



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130890 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099127088

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/04 (2006.01)

C08G77/06 (2006.01)

A61K8/89 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C09D183/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/10

世界智慧財產權組織

PCT/JP2010/053965

(71)申請人：竹本油脂股份有限公司 (日本) TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：齋藤千秋 SAITO, CHIAKI (JP)；前田基樹 MAEDA, MOTOKI (JP)；八田枝里子

HATTA, ERIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

有機聚矽氧微粒子，有機聚矽氧微粒子之製造方法，含有機聚矽氧微粒子之化妝料，樹脂組成物及塗料組成物

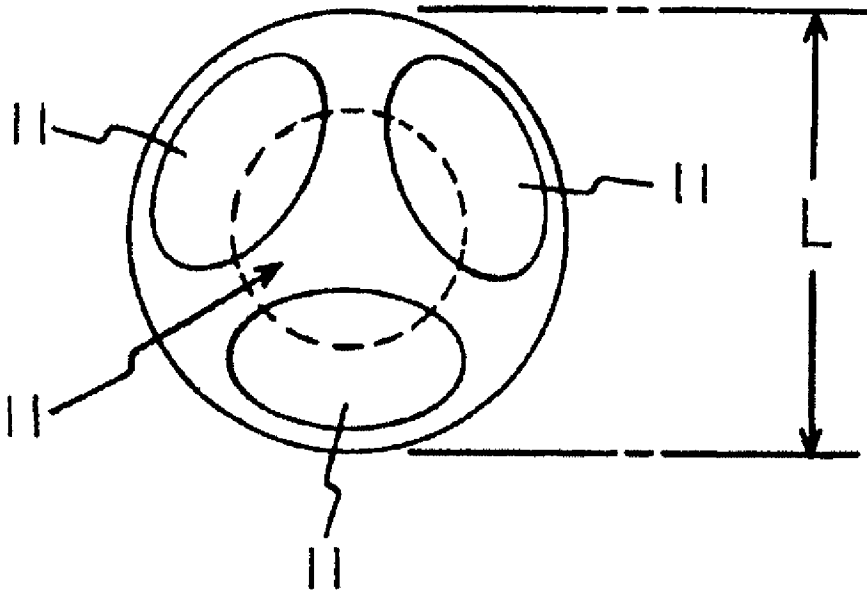
ORGANIC SILICONE MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND COSMETIC MATERIAL, RESIN COMPOSITION AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供能充分因應近年在實際使用情況中的高度要求，例如就樹脂組成物而言為全光線穿透率與霧值等光學特性更加提升、且耐熱著色性更加提升、就化妝料而言為使用性(使用時的鋪散與推展)更加提升、且使用感(黏膩感、凹凸感、持續性)更加提升、以及就塗料組成物而言為消光性與觸感更加提升的有機聚矽氧微粒子、該有機聚矽氧微粒子之製造方法、含該有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物及塗料組成物。本發明的有機聚矽氧微粒子，係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀，且微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 0.5~20 μ m 範圍內(惟，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值)。

11：凹部

L：微粒子各個外形的
最大徑





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201130890 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099127088

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/04 (2006.01)

C08G77/06 (2006.01)

A61K8/89 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C09D183/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/10

世界智慧財產權組織

PCT/JP2010/053965

(71)申請人：竹本油脂股份有限公司 (日本) TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：齋藤千秋 SAITO, CHIAKI (JP)；前田基樹 MAEDA, MOTOKI (JP)；八田枝里子

HATTA, ERIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

有機聚矽氧微粒子，有機聚矽氧微粒子之製造方法，含有機聚矽氧微粒子之化妝料，樹脂組成物及塗料組成物

ORGANIC SILICONE MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND COSMETIC MATERIAL, RESIN COMPOSITION AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供能充分因應近年在實際使用情況中的高度要求，例如就樹脂組成物而言為全光線穿透率與霧值等光學特性更加提升、且耐熱著色性更加提升、就化妝料而言為使用性(使用時的鋪散與推展)更加提升、且使用感(黏膩感、凹凸感、持續性)更加提升、以及就塗料組成物而言為消光性與觸感更加提升的有機聚矽氧微粒子、該有機聚矽氧微粒子之製造方法、含該有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物及塗料組成物。本發明的有機聚矽氧微粒子，係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀，且微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 0.5~20 μ m 範圍內(惟，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機聚矽氧微粒子、有機聚矽氧微粒子之製造方法、含有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物及塗料組成物。微粒子自習知起便橫跨多方面實用地提供各種材料。關於其形狀係大多屬不定形，該等分別在工業材料上負責相對應的作用。但是，近年在各種用途方面，隨所要求特性的高度化，期待微粒子形狀經控制的情況正增加中。可舉例如：在顯示器零件與光擴散板等領域中的光學特性之提升、在電子零件領域中的尺寸微小化、在化妝料方面的使用性與使用感之提升、在塗料方面的消光性與觸感之提升等。本發明係關於因應此種對微粒子需求之高度化的有機聚矽氧微粒子，其整體呈現在相當於四面體各面的面上形成有開口部呈略圓形之凹部的形狀。

【先前技術】

習知，就經控制形狀的微粒子，有相關無機微粒子與有機微粒子的多數提案。該等之中，相關有機微粒子，有提案例如：聚苯乙烯系微粒子(例如參照專利文獻 1~2)、聚胺甲酸酯系微粒子(例如參照專利文獻 3)、聚醯亞胺系微粒子(例如參照專利文獻 4)、有機聚矽氧系微粒子(例如參照專利文獻 5)等。但是，該等習知有機微粒子幾乎係屬於正球狀或略球狀物，惟近年因在該等使用情況中的要求高度化，導致該等

正球狀與略球狀的有機微粒子無法因應的情事正日漸增加。因而，就經改變形狀的有機微粒子，亦有提案：中空且具大凹凸的有機微粒子(例如參照專利文獻 6)、表面具有複數小凹洞的有機微粒子(例如參照專利文獻 7)、如橄欖球般的有機微粒子(例如參照專利文獻 8)、半球狀有機微粒子(例如參照專利文獻 9)等變形有機微粒子。但是，即便該等習知變形有機微粒子，仍存有頗難充分因應近年在實際使用情況中之高度要求的問題。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 09-103804 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 11-292907 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 11-116649 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 11-140181 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開昭 61-159427 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開平 07-157672 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2000-191788 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2003-171465 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2003-128788 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明所欲解決的課題係在於提供能充分因應近年在實

際使用情況中的高度要求，例如就樹脂組成物而言為全光線穿透率與霧值等光學特性更加提升、且耐熱著色性更加提升、就化妝料而言為使用性(使用時的鋪散與推展)更加提升、且使用感(黏膩感、凹凸感、持續性)更加提升、以及就塗料組成物而言為消光性與觸感更加提升的有機聚矽氧微粒子、該有機聚矽氧微粒子之製造方法、含該有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物及塗料組成物。

(解決問題之手段)

本發明者等為能解決上述課題而經深入鑽研，結果發現整體在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀的特定有機聚矽氧微粒子，係恰好適當。

即，本發明係關於有機聚矽氧微粒子，其係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀的有機聚矽氧微粒子，其中，微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ 範圍內。又，本發明係關於該有機聚矽氧微粒子之製造方法、含該有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物及塗料組成物。

但，微粒子各個外形的最大徑(L)平均值，係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值。

首先，針對本發明的有機聚矽氧微粒子(以下稱「本發明有機聚矽氧微粒子」)進行說明。本發明有機聚矽氧微粒子

係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀的有機聚矽氧微粒子，且係微粒子各個外形的最大徑(L)平均值在 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ 範圍內的有機聚矽氧微粒子。此處，微粒子各個外形的最大徑(L)平均值，係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值。

本發明有機聚矽氧微粒子係除在各面所形成的凹部(11)之外，整體呈四面體形狀，四面體中，底面係呈略圓形，其餘的三個側面則呈稜線部與頂部為圓角的略三角形。在相當於該四面體各面的四個面上分別形成有開口部呈略圓形之凹部(11)，凹部(11)係呈略半球狀面。

本發明有機聚矽氧微粒子中，在相當於四面體各面的面上所形成凹部(11)之大小，並無特別的限制，較佳係微粒子各個凹部(11)的最大徑(m)/微粒子各個外形的最大徑(L)之比(m/L)的平均值在 $0.3\sim 0.8$ 範圍內。此處，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值。

本發明有機聚矽氧微粒子係具有各種特性，其有效特性之一係吸油量大小。該吸油量並無特別的限制，較佳係 $50\sim 150\text{ml}/100\text{g}$ 。

本發明的有機聚矽氧微粒子係由矽氧烷單位形成三維網狀結構的聚矽氧烷交聯結構體所構成。構成聚矽氧烷交聯結

構體的矽氧烷單位之種類與比例並無特別的限制，較佳係由下述化 1 所示矽氧烷單位、化 2 所示矽氧烷單位及化 3 所示矽氧烷單位所構成：

[化 1]



[化 2]



[化 3]



化 2 及化 3 中，

R^1 、 R^2 、 R^3 ：碳數 1~4 的烷基或苯基。

化 2 中的 R^1 、化 3 中的 R^2 及 R^3 係甲基、乙基、丙基、丁基等碳數 1~4 的烷基或苯基，其中較佳為甲基。化 2 所示矽氧烷單位、化 3 所示矽氧烷單位係可舉例如：甲基矽氧烷單位、乙基矽氧烷單位、丙基矽氧烷單位、丁基矽氧烷單位、苯基矽氧烷單位等，較佳的矽氧烷單位係可舉例如甲基矽氧烷單位。

本發明有機聚矽氧微粒子中，當聚矽氧烷交聯結構體係由依如上述矽氧烷單位構成的情況，較佳係將化 1 所示矽氧烷單位設為 30~50 莫耳%、將化 2 所示矽氧烷單位設為 45~65 莫耳%、及將化 3 所示矽氧烷單位設為 3~9 莫耳%(合計 100 莫耳%)的構成比例。

其次，針對本發明有機聚矽氧微粒子之製造方法進行說明。本發明有機聚矽氧微粒子係可依照以下方法進行製造。即，依下述化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物為 30~50 莫耳%、化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物為 45~65 莫耳%及化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物為 3~9 莫耳%(合計 100 莫耳%)的比例使用，首先由化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物及化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物，使其在鹼性觸媒存在下，與水相接觸而進行水解，便生成矽烷醇化合物，接著再使該矽烷醇化合物、與化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物，在鹼性觸媒與陰離子性界面活性劑存在的水性條件下進行縮合反應便可獲得。

[化 4]



[化 5]



[化 6]



化 4、化 5 及化 6 中，

R^4 、 R^5 、 R^6 ：碳數 1~4 的烷基或苯基，

X、Y、Z：碳數 1~4 的烷氧基、具有碳數 1~4 之烷氧基的烷氧乙氧基、碳數 2~4 的醯氧基、具有碳數 1~4 之烷基的 N,N-二烷胺基、羥基、鹵原子或氫原子。

化 5 中的 R^4 、化 6 中的 R^5 與 R^6 係碳數 1~4 的烷基或苯基，其中較佳為甲基。

化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物，係結果將成為形成化 1 所示矽氧烷單位的化合物。化 4 中的 X 係：1) 甲氧基、乙氧基等碳數 1~4 之烷氧基；2) 甲氧乙氧基、丁氧乙氧基等具碳數 1~4 之烷氧基的烷氧乙氧基；3) 乙醯氧基、丙氧基等碳數 2~4 的醯氧基；4) 二甲胺基、二乙胺基等具碳數 1~4 之烷基的 N,N-二烷胺基；5) 羥基；6) 氯原子、溴原子等鹵原子；或 7) 氫原子。

具體上，化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物係可舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、三甲氧基乙氧基矽烷、三丁氧基乙氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四(二甲胺基)矽烷、四(二乙胺基)矽烷、矽烷四醇、氯矽烷三醇、二氯二矽烷醇、四氯矽烷、氯三氫矽烷等，其中較佳為四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷。

化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物，係結果將成為形成化 2 所示矽氧烷單位的化合物。化 5 中的 Y 係與上述化 4 中的 X 相同，且化 5 中的 R^4 係與上述化 2 中的 R^1 相同。

具體上，化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物係可舉例如：甲基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三丁氧基矽烷、丁基三丁氧基矽烷、苯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、甲

基參(2-丁氧基乙氧基)矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基矽烷三醇、甲基氯二矽烷醇、甲基三氯矽烷、甲基三氫矽烷等，其中關於化 2 中的 R^1 ，如上述，較佳係結果將成為形成甲基矽氧烷單位、乙基矽氧烷單位、丙基矽氧烷單位、丁基矽氧烷單位或苯基矽氧烷單位的矽烷醇基形成性矽化合物，更佳係將成為形成甲基矽氧烷單位的矽烷醇基形成性矽化合物。

化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物係結果將成為形成化 3 所示矽氧烷單位的化合物。化 6 中的 Z 係與上述化 4 中的 X 相同，且化 6 中的 R^5 、 R^6 係與上述化 3 中的 R^2 、 R^3 相同。

具體上，化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物係可舉例如：二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二丙基二丁氧基矽烷、二丁基二甲氧基矽烷、甲基苯基甲氧基乙氧基矽烷、二甲基丁氧基乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二(二甲胺基)矽烷、二甲基二(二乙胺基)矽烷、二甲基矽烷二醇、二甲基氯矽烷醇、二甲基二氯矽烷、二甲基二氫矽烷等，其中關於化 3 中的 R^2 、 R^3 ，如上述，較佳係結果將成為形成二甲基矽氧烷單位、二乙基矽氧烷單位、二丙基矽氧烷單位、二丁基矽氧烷單位或甲基苯基矽氧烷單位的矽烷醇基形成性矽化合物，更佳係成為形成二甲基矽氧烷單位的矽烷醇基形成性矽化合物。

在製造有機聚矽氧微粒子時，將以上所說明的化 4 所示矽

烷醇基形成性矽化合物、化 5 所示矽烷醇基形成性化合物及化 6 所示矽烷醇基形成性化合物，依成為化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物為 30~50 莫耳%、化 5 所示矽烷醇基形成性化合物為 45~65 莫耳%及化 6 所示矽烷醇基形成性化合物為 3~9 莫耳%(合計 100 莫耳%)的比例使用，首先由化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物及化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物，使其在鹼性觸媒存在下，與水相接觸而進行水解，便生成矽烷醇化合物。為進行水解用的鹼性觸媒係可使用習知公知物。此係可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氨等無機鹼類；三甲胺、三乙胺、氫氧化四乙銨、氫氧化十二烷基二甲基羥乙基銨、甲醇鈉等有機鹼類。水解時的觸媒量係相對於當作原料使用的矽烷醇基形成性矽化合物合計量，較佳使用 0.001~0.500 質量%。

接著，使依上述所生成的矽烷醇化合物與化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物，在鹼性觸媒與陰離子性界面活性劑存在的水性條件下進行縮合反應。為進行縮合反應用的鹼性觸媒係如同上述為進行水解用的鹼性觸媒般，可使用習知公知物。為進行縮合反應用的鹼性觸媒，係相對於當作原料使用的矽烷醇基形成性矽化合物合計量，較佳使用 0.001~0.500 質量%。

與鹼性觸媒一起添加於反應系統中的陰離子性界面活性劑，係可使用公知陰離子性界面活性劑。該陰離子性界面活

性劑係可舉例如：辛基硫酸鹽、鯨蠟基硫酸鹽、月桂基硫酸鹽等碳數 8~18 的有機硫酸鹽；辛基磺酸鹽、鯨蠟基磺酸鹽、月桂基磺酸鹽、硬脂基磺酸鹽、油基磺酸鹽、p-甲 苯磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、油基苯磺酸鹽、萘磺酸鹽、二異丙基萘磺酸鹽等碳數 8~30 的有機磺酸鹽等。陰離子性界面活性劑係相對於當作原料使用的矽烷醇基形成性矽化合物合計量，較佳使用 0.001~0.550 質量%。

水/矽烷醇基形成性矽化合物全量的裝填比例，通常設為 10/90~70/30(質量比)。觸媒的使用量係因其種類、及矽烷醇基形成性矽化合物的種類而有所差異，通常相對於矽烷醇基形成性矽化合物全量，設為 1 質量%以下、較佳 0.001~0.550 質量%。又，反應溫度係通常設為 0~40°C，但為避免因水解反應所生成矽烷醇化合物的即製縮合反應，較佳設為 30°C 以下。

本發明中，經由如上述的矽烷醇基形成性矽化合物之水解與縮合反應，便生成有機聚矽氧微粒子。本發明中，因為可將水解中如上述的觸媒使用為縮合反應的觸媒，因而含有經水解所生成矽烷醇化合物的反應液亦可直接供應至縮合反應，亦可對該反應液再添加觸媒後才供應至縮合反應，或者亦可將該反應液中所殘存的觸媒、或未反應的矽烷醇基形成性矽化合物施行去活化或除去之後，才供應至縮合反應。又，水性懸浮液中的有機聚矽氧微粒子固形份，通常依成為

2~20 質量%的方式、較佳成為 5~15 質量%的方式調整水量。

本發明有機聚矽氧微粒子係可使用在如上述的水解與縮合反應後便從反應系統水性懸浮液中分離，再通過例如金網並抽取出，經利用離心分離法或加壓過濾法等施行脫水，再將固形份調整為 30~70 質量%的含水物，亦可使用更進一步經乾燥物。經乾燥物係依照將水性懸浮液通過金網並抽取出，再利用離心分離法或加壓過濾法等施行脫水，再依照將該脫水物在 100~250°C 施行加熱乾燥的方法、或將水性懸浮液在真空條件下在 30~150°C 施行加熱乾燥的方法、或將水性懸浮液利用噴霧乾燥機直接在 100~250°C 施行加熱乾燥的方法等便可獲得，該等乾燥物較佳係經使用例如噴射粉碎機施行破碎之後才使用。

依此所獲得有機聚矽氧微粒子，係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀的有機聚矽氧微粒子，且係微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 0.5~20 μm 範圍內的有機聚矽氧微粒子。

其次，針對本發明的化妝料(以下稱「本發明化妝料」)進行說明。本發明化妝料係含有本發明有機聚矽氧微粒子 0.1~10 質量%。本發明化妝料係利用本發明有機聚矽氧微粒子所具有的優異光學特性、高吸油量等，當將其使用為液狀、乳霜狀或壓餅狀基礎化妝料或彩妝化妝料的成分時，在凹凸感較少且眩光較少的柔焦效果、肌膚斑點等的隱藏性、

對肌膚的附著與密接感方面均優異，對因皮脂而掉妝的情況係有用。

在製造本發明化妝料之際，除本發明有機聚矽氧微粒子之外，尚可適當使用體質顏料、白色顏料、珠光顏料、著色顏料(染料)、黏結油劑、水、界面活性劑、增黏劑、防腐劑、抗氧化劑、香料等。本發明化妝料係依照使本發明的有機聚矽氧微粒子與該等其他原料一併均勻分散的公知方法便可調製。

其次，針對本發明的樹脂組成物(以下稱「本發明樹脂組成物」)進行說明。本發明樹脂組成物係含有本發明有機聚矽氧微粒子 0.1~10 質量%。本發明樹脂組成物係在強烈要求以高分子材料為主材的樹脂組成物之特性改良的用途上有用。例如在照明器具或顯示器零件等方面，就從光的有效率利用、機能的高度化等觀點，係強烈要求透光性與霧值均高，且耐熱著色性優異的樹脂組成物出現，而本發明樹脂組成物便在該等領域中 useful。

最後，針對本發明的塗料組成物(以下稱「本發明塗料組成物」)進行說明。本發明塗料組成物係含有本發明有機聚矽氧微粒子 0.1~10 質量%。本發明塗料組成物係有用於對塗料塗佈後所形成塗膜賦予離型性、光滑性、防結塊性、耐磨損性、消光性等的情況。近年，對塗膜要求高度光學特性與觸感的提升，習知微粒子就所要求的優異消光性與感覺良

好的手觸感方面嫌不足，而本發明塗料組成物則有用於滿足該等要求。

(發明效果)

以上所說明的本發明具有以下效果：可提供能因應近年在實際使用情況中的高度要求，例如就樹脂組成物而言為全光線穿透率與霧值等光學特性更加提升、就化妝料而言為使用性與使用感更加提升、以及就塗料組成物而言為消光性與觸感更加提升的新穎有機聚矽氧微粒子。

【實施方式】

以下，為求本發明的構成及效果能更具體而列舉實施例等，惟本發明並不僅侷限於該等實施例。此外，以下的實施例及比較例中，「份」係指質量份，且「%」係指質量%。

[實施例]

試驗區分 1(有機聚矽氧微粒子之合成)

• 實施例 1{有機聚矽氧微粒子(P-1)之合成}

在反應容器中裝入離子交換水 2000g，在其中添加 30%氫氧化鈉水溶液 0.19g 並溶解。進一步添加四乙氧基矽烷 308.57g(1.49 莫耳)及二甲基二甲氧基矽烷 22.2g(0.19 莫耳)，並在 15°C 施行 60 分鐘攪拌下進行水解。利用另外的反應容器，調製將 10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液 7.54g 及 30%鹽酸水溶液 2.90g 溶解於離子交換水 350g 中的水溶液，並冷卻至 10°C，於攪拌下，在其中緩緩滴下經調整為

同溫度的上述水解物溶液。進一步添加甲基三甲氧基矽烷 277.4g(2.04 莫耳)，依溫度不會超過 30°C 的方式，靜置 1 小時。在同溫度下進行 4 小時縮合反應，然後再進行 10 小時縮合反應，便獲得白色懸浮液。將所獲得白色懸浮液靜置一晚後，利用傾析法將液相予以除去，並將所獲得白色固體相利用常法施行水洗、乾燥，便獲得有機聚矽氧微粒子(P-1)。

針對上述有機聚矽氧微粒子(P-1)，依如下述，利用掃描式電子顯微鏡施行觀察與測定、以及施行吸油量的測定、元素分析、ICP 發光分光分析、FT-IR 光譜分析及 NMR 光譜分析。有機聚矽氧微粒子(P-1)係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀的有機聚矽氧微粒子，且微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係 4.9 μm ，又微粒子各個凹部(11)的最大徑(m)/微粒子各個外形的最大徑(L)之比(m/L)的平均值係 0.65。又，所獲得有機聚矽氧微粒子(P-1)係由含有化 1 所示矽氧烷單位 40 莫耳%、化 2 所示矽氧烷單位 55 莫耳%及化 3 所示矽氧烷單位 5 莫耳%(合計 100 莫耳%)之比例的聚矽氧烷交聯結構體所構成之有機聚矽氧微粒子。

• 利用掃描式電子顯微鏡的觀察與測定：使用掃描式電子顯微鏡(日立公司製商品名 SEMEDX TypeN)，依 2000~5000 倍觀察有機聚矽氧微粒子(P-1)，獲得掃描式電子顯微鏡照片影像。從該照片影像中任意抽取出 20 個有機聚矽氧微粒

子(P-1)，並實測微粒子各個外形的最大徑(L)及微粒子各個凹部(11)的最大徑(m)，且求取 L 的平均值及 m/L 的平均值。

- 有機聚矽氧微粒子(P-1)的吸油量測定：根據 JIS K5101-13-1：2004 進行測定。

- 構成有機聚矽氧微粒子(P-1)的矽氧烷單位分析：精秤有機聚矽氧微粒子(P-1)5g，添加於 0.05N 氫氧化鈉水溶液 250ml 中，將有機聚矽氧微粒子中的水解性基全部施行萃取處理至氫氧化鈉水溶液中。從萃取處理液利用超高速離心分離將有機聚矽氧微粒子分離，再將經分離的有機聚矽氧微粒子施行水洗後，在 200°C 施行 5 小時乾燥，然後將其提供進行元素分析、ICP 發光分光分析、FT-IR 光譜分析，測定總碳含有量及矽含有量，且確認矽-碳鍵結、矽-氧-矽鍵結。利用該等分析值、針對固體 ^{29}Si 之 CP/MAS 的 NMR 光譜積分值、原料所使用的化 5 所示矽烷醇形成性矽化合物之 R^4 碳數及化 6 所示矽烷醇形成性矽化合物之 R^5 、 R^6 碳數，計算出化 1 所示矽氧烷單位的比例、化 2 所示矽氧烷單位的比例及化 3 所示矽氧烷單位的比例。

- 實施例 2~7{有機聚矽氧微粒子(P-2)~(P-7)之合成}

如同實施例 1 的有機聚矽氧微粒子(P-1)般，合成實施例 2~7 的有機聚矽氧微粒子(P-2)~(P-7)，並進行與實施例 1 同樣的觀察、測定及分析。

- 比較例 1(有機聚矽氧微粒子(R-1)之合成)

在反應容器中裝填入離子交換水 2000g，再於其中裝入醋酸 0.12g 及 10%十二烷基苯磺酸鈉水溶液 7.1g 而形成均勻的溶液。在該水溶液中添加四乙氧基矽烷 270.0g(1.30 莫耳)、甲基三甲氧基矽烷 277.7g(2.04 莫耳)及二甲基二甲氧基矽烷 44.4g(0.37 莫耳)，並在 30°C 進行 30 分鐘水解反應。在另一反應容器中裝入離子交換水 700g 及 30%氫氧化鈉水溶液 1.86g，形成均勻的水溶液。一邊攪拌該水溶液，一邊在其中徐緩添加上述水解反應液，於 15°C 中進行 5 小時縮合反應，再於 80°C 中進行 5 小時縮合反應，獲得白色懸浮液。將該白色懸浮液靜置一晚後，利用傾析法將液相除去，再將所獲得白色固體相依照常法施行水洗、乾燥，便獲得有機聚矽氧微粒子(R-1)。針對有機聚矽氧微粒子(R-1)，施行與實施例 1 同樣的觀察、測定及分析。以上所合成各例的有機聚矽氧微粒子內容，整理如表 1~3 所示。

[表 1]

區分	有機聚矽氧微 粒子之種類	化4所示矽 烷醇基形成 性矽化合物		化5所示矽 烷醇基形成 性矽化合物		化6所示矽 烷醇基形成 性矽化合物		水解觸媒		聚合觸媒		界面活性劑	
		種類	使用比例 (莫耳%)	種類	使用比例 (莫耳%)	種類	使用比例 (莫耳%)	種類	濃度 (%)	種類	濃度 (%)	種類	濃度 (%)
實施例1	P-1	SM-1	40	SM-3	55	SM-6	5	CA-1	0.017	CA-1	0.143	A-1	0.124
2	P-2	SM-1	48	SM-3	48	SM-6	4	CA-1	0.075	CA-1	0.066	A-1	0.035
3	P-3	SM-1	40	SM-3	46	SM-6	8	CA-2	0.022	CA-2	0.210	A-2	0.008
4	P-4	SM-2	35	SM-3	53	SM-6	4	CA-2	0.035	CA-2	0.115	A-2	0.016
5	P-5	SM-2	44	SM-3	37	SM-6	5	CA-1	0.008	CA-2	0.015	A-2	0.310
6	P-6	SM-2	45	SM-3	40	SM-7	3	CA-1	0.400	CA-2	0.020	A-1	0.025
7	P-7	SM-2	33	SM-3	37	SM-7	4	CA-2	0.030	CA-1	0.011	A-1	0.025
比較例1	R-1	SM-1	35	SM-3	55	SM-6	10	CA-3	0.020	CA-1	0.094	A-1	0.120

表 1 中，

使用比例：莫耳%

濃度：相對於當作原料使用的矽烷醇基形成性矽化合物合
計量之質量%

SM-1：四乙氧基矽烷

SM-2：四甲氧基矽烷

SM-3：甲基三甲氧基矽烷

SM-4：丙基三丁氧基矽烷

SM-5：苯基三甲氧基矽烷

SM-6：二甲基二甲氧基矽烷

SM-7：甲基苯基甲氧基乙氧基矽烷

CA-1：氫氧化鈉

CA-2：氨

CA-3：醋酸

A-1：十二烷基苯磺酸鈉

A-2：月桂基磺酸鈉

[表 2]

區分	有機聚矽氧微 粒子之種類	化1所示矽 氧烷單位		化2所示矽 氧烷單位		化3所示矽 氧烷單位		整體的 形狀
		種類	比例 (莫耳%)	種類	比例 (莫耳%)	種類	比例 (莫耳%)	
實施例1	P-1	S-1	40	S-2	55	S-5	5	*1
2	P-2	S-1	48	S-2	48	S-5	4	*1
3	P-3	S-1	40	S-2	46	S-5	8	*1
4	P-4	S-1	35	S-3	6	S-5	4	*1
5	P-5	S-1	44	S-2	53	S-5	5	*1
6	P-6	S-1	45	S-4	8	S-6	3	*1
7	P-7	S-1	33	S-2	37	S-6	5	*1
				S-3	11		4	
				S-4	26			
比較例1	R-1	S-1	35	S-2	55	S-5	10	*2

表 2 中，

比例：莫耳%

S-1：無水矽酸單位

S-2：甲基矽氧烷單位

S-3：丙基矽氧烷單位

S-4：苯基矽氧烷單位

S-5：二甲基矽氧烷單位

S-6：甲基苯基矽氧烷單位

*1：整體為在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀

*2：表面上沿長邊方向具有 1 條裂痕，整體呈橄欖球般的形狀

[表 3]

區分	有機聚矽氧微粒子之種類	L的平均值 (μm)	m/L比的平均值	吸油量 (ml/100g)
實施例 1	P-1	4.9	0.65	136
2	P-2	2.8	0.76	144
3	P-3	8.7	0.59	113
4	P-4	18.6	0.53	96
5	P-5	0.5	0.54	83
6	P-6	0.9	0.48	71
7	P-7	17.2	0.36	56
比較例 1	R-1	2.5	—	42

表 3 中，

L：微粒子各個外形的最大徑(μm)

m：微粒子各個凹部(11)的最大徑(μm)

試驗區分 2(粉底之調製及評價)

依如下述，使用表 5 所記載各例的有機聚矽氧微粒子等調製粉底，並施行評價。

• 粉底之調製

將表 4 所記載編號 1~7 的顏料，依成為表 4 所記載調配比率的方式，使用攪拌機進行混合。另外依如表 4 所記載調配比率採用表 4 所記載編號 8~12 的成分，經加熱至 40°C 並施行混合，再將其添加於上述利用攪拌機獲得的混合物中，並再度混合。將所獲得混合物放置，經冷卻後，再施行粉碎、

成形，便調製得粉底。

[表 4]

編號	調配成分	調配比率 (質量%)
1	評價對象之有機聚矽氧微粒子等	7
2	氧化鈦	10
3	滑石	20
4	絹雲母	35
5	氧化鐵紅	0.45
6	氧化鐵黃	1
7	氧化鐵黑	0.05
8	液態石蠟	10
9	辛基甲基環四矽氧烷	5
10	聚氧伸烷基改質聚矽氧	1.5
11	山梨糖醇酐脂肪酸酯	5
12	肉豆蔻醇	5

• 粉底之評價

針對所調製得粉底，由女性評判人員 20 位就其使用性(使用時的鋪散、推展)、使用感(黏膩感、凹凸感、持續性)，依下述評價基準進行各項目的評價。將結果的平均進行四捨五入並示於表 5 中。

評價基準

4：非常良好

3：良好

2：略差

1：差

[表 5]

區分	有機聚矽氧微粒子等之種類	評價			
		鋪散、推展	黏膩感	凹凸感	持續性
實施例8	P-1	4	4	4	4
9	P-2	4	4	4	4
10	P-3	3	4	4	3
11	P-4	4	3	4	3
12	P-5	4	3	3	3
13	P-6	3	4	3	3
14	P-7	3	3	3	3
比較例2	R-1	3	2	3	2
3	R-2	2	1	1	3
4	R-3	1	1	1	2
5	R-4	1	1	1	1

表 5 中，

R-2：球狀聚矽氧微粒子(邁圖高新材料公司製商品名 Tospearl 120)

R-3：球狀乙烯系微粒子(Ganz Chemical 公司製商品名 Ganzpearl GSM1261)

R-4：滑石

由表 5 中得知，本發明有機聚矽氧微粒子若使用於化妝料，就使用性與使用感而言均可發揮優異效果。

試驗區分 3(聚碳酸酯樹脂組成物之調製與評價)

依如下述，使用表 6 所記載各例的有機聚矽氧微粒子等調製聚碳酸酯樹脂組成物，並施行評價。

• 聚碳酸酯樹脂組成物之調製

在聚碳酸酯樹脂(帝人化成公司製商品名 Panlite K1285)100 份中，添加表 7 所記載有機聚矽氧微粒子等 0.7

份，經混合後，使用具排氣孔的 40mm ϕ 雙螺桿擠出機，依樹脂溫度 280°C 進行熔融混練，並施行擠出，便製得聚碳酸酯樹脂組成物的顆粒。將該顆粒提供給射出成形機，依擠筒溫度 230°C、模具溫度 60°C 進行成形，獲得厚 3mm、寬 200mm 的試驗片。

- 聚碳酸酯樹脂組成物之評價

使用由聚碳酸酯樹脂組成物的顆粒所製得上述試驗片，依如下述進行全光線穿透率與霧值的測定，並求取耐熱著色性。結果整理如表 6 所示。

- 全光線穿透率與霧值：根據 JIS-K7105(1981)，使用日本電色公司製商品名 NDH-2000 進行測定。

- 耐熱著色性：將試驗片放入溫度 80°C 的熱風循環烤箱中，保持 180 分鐘。針對在該加熱處理前後的試驗片著色程度，使用色彩色差計(Minolta 公司製商品名 CR-300)進行 b 值測定，依 JIS-Z8729(2004)所規定的顯色指數表示，依照下示數 1 計算出 Δb 。

[數 1]

$$\Delta b = b^2 - b^1$$

數 1 中，

b^1 ：加熱處理前的試驗片 b 值

b^2 ：加熱處理後的試驗片 b 值

[表 6]

區分	有機聚矽氧微粒子等之種類	全光線穿透率 (%)	霧值	耐熱著色性 (Δb)
實施例 15	P-1	93.1	90.1	0.0
16	P-2	92.8	90.3	0.0
17	P-3	88.8	86.5	0.1
18	P-4	87.1	85.8	0.2
19	P-5	85.4	83.4	0.2
20	P-6	85.8	84.1	0.3
21	P-7	85.7	82.9	0.4
比較例 6	R-1	81.8	80.2	0.2
7	R-2	82.2	78.9	0.2
8	R-3	81.7	78.7	4.3
9	R-5	78.1	76.9	2.2

表 6 中，

R-5：碳酸鈣

全光線穿透率：%

耐熱著色性： Δb 值

由表 6 中得知，本發明有機聚矽氧微粒子若使用於樹脂組成物，則就全光線穿透率、霧值及耐熱著色性而言均發揮優異效果。

試驗區分 4(塗料組成物之調製及評價)

依如下述，使用表 7 所記載各例的有機聚矽氧微粒子等，進行塗料組成物的調製，並施行評價。

• 塗料組成物之調製

在有效成分 70%的丙烯酸樹脂溶液(大日本油墨化學工業公司製商品名 AliDick A-416-70S)100 份中，添加表 7 所記載各例的有機聚矽氧微粒子等 7 份，利用均質攪拌機依

2000rpm 施行 10 分鐘攪拌而混合，便調製得塗料組成物。

• 塗料組成物之評價：針對所調整得塗料組成物的保存安定性，依如下施行評價，結果整理如表 7 所示。

• 塗膜之評價：將所調製得塗料組成物塗佈於鋁面板上，在溫度設定為 150°C 的恆溫槽中施行 30 分鐘加熱，而使其硬化。針對已硬化塗膜的分散性、消光性及觸感，依如下施行評價，結果整理如表 7 所示。

• 保存安定性之評價：將塗料組成物在室溫下靜置，依目視觀察經 5 小時後，在塗料組成物中的有機聚矽氧微粒子等之分散狀態，並依下述基準施行評價。

A：非常良好(即便經過 5 小時，有機聚矽氧微粒子等仍呈均勻分散)

B：良好(經 2 小時後，雖無發現有機聚矽氧微粒子等的沉澱情形，但經 5 小時後則稍有發現有機聚矽氧微粒子等的沉澱)

C：差(經 2 小時後，發現有機聚矽氧微粒子等的沉降)

• 分散性之評價：利用光學顯微鏡觀察已硬化塗膜中的有機聚矽氧微粒子等之分散狀態，並依下述基準施行評價。

A：良好(未發現有機聚矽氧微粒子等的凝聚情形，呈均勻分散)

B：差(有機聚矽氧微粒子等有出現凝聚情形)

• 消光性之評價：依目視觀察已硬化塗膜的光澤狀態，並

依下述基準施行評價。

A：非常良好(表面均勻地無亮光)

B：良好(表面略有光斑)

C：差(表面均勻地有亮光)

・塗膜的觸感評價：針對已硬化塗膜的觸感係依手觸摸且依下述基準施行評價。

A：良好(呈滑順的觸感)

B：差(呈粗澀的觸感)

[表 7]

區分	有機聚矽氧微粒子等之種類	評價			
		保存安定性	分散性	消光性	觸感
實施例22	P-1	A	A	A	A
23	P-2	A	A	A	A
24	P-3	B	A	A	A
25	P-4	B	A	A	A
26	P-5	B	A	B	A
27	P-6	B	A	B	A
28	P-7	B	A	B	A
比較例10	R-1	B	B	C	A
11	R-2	B	B	C	A
12	R-3	B	A	C	B
13	R-6	B	B	C	A

表 7 中，

R-6：球狀聚矽氧複合微粒子(信越化學工業公司製商品名 KMP-605)

【圖式簡單說明】

圖 1 為略示本發明有機聚矽氧微粒子的放大平面圖。

圖 2 為略示與圖 1 相同的有機聚矽氧微粒子的放大透視

圖。

圖 3 為例示本發明有機聚矽氧微粒子的 3500 倍掃描式電子顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

- 11 凹部
- L 微粒子各個外形的最大徑
- m 微粒子各個凹部的最大徑

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099127088

C08G 83/4 (2006.01)

※申請日：99/08/13

※IPC 分類：C08G 83/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

AGK 8/4 (2006.01)

有機聚矽氧微粒子，有機聚矽氧微粒子之製造方法，含有
機聚矽氧微粒子之化妝料，樹脂組成物及塗料組成物

ORGANIC SILICONE MICROPARTICLE, METHOD FOR PRODUCING
THE SAME, AND COSMETIC MATERIAL, RESIN COMPOSITION
AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

二、中文發明摘要：

C08G 83/4 (2006.01)

C08D 18/4 (2006.01)

本發明係提供能充分因應近年在實際使用情況中的高度
要求，例如就樹脂組成物而言為全光線穿透率與霧值等光學
特性更加提升、且耐熱著色性更加提升、就化妝料而言為使
用性(使用時的鋪散與推展)更加提升、且使用感(黏膩感、凹
凸感、持續性)更加提升、以及就塗料組成物而言為消光性
與觸感更加提升的有機聚矽氧微粒子、該有機聚矽氧微粒子
之製造方法、含該有機聚矽氧微粒子之化妝料、樹脂組成物
及塗料組成物。

本發明的有機聚矽氧微粒子，係整體呈現在相當於四面體
各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀，且
微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 0.5~20 μ m 範圍內
(惟，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微
鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值)。

三、英文發明摘要：

The invention provides an organic silicone microparticle, which can fully meet the high requirements for practical use in recent years such as, for example, improvements for resin compositions in their optical properties such as total light transmittance and haze, and thermal coloring property, improvements for cosmetic materials in their usability (stretching and spreading when used) and feelings of use (sticky feel, rough feel and sustainability), and improvements for coating compositions in their matting property and touch feel; a method for producing the organic silicone microparticle; and a cosmetic material, a resin composition and a coating composition containing the organic silicone microparticle.

The organic silicone microparticle of the invention as a whole substantially exhibits a tetrahedron shape that has a concave portion (11) with an opening part of approximately round shape formed on each side of the tetrahedron, and each has an average maximum diameter (L) of 0.5-20 μm (this average value is obtained from 20 organic silicone microparticles arbitrarily selected from the scanning electron microscope image thereof).

七、申請專利範圍：

1.一種有機聚矽氧微粒子，係整體呈現在相當於四面體各面的面上，形成有開口部呈略圓形之凹部(11)的形狀者，其中，微粒子各個外形的最大徑(L)平均值係在 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ 範圍內，

(惟，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值)。

2.如申請專利範圍第 1 項之有機聚矽氧微粒子，其中，微粒子各個凹部(11)的最大徑(m)/微粒子各個外形的最大徑(L)的比之平均值係在 $0.3\sim 0.8$ 範圍內，

(惟，平均值係針對從有機聚矽氧微粒子的掃描式電子顯微鏡照片影像中抽取出之任意 20 個的平均值)。

3.如申請專利範圍第 2 項之有機聚矽氧微粒子，其中，吸油量係 $50\sim 150\text{ml}/100\text{g}$ 。

4.如申請專利範圍第 3 項之有機聚矽氧微粒子，係由聚矽氧烷交聯結構體所構成者，該聚矽氧烷交聯結構體係由下述化 1 所示矽氧烷單位、化 2 所示矽氧烷單位及化 3 所示矽氧烷單位構成；其中，聚矽氧烷交聯結構體係含有化 1 所示矽氧烷單位 $30\sim 50$ 莫耳%、化 2 所示矽氧烷單位 $45\sim 65$ 莫耳%及化 3 所示矽氧烷單位 $3\sim 9$ 莫耳%(合計 100 莫耳%)的比例；

[化 1]

SiO_2

[化 2]



[化 3]



(化 2 及化 3 中，

R^1 、 R^2 、 R^3 ：碳數 1~4 的烷基或苯基)。

5. 一種有機聚矽氧微粒子之製造方法，係申請專利範圍第 4 項之有機聚矽氧微粒子之製造方法，其中，使用下述化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物 30~50 莫耳%、化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物 45~65 莫耳%及化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物 3~9 莫耳%(合計 100 莫耳%)的比例，首先由化 4 所示矽烷醇基形成性矽化合物及化 6 所示矽烷醇基形成性矽化合物，使該等在鹼性觸媒存在下，與水相接觸而進行水解，便生成矽烷醇化合物，接著再使該矽烷醇化合物與化 5 所示矽烷醇基形成性矽化合物，在鹼性觸媒與陰離子性界面活性劑存在的水性條件下進行縮合反應；

[化 4]



[化 5]



[化 6]



(化 4、化 5 及化 6 中，

R^4 、 R^5 、 R^6 ：碳數 1~4 的烷基或苯基；

X、Y、Z：碳數 1~4 的烷氧基、具有碳數 1~4 之烷氧基的
烷氧乙氧基、碳數 2~4 的醯氧基、具有碳數 1~4 之烷基的
N,N-二烷基胺基、羥基、鹵原子或氫原子)。

6. 一種化妝料，係含有申請專利範圍第 4 項之有機聚矽氧
微粒子 0.1~10 質量%。

7. 一種樹脂組成物，係含有申請專利範圍第 4 項之有機聚
矽氧微粒子 0.1~10 質量%。

8. 一種塗料組成物，係含有申請專利範圍第 4 項之有機聚
矽氧微粒子 0.1~15 質量%。

八、圖式：

圖1

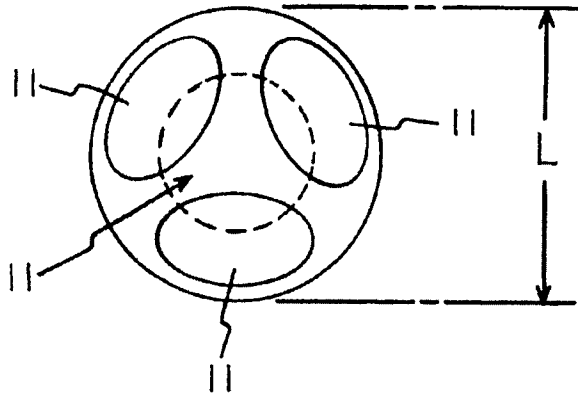


圖2

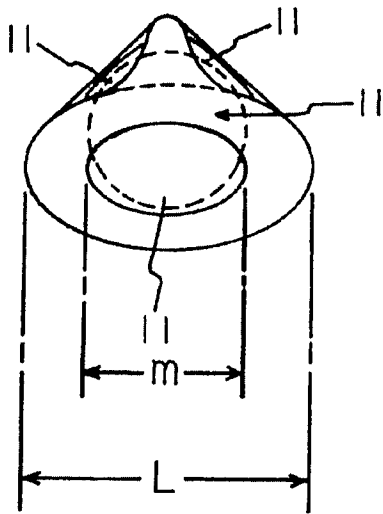
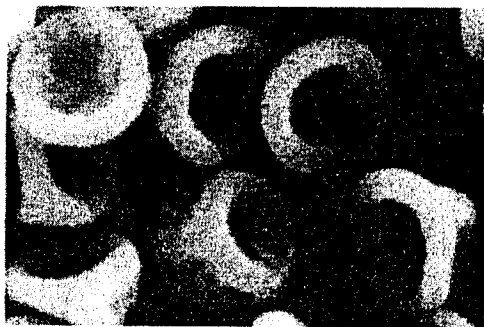


圖3



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11 凹部

L 微粒子各個外形的最大徑

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無