.11.15)

【年通号数】公開・登録公報2018-044

【出願番号】特願2017-75729(P2017-75729)

【国際特許分類】

C 0 8 G 77/44 (2006.01)

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 77/44

C 0 8 J 3/12 C F H Z

【手続補正書】

【提出日】令和1年12月25日(2019.12.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

本発明のシリコーン粒子は、凝集性が低く、分散性が高いものであるため、樹脂の応力緩和効果が高い。また、粒子表面に（メタ）アクリロキシアルキル基を含有しているため、（メタ）アクリロキシアルキル基と反応しうる樹脂との密着性がよくなり、樹脂を切断した際のシリコーン粒子の脱落を防止できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のシリコーン粒子は、体積平均粒径が0.1～100 μmのシリコーンエラストマー球状粒子の表面が、メチルシルセスキオキサン単位とを含むポリオルガノシルセスキオキサンで被覆されているシリコーン粒子であって、ポリオルガノシルセスキオキサンの質量が、シリコーンエラストマー球状粒子100質量部に対して0.5～25質量部であるシリコーン粒子である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

上記式中、R³としては、例えば、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、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、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；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等の原子及び／又はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、グリシドキシ基、カルボキシル基等の置換基で置換した炭化水素基等が挙げられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

R^4 としては、例えば、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、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、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；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等の原子及び／又はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、グリシドキシ基、カルボキシル基等の置換基で置換した炭化水素基等が挙げられるが、工業的には全 R^4 基中の50モル%以上がメチル基であることが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

ここで用いられる界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤又は両イオン性界面活性剤である。アニオン界面活性剤は、後記するポリメチルシルセスキオキサンを被覆する工程で使用するカチオン性界面活性剤又はカチオン性水溶性高分子の作用を抑制し、またカチオン性界面活性剤又はカチオン性水溶性高分子を添加した際にシリコーンエラストマー球状粒子の分散性を損なわせることにより凝集を起こしてしまう場合もある。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

これらの界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。中でも、少量で前記の液状シリコーン組成物を乳化することができ、微細な粒子とすることができる非イオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤が多すぎると、後記の製造方法によってポリメチルシルセスキオキサンを被覆することが困難となる。界面活性剤の使用量は、液状シリコーン組成物100質量部に対して20質量部以下であることが好ましい。また、液状シリコーン組成物100質量部に対する界面活性剤の使用量は、0.01質量部未満では液状シリコーン組成物を微細な粒子とすることが困難となるので、0.01～20質量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは0.05～5質量部である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

[ポリオルガノシルセスキオキサン]

本発明のシリコーン粒子において、シリコーンエラストマー球状粒子の表面を被覆しているポリオルガノシルセスキオキサンは、粒状の形状が好ましく、その粒の径は200nm以下であることが好ましく、1～200nmが好ましい。ポリオルガノシルセスキオキサン粒子の粒径を200nm以下とすることで、分散性がより高くなる。これは、シリコーン粒子の表面を電子顕微鏡にて観察することにより確認することができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

ポリオルガノシルセスキオキサンの量はシリコーンエラストマー球状粒子100質量部に対し0.5～25質量部であり、好ましくは1～15質量部である。ポリオルガノシルセスキオキサンが0.5質量部未満であると、シリコーン粒子の凝集性が高く、分散性が低くなり、25質量部より多いと、シリコーン粒子による樹脂の応力緩和性能が乏しくなる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

式中の R^7 は、メチル基及び（メタ）アクリロキシアルキル基を除く、置換又は非置換の炭素数1～20の1価炭化水素基である。 R^7 としては、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、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、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；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等の原子及び／又はアミノ基、エポキシ基、グリシドキシ基、メルカプト基、カルボキシ基等の置換基で置換した炭化水素基等が挙げられる。式中の R^8 は、独立に置換又は非置換の炭素数1～20の1価炭化水素基である。 R^8 としては、 R^7 と同じもの及びメチル基、（メタ）アクリロキシアルキル基が挙げられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

アルカリ性物質はそのまま添加してもアルカリ性水溶液として添加してもよい。アルカリ性物質は、加水分解・縮合反应用液に、メチルトリメトキシシラン及び（メタ）アクリ

ロキシアルキルトリメトキシシランを添加する前に配合しておくことが好ましい。メチルトリメトキシシラン及び（メタ）アクリロキシアルキルトリメトキシシラン添加後にアルカリ性物質を添加すると、シリコーンエラストマー球状粒子表面にポリオルガノシルセスキオキサンが被覆されない場合がある。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 7】

[シリコーン粒子]

本発明のシリコーン粒子の体積平均は0.1～100 μm が好ましく、より好ましくは0.5～40 μm であり、1～20 μm がさらに好ましい。体積平均粒径の測定方法は、シリコーンエラストマー球状粒子の体積平均粒径の測定方法と同じであり、なお、シリコーン粒子を、界面活性剤を用いて水に分散させる。また、本発明のシリコーン粒子は、粒子表面に（メタ）アクリロキシアルキル基を含有しているものであり、これは、拡散反射法によるIR分析で確認できる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 8】

【表 1】

	カチオン界面活性剤 又は カチオン性水溶性 高分子化合物	アルコキシシラン	シリコーン 粒子の 平均粒径 (μm)	非凝集性 (メッシュパス量 %)		
				60 メッシュ	100 メッシュ	200 メッシュ
実施例 1	ジメチルジアルルアンモニウム クロライド重合体	メチルトリメトキシシラン メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 〈モル比=80:20〉	2	86	58	46
実施例 2	ジメチルジアルルアンモニウム クロライド重合体	メチルトリメトキシシラン メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 〈モル比=90:10〉	2	95	75	68
実施例 3	ジメチルジアルルアンモニウム クロライド重合体	メチルトリメトキシシラン アクリロキシプロピル トリメトキシシラン 〈モル比=90:10〉	2	98	81	73
実施例 4	トデシルトリメチルアンモニウム クロライド	メチルトリメトキシシラン メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 〈モル比=80:20〉	2	75	60	38
比較例 1	(未使用)	メチルトリメトキシシラン メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 〈モル比=80:20〉	3	25	5	0