

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135369 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/895 (2006.01) A61Q 1/00 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01) C08L 83/14 (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
A61K 8/46 (2006.01) C09D 183/07 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000458

(22) 国際出願日: 2018年1月11日(11.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-008300 2017年1月20日(20.01.2017) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(SHIN-ETSU
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東
京 都 千 代 田 区 大 手 町 二 丁 目 6 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井 口 良 範 (INOKUCHI Yoshinori);
〒3790224 群 馬 県 安 中 市 松 井 田 町 人 見 1 番 地
1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務
所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION
EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都
中央 区 銀 座 二 丁 目 1 6 番 1 2 号 銀 座
大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS SILICONE DISPERSION, COATING FILM AND COSMETIC

(54) 発明の名称: 水性シリコン分散液、皮膜及び化粧料

(57) Abstract: An aqueous silicone dispersion capable of forming an elastomer coating film when dried at a normal temperature, said aqueous silicone dispersion comprising: (A) a silicone elastomer which is an addition reaction product of an alkenyl group-containing organopolysiloxane (A-1) having 2 or more alkenyl groups per molecule, an organopolysiloxane (A-2) having 3 or more hydrosilyl groups per molecule and a linear diorganopolysiloxane (A-3) having hydrosilyl groups at both ends of the molecular chain; (B) an anionic surfactant; (C) a nonionic surfactant; (D) colloidal silica; and (E) water.

(57) 要約: 常温乾燥でエラストマー皮膜を形成する水性シリコン分散液であって、(A) 1 分子中に 2 個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A-1)と、1 分子中に 3 個以上のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン(A-2)及び分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノポリシロキサン(A-3)との付加反応生成物であるシリコンエラストマー、(B) アニオン性界面活性剤 (C) ノニオン性界面活性剤、(D) コロイダルシリカ:、及び (E) 水を含む水性シリコン分散液。

WO 2018/135369 A1

明 細 書

発明の名称：水性シリコーン分散液、皮膜及び化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、常温乾燥でエラストマー皮膜を形成する水性分散液、皮膜及び化粧料に関するものである。

背景技術

[0002] 乾燥時にエラストマー皮膜を形成する水性シリコーン分散液は、従来から種々の組成から成るものがあり、滑り性、撥水性、剥離性を付与する目的で繊維処理剤、ゴムのコーティング剤、建材のコーティング剤、紙やプラスチックフィルムのコーティング剤等又はそれらの添加剤として使用されている。

[0003] エラストマー皮膜を形成させる方法として、乾燥時に、同時にシリコーンの縮合反応を進行させる方法がある。その方法の組成物としては、例えば、米国特許第3, 098, 833号公報（特許文献1）には、ヒドロキシル化ジオルガノポリシロキサン、ケイ素に結合した水素原子を有するポリシロキサン及び硬化触媒からなるエマルジョン組成物、特公昭38-860号公報（特許文献2）には、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ポリアルキルシリケート及び脂肪酸のスズ塩からなるエマルジョン組成物、特開昭53-130752号公報（特許文献3）には、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン、加水分解可能な基を少なくとも3個有するシラン及び硬化触媒からエマルジョン組成物、米国特許第3, 294, 725号公報（特許文献4）には、ヒドロキシル化ジオルガノポリシロキサン、トリアルコキシシラン及びコロイダルシリカからなるエマルジョン組成物、特開昭54-131661号公報（特許文献5）には、環状オルガノシロキサンとオルガノトリアルコキシシランとを乳化重合してなるオルガノポリシロキサンラテックス組成物等が挙げられる。しかしながら、これら組成での乾燥と同時

にシリコンの縮合反応によりエラストマー皮膜を形成させるには、100～300℃の加熱により行うことが一般的であり、常温乾燥では反応速度が遅かったり、反応が進行しなかったりする。また、皮膚上で加熱することはできないため、化粧料の材料には適していない。

[0004] 特開平7-196984号公報（特許文献6）にはアミノ基を含有するオルガノポリシロキサンのエマルジョンとエポキシ基を含有する加水分解性シランとを混合分散してなるシリコンエマルジョン組成物、又はエポキシ基を含有するオルガノポリシロキサンのエマルジョンとアミノ基を含有する加水分解性シランとを混合分散してなるシリコンエマルジョン組成物が提案されている。アミノ基とエポキシ基の反応速度は速いが、アミノ基やエポキシ基は、特にメイクアップ化粧料、パック化粧料等の、皮膚に塗布され、皮膚上で化粧膜を長時間保持されるような化粧料においては、皮膚への安全性が懸念される。

[0005] 乾燥時に、同時にアルケニルシリル基とヒドロシリル基との付加反応により、シリコンエラストマーの皮膜を形成させる方法がある。その組成としては、例えば、特開昭50-94082号公報（特許文献7）には、分子鎖末端ビニル基封鎖ポリジオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び白金触媒からなるエマルジョン、特開昭54-52160号公報（特許文献8）には、分子鎖末端又は側鎖上にビニル基を含有したポリジオルガノシロキサン、ケイ素に結合した水素原子を有するポリシロキサン、コロイド状シリカ及び白金触媒からなるエマルジョンが提案されている。しかしながら、これら組成においては、ヒドロシリル基を含有するシロキサンと白金触媒を共存させておくと、経時で反応が進行したり、水素ガスを発生したりするため、シリコンのエマルジョンと白金触媒の混合は使用前に行う必要がある。化粧料を使用する一般消費者において、液を混合してから使用するということは、使い勝手が悪い。

[0006] 特開昭56-36546号公報（特許文献9）には、分子鎖両末端がビニル基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン及びポリオルガノハイドロジェ

ンシロキサンからなるエマルジョンに白金触媒を加え、架橋したシリコーンエラストマーのエマルジョンとした方法、又はそのシリコーンエラストマーのエマルジョンにさらにコロイダルシリカを配合する方法が提案されている。しかしながら、この組成物は、ビニルシリル基とヒドロシリル基との付加反応は完結しているものの、乾燥によりエラストマー皮膜を形成する。しかしながら、その皮膜は伸びがなく、脆いという欠点がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許第3, 098, 833号公報

特許文献2：特公昭38-860号公報

特許文献3：特開昭53-130752号公報

特許文献4：米国特許第3, 294, 725号公報

特許文献5：特開昭54-131661号公報

特許文献6：特開平7-196984号公報

特許文献7：特開昭50-94082号公報

特許文献8：特開昭54-52160号公報

特許文献9：特開昭56-36546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、伸び及び強度のあるシリコーンエラストマーの皮膜を、常温乾燥で速やかに形成し得る水性シリコーン分散液、皮膜及び化粧料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、シリコーンを特定のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、特定のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとの付加反応により得られるシリコーンエラストマーとし、このヒドロシリル基を含有するオルガノポリシロキサンを、

分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジオルガノポリシロキサンを含むものとし、かつ分散液中の乳化剤をアニオン性界面活性剤とし、さらにその量を少なくすることにより、上記目的を達成できることを見出した。

[0010] 従って、本発明は下記水性シリコーン分散液、皮膜及び化粧料を提供する。

[1] . 常温乾燥でエラストマー皮膜を形成する水性シリコーン分散液であって、

(A) 1 分子中に 2 個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン (A-1) と、

1 分子中に 3 個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A-2) 及び分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A-3) との付加反応生成物であるシリコーンエラストマー、

(B) アニオン性界面活性剤 : (A) 成分 100 質量部に対し 0.1 ~ 5 質量部、

(C) ノニオン性界面活性剤 : (A) 成分 100 質量部に対し 0 ~ 2 質量部、

(D) コロイダルシリカ : (A) 成分 100 質量部に対し 0 ~ 35 質量部、及び

(E) 水 : (A) 成分と (D) 成分との合計 100 質量部に対し 15 ~ 200 質量部

を含む、上記 (A) シリコーンエラストマーが分散された水性シリコーン分散液。

[2] . 水性シリコーン分散液の 25℃乾燥物である厚さ 1 mm のエラストマーシートのアスカ C ゴム硬さ (日本ゴム協会標準規格 (SRIS) に規定された試験方法) が、5 以上である [1] 記載の水性シリコーン分散液。

[3] . 水性シリコーン分散液の 25℃乾燥物である厚さ 1 mm のエラストマ

ーシートのダンベル形状3号形試験片の切断時伸び（JIS K 6251に規定された試験方法）が、20%以上であり、切断時引張強さ（JIS K 6251に規定された試験方法）が、0.05MPa以上である〔1〕又は〔2〕記載の水性シリコーン分散液。

〔4〕.（A）成分が、（A-1）成分と、（A-2）成分と（A-3）成分の質量比（A-2）：（A-3）が5：95～90：10である（A-2）及び（A-3）成分との付加反応生成物である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の水性シリコーン分散液。

〔5〕.〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の水性シリコーン分散液を常温乾燥させたエラストマー皮膜。

〔6〕.〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の水性シリコーン分散液を含む化粧料。

〔7〕.メイクアップ化粧料、パック化粧料及びまつ毛用化粧料から選ばれる化粧料である〔6〕記載の化粧料。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、伸び及び強度のあるシリコーンエラストマーの皮膜を、常温乾燥で速やかに形成しうる水性シリコーン分散液が得られ、この水性シリコーン分散液は、メイクアップ化粧料、パック化粧料、まつ毛用化粧料等の化粧料等に特に有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

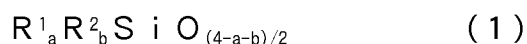
〔（A）成分〕

（A）成分のシリコーンエラストマーは、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとの付加反応生成物である。アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン（A-1）であり、ヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンは、1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン（A-2

）及び分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノポリシロキサン（A-3）である。

[0013] （A-1）

1分子中に2個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとしては、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、例えば、下記平均組成式（1）



（式中、式中の R^1 は独立に、アルケニル基を除く、置換又は非置換の炭素数1～30の1価炭化水素基であり、 R^2 は独立に炭素数2～6のアルケニル基である。 a 、 b は、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b \leq 3$ 、及び0、 $1 \leq a + b \leq 3$ を満たす正数であり、好ましくは $0 < a \leq 2$ 、 2.95 、 $0.005 \leq b \leq 2.3$ 、及び0、 $5 \leq a + b \leq 2.3$ を満たす正数である。）

で表されるものが挙げられる。

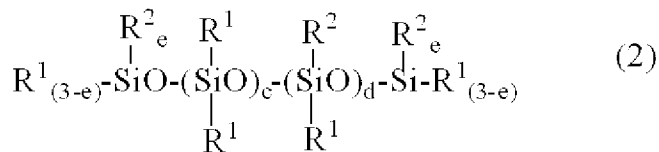
[0014] R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラシル基、トリアコンチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等の原子で置換された炭化水素基、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された炭化水素基、上記原子及び置換基で置換した炭化水素基等が挙げられる。中でも、工業的には全 R^1 基中の50モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0015] R^2 としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニ

ル基、ヘキセニル基等が挙げられるが、工業的にはビニル基であることが好ましい。

[0016] (A-1) 成分の構造は、直鎖状、環状、分岐鎖状いずれであってもよい。直鎖状の構造のものとしては、例えば、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

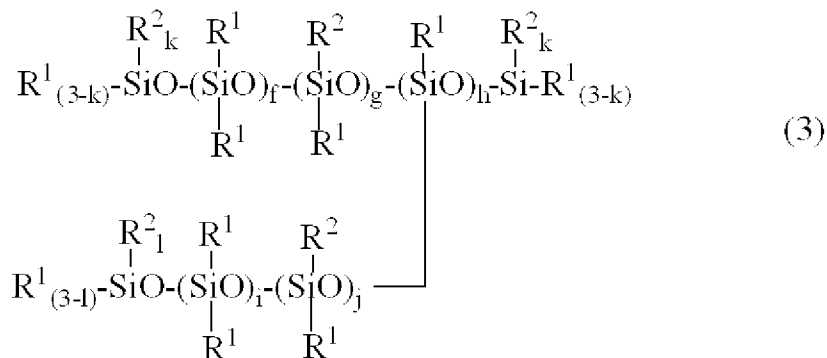
[0017] [化1]



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同じであり、 c は正数、 d は0又は正数、 e は0又は1、ただし d 及び e は $d + 2 \times e \geq 2$ を満たす数である。)

[0018] 分岐鎖構造としては、例えば、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ の単位により分岐している下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

[0019] [化2]

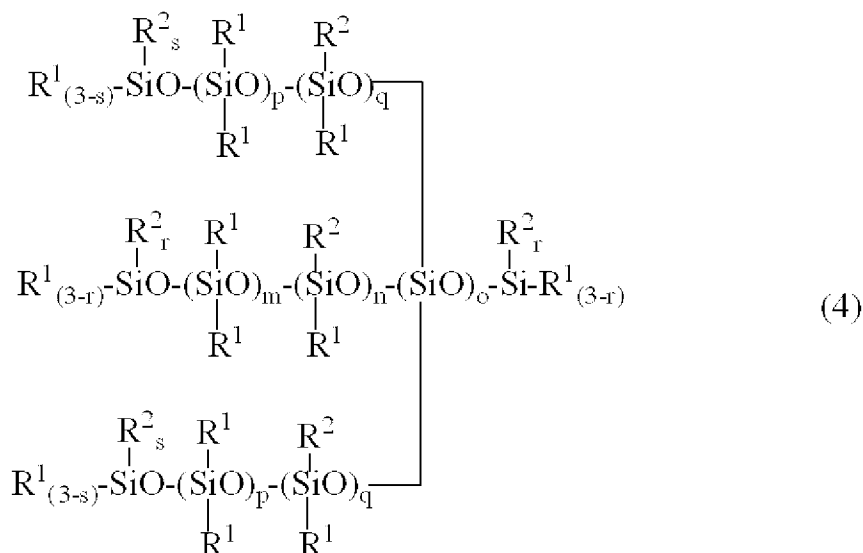


(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同じであり、 f は正数、 g は0又は正数、 h は正数、 i は正数、 j は0又は正数、 k は0又は1、 l は0又は1、ただし g 、 j 、 k 及び l は $g + h \times j + 2 \times k + h \times l \geq 2$ を満たす数である。)

[0020] $\text{SiO}_{4/2}$ の単位により分岐している構造としては、例えば、下記一般式(4)で表されるものが挙げられる。

[0021]

[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同じであり、 m は正数、 n は0又は正数、 o は正数、 p は正数、 q は0又は正数、 r は0又は1、 s は0又は1、ただし n 、 q 、 r 及び s は $n + 2 \times o \times q + 2 \times r + 2 \times o \times s \geq 2$ を満たす数である。)

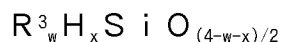
[0022] また、下記の単位式(5)で表され、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するものが挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 は上記と同じであり、 t は0又は正数、 u は正数、 v は正数である。)

[0023] (A-2)

1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは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。例えば、下記平均組成式(6)



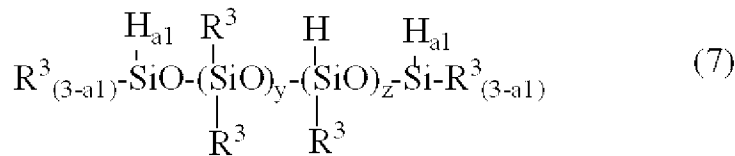
(式中、 R^3 は独立に、アルケニル基を除く、置換又は非置換の炭素数1～30の1価の炭化水素基である。 w 、 x は $0 < w < 3$ 、 $0 < x \leq 3$ 、及び $0 \leq w + x \leq 3$ を満たす正数であり、好ましくは $0 < w \leq 2.295$ 、 $0 \leq x \leq 2.3$ 、及び $0.5 \leq w + x \leq 2.3$ を満たす正数である。

)

で表されるものが挙げられる。R³としては、上記R¹と同じものが例示される。

[0024] (A-2) 成分の構造は、直鎖状、環状、分岐鎖状いずれであってもよい。直鎖状の構造のものとしては、例えば、下記一般式(7)で表されるものが挙げられる。

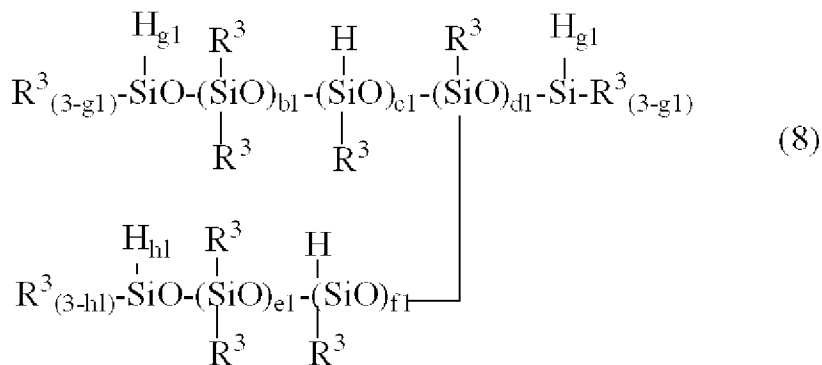
[0025] [化4]



(式中、R³は上記と同じであり、yは正数、zは正数、a1は0又は1、ただしz及びa1は、z + 2 × a1 ≥ 3を満たす数である。)

[0026] 分岐構造としては、例えば、R³SiO_{3/2}の単位により分岐している下記の一般式で表されるものが挙げられる。

[0027] [化5]

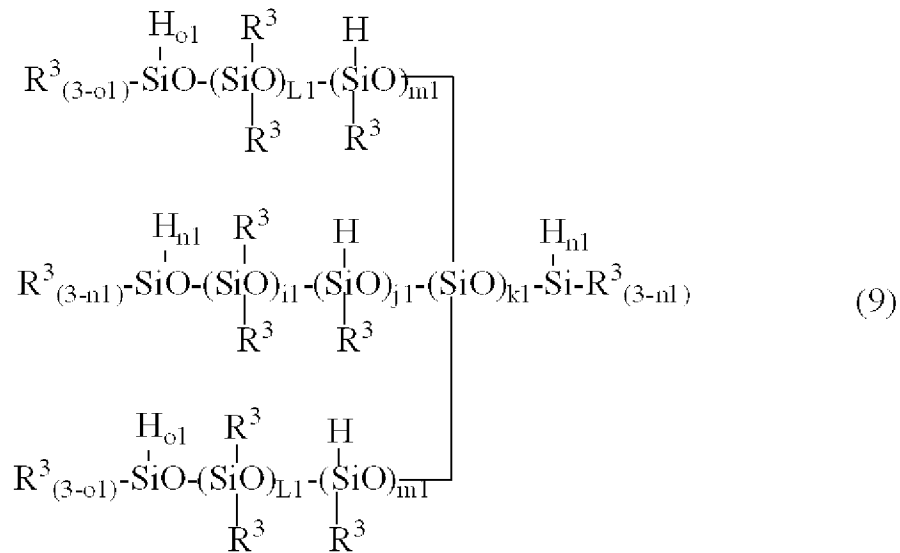


(式中、R³は上記と同じであり、b1は正数、c1は0又は正数、d1は正数、e1は正数、f1は0又は正数、g1は0又は1、h1は0又は1、ただしc1、f1、g1及びh1は、c1 + d1 × f1 + 2 × g1 + d1 × h1 ≥ 3を満たす数である。)

[0028] SiO_{4/2}の単位により分岐している構造としては、例えば、下記の一般式で表されるものが挙げられる。

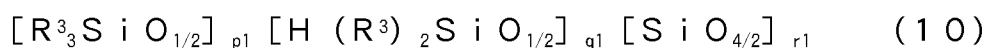
[0029]

[化6]



(式中、 R^3 は上記と同じであり、 i_1 は正数、 j_1 は0又は正数、 k_1 は正数、 L_1 は正数、 m_1 は0又は正数、 n_1 は0又は1、 o_1 は0又は1、ただし j_1 、 m_1 、 n_1 及び o_1 は、 $j_1 + 2 \times k_1 \times m_1 + 2 \times n_1 + 2 \times k_1 \times o_1 \geq 3$ を満たす数である。)

[0030] また、下記の単位式(10)で表され、1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するものが挙げられる。

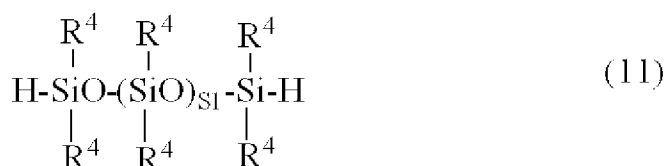


(式中、 R^3 は上記と同じであり、 p_1 は0又は正数、 q_1 は正数、 r_1 は正数である。)

[0031] (A-3)

分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせを用いることができる。例えば、1分子中のヒドロシリル基が2個のもの、具体的には下記一般式(11)のものが挙げられる。

[0032] [化7]



(式中の R^4 は独立に、アルケニル基を除く、置換又は非置換の炭素数1～30の1価の炭化水素基である。 s は、5～1,000の正数であり、好ましくは10～500の正数である。)

なお、 R^4 としては、 R^1 と同じものが例示される。

[0033] (A-1)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン及び(A-2)成分の1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは特に粘度は限定されず、また固体状のものも含んでいてもよい。(A-3)成分の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、25℃における動粘度が10,000 mm^2/s 以下であることが好ましく、より好ましくは1,000 mm^2/s 以下である。下限は特に限定されないが、5 mm^2/s 以上とすることができる。(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分の混合溶解液は、25℃における動粘度10,000 mm^2/s 以下であることが好ましく、より好ましくは1,000 mm^2/s 以下である。下限は特に限定されないが、5 mm^2/s 以上とすることができる。動粘度が10,000 mm^2/s を超えると、後述する製造方法において、粒径を小さくすることが難しくなるおそれがある。なお、本発明において、動粘度はオストワルド粘度計による25℃の測定値である。

[0034] (A-1)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、(A-2)成分の1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び(A-3)成分の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサンの質量比は、(A-1)成分のアルケニル基1モルに対する(A-2)成分及び(A-3)成分の合計のヒドロシリル基のモル数が0.5～2.0となる範囲が好ましく、より好ましくは0.8～1.5の範囲である。

[0035] (A-2)成分の1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと(A-3)成分の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサンの質量

比については、(A-3)成分の比率が低くなりすぎると、得られる皮膜は伸びがなく脆いものとなるおそれがあり、(A-3)成分の比率が高くなりすぎると皮膜が形成されず、ゲル状や液状体となるおそれがある。比率の点からは、(A-2)成分と(A-3)成分の質量比(A-2):(A-3)は、一概にいえませんが、5:95~90:10の範囲が好ましく、10:90~80:20の範囲がより好ましい。

[0036] [白金族金属系触媒]

(A)成分のシリコンエラストマーは、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応生成物であるが、このアルケニル基とヒドロシリル基の付加反応には、周知されている白金族金属系触媒を用いることができる。例えば、白金(白金黒を含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体; $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot k' \text{H}_2\text{O}$ (但し、式中、 k' は0~6の整数であり、好ましくは0又は6である)等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩;アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3,220,972号明細書参照);塩化白金、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス(米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書、同第3,775,452号明細書参照)、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとのコンプレックス、白金とビニル基含有シロキサンとのコンプレックス;白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの;ロジウム-オレフィンコンプレックス;クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)等が挙げられる。

[0037] 白金族金属系触媒の配合量は、付加反応を進行するための有効量でよい。例えば、白金を含有する触媒においては、(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分の合計質量に対する触媒中の白金の質量換算量が、0.

1～100ppm（質量）程度、好ましくは0.5～50ppm程度、さらに好ましくは1～30ppm程度となる量である。

[0038] （A）成分のシリコーンエラストマーは、シリコーンオイル、シリコーンレジン、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末、酸化防止剤等を含有していてもよい。

[0039] （A）成分のシリコーンエラストマーは、特定のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン（A-1）と、特定のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン（A-2）及び（A-3）との付加反応生成物であるシリコーンエラストマーであり、使用する（A-1）～（A-3）成分、その比率によって、得られるシリコーンエラストマーの構造が複雑に決定する。

[0040] （A）成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応生成物であり、水に分散した状態であるため、粒子状である。その体積平均粒径は10 μ m以下が好ましく、より好ましくは1 μ m以下である。下限は特に限定されないが、0.1 μ m以上にすることもできる。体積平均粒径が10 μ mより大きいと、形成される皮膜は伸びがなく、脆いものとなる。なお、本発明において、体積平均粒径はレーザー回折／散乱法粒径測定法（装置）による測定である。

[0041] [（B）成分]

本発明において、（B）成分のアニオン性界面活性剤は、水性シリコーン分散液における（A）成分のシリコーンエラストマーの分散剤として機能する一方、後述する（A）成分の原料であるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンの乳化における乳化剤である。アニオン性界面活性剤は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。

[0042] アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸

アルキロールアミドの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、N-アシルタウリン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、モノアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、モノアルキルリン酸エステル塩、ジアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩等が挙げられる。エラストマー皮膜の伸びや引張強度の点から、アルキル硫酸エステル塩が好ましい。

[0043] (B) 成分の配合量は、(A) 成分のシリコーンエラストマー 100 質量部に対して、0.1～5 質量部であり、好ましくは 0.5～2 質量部である。5 質量部より多いと得られる皮膜は伸びのない脆いものとなり、0.1 質量部より少ないと後記する (A) 成分の原料の乳化で、粒径が大きくなったり、乳化できなくなる。

[0044] [(C) 成分]

本発明において、(C) 成分のノニオン性界面活性剤は、水性シリコーン分散液における (A) 成分のシリコーンエラストマーの分散剤として機能する一方、後述する (A) 成分の原料であるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの乳化における乳化剤や白金族金属系触媒の分散剤である。

[0045] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、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ソルビット脂肪酸エステル、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脂肪酸エステル

ル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。2種以上を併用する場合には、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のポリエーテルを含有しないノニオン性界面活性剤も併用してもよい。

[0046] なお、本発明においてノニオン性界面活性剤は任意成分であり、造膜性を低下させるため、少ない方が好ましい。(C)成分の配合量は、(A)成分のシリコーンエラストマー100質量部に対して、0～2質量部であり、好ましくは0～1質量部、より好ましくは0～0.5質量部である。

[0047] [(D)成分]

本発明において、(D)成分のコロイダルシリカは、得られるシリコーンエラストマー皮膜の伸びや引張強度を向上させる機能がある。コロイダルシリカはナノサイズのシリカであり、その粒径は、10～300nmが好ましく、より好ましくは10～50nmである。なお、粒径の測定は、透過型電子顕微鏡観察によるものである。

[0048] 本発明において、コロイダルシリカは水に分散したタイプのいわゆるシリカゾルを使用する。その水分散液中のコロイダルシリカの濃度は特に限定されず、例えば、10～60質量%である。そのpHは特に限定されないが、皮膚に適用される場合等を考慮すると、4～10の範囲が好ましい。

[0049] なお、本発明において(D)成分は任意成分であり、(D)成分の配合量は、(A)成分のシリコーンエラストマー100質量部に対して、0～35質量部であり、好ましくは0～25質量部である。35質量部より多くすると、得られる皮膜は伸びのない脆いものとなる。配合する場合は、(A)成分のシリコーンエラストマー100質量部に対して5質量%以上としてもよい。

[0050] [(E) 成分]

本発明において、(E) 成分の水は、(A) 成分のシリコーンエラストマー及び(D) 成分のコロイダルシリカの分散媒である。(E) 成分の配合量は、(A) 成分と(D) 成分との合計100質量部に対し15～200質量部であり、25～150質量部が好ましい。200質量部より多いと、乾燥速度が遅くなり皮膜形成に時間がかかり、15質量部より少ないと水性シリコーン分散液の粘度が高くなり、製造が困難になったり取扱いにくくなる。

[0051] [その他成分]

本発明の水性シリコーン分散液には、(A) 成分の分散性を向上させる目的等で、水溶性高分子化合物を含んでいてもよい。水溶性高分子化合物は、特に限定されず、非イオン性水溶性高分子化合物、アニオン性水溶性高分子化合物、カチオン性水溶性高分子化合物、及び両イオン性水溶性高分子化合物が挙げられる。

[0052] 非イオン性水溶性高分子化合物としては、例えば、ビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体、アクリルアミドの重合体、ビニルピロリドンの重合体、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ポリエチレングリコール、イソプロピルアクリルアミドの重合体、メチルビニルエーテルの重合体、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、グアーガム、キタンサンガム等が挙げられる。

[0053] アニオン性水溶性高分子化合物としては、例えば、アクリル酸ナトリウムの重合体、アクリル酸ナトリウムとマレイン酸ナトリウムとの共重合体、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドの共重合体、スチレンスルホン酸ナトリウムの重合体、ポリイソプレンスルホン酸ナトリウムとスチレンとの共重合体、ナフタレンスルホン酸ナトリウムの重合体、カルボキシメチルデンプン、リン酸デンプン、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、カラギーナン、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0054] カチオン性水溶性高分子化合物としては、例えば、ジメチルジアリルアン

モニウムクロライドの重合体、ビニルイミダゾリンの重合体、メチルビニルイミダゾリウムクロライドの重合体、アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの重合体、エピクロルヒドリン／ジメチルアミン重合体、エチレンイミンの重合体、エチレンイミンの重合体の4級化物、アリルアミン塩酸塩の重合体、ポリリジン、カチオンデンプン、カチオン化セルロース、キトサン、及びこれらに非イオン性基やアニオン性基を持つモノマーを共重合する等したこれらの誘導体等が挙げられる。

[0055] 両イオン性水溶性高分子化合物としては、例えば、アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸とアクリルアミドの共重合体、メタアクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸とアクリルアミドの共重合体、アクリルアミドの重合体のホフマン分解物等が挙げられる。

[0056] 本発明の水性シリコーン分散液には、防菌防腐剤や抗菌剤を含んでいてもよい。防菌防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等が挙げられる。

[0057] [製造方法]

本発明の水性シリコーン分散液は、(A)成分の原料であるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン((A-1))とヒドロシル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン((A-2)及び((A-3))とを、(B)成分のアニオン性界面活性剤を用いて(E)成分の水に乳化した後、白金族金属系触媒を添加し、付加反応を行うことによって製造できる。乳化

の際に、(C)成分のノニオン性界面活性剤を配合してもよい。

[0058] 乳化は一般的な乳化分散機を用いて行えばよい。該乳化分散機としては、例えば、ホモディスパー等の高速回転遠心放射型攪拌機、ホモミキサー等の高速回転剪断型攪拌機、圧力式ホモジナイザー等の高圧噴射式乳化分散機、コロイドミル、超音波乳化機等が挙げられる。

[0059] (A)成分のシリコンエラストマー中に、シリコンオイル、シリコンレジン、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末や酸化防止剤を含有させる場合には、予め(A)成分の原料とこれらを混合しておけばよい。

[0060] 白金族金属系触媒は、前記したとおり乳化工程後に添加してもよいが、予め(A)成分の原料に溶解させておいてもよい。白金族金属系触媒を乳化工程後に添加する場合には、溶媒に溶解して添加してもよい。また、水に対する分散性が悪い場合には、白金族金属系触媒を(C)成分のノニオン性界面活性剤に溶解した状態で添加することがよい。白金族金属系触媒を予め(A)成分の原料に溶解させておく場合には、乳化工程が終了するまでの間に付加反応が起こらないように、例えば5℃以下の低温に冷却しておくのがよい。付加反応は、常温、例えば20～25℃で行うことができる。反応が完結しない場合には、100℃未満の加熱下で行ってもよい。反応の為の攪拌時間は特に制限されないが、通常、1～24時間である。

[0061] (D)成分のコロイダルシリカを配合する場合は、前記したように、水を分散媒としたコロイダルシリカ分散液を使用する。乳化工程の後又は付加反応工程の後に添加することが好ましい。

[0062] [水性シリコン分散液]

本発明の水性シリコン分散液には、(A)1分子中に2個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A-1)と、1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(A-2)及び分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサン(A-3)との付加反応生成物であるシリコンエラストマーが分散されている。また、分散液のpHは特に限

定されないが、皮膚に適用されることから、4～10の範囲が好ましい。なお、本発明において、「水性」とは水で容易に希釈できるものであることを意味する。

[0063] [エラストマー皮膜]

本発明の水性シリコン分散液は、常温乾燥によりエラストマー皮膜を形成する。エラストマー皮膜は、べたつきがあってもよいが、ゲル状ではない。乾燥温度は1～250℃から適宜選定され、25℃等の室温でも皮膜を形成できる。乾燥時間は数秒～1週間が好ましい。

[0064] エラストマー皮膜のゴム硬さ、切断時伸び、切断時引張強さは以下の通りである。ゴム硬さが低すぎたり、伸びが低すぎたり、引張強さが低すぎたりすると、例えば、水性シリコン分散液をパック化粧料に用いた場合、皮膚から膜状に剥離することが困難になると考えられ、また、まつ毛用化粧料に用いた場合、塗擦により容易に脱落してしまうと考えられる。

[エラストマーシートの作製方法]

ポリプロピレン製トレイに、乾燥後の厚みが約1mmとなる量の水性シリコン分散液を流し込み、25℃にて48時間乾燥し、エラストマーシートを作製する。

[ゴム硬さ]

前記方法にて作製したエラストマーシートについて、JIS K 6251に規定される方法にて、タイプAのデュロメータ試験機のゴム硬さを測定する。タイプAのデュロメータ試験機のゴム硬さが10未満の場合には、日本ゴム協会標準規格(SRIS)に規定される方法にて、アスカーC試験機のゴム硬さを測定する。エラストマーシートのアスカーC試験機のゴム硬さは5以上が好ましく、30以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、タイプAのデュロメータ試験機のゴム硬さ60以下にすることもできる。

[切断時伸び、切断時引張強さ]

エラストマーシートのダンベル形状3号形試験片の切断時伸び(JIS K 6251に規定された試験方法)は、20%以上が好ましく、50%以

上がより好ましい。上限は特に限定されないが、1,000%以下にすることもできる。エラストマーシートの切断時引張強さ（JIS K 6251に規定された試験方法）は、0.05MPa以上が好ましく、0.10MPa以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、5.0MPa以下にすることもできる。

[0065] [用途]

本発明の水性シリコーン分散液は、伸び及び強度のあるシリコーンエラストマーの皮膜を、常温乾燥で速やかに形成でき、特にアミノ基やエポキシ基を含有せず皮膚への安全性が懸念されないことから、ファンデーション（固形、液状全てを含む）、シャドー、口紅、リップクリーム、チーク、アイブロウ、アイライン等のメイクアップ化粧料、パック化粧料、マスカラ等のまつ毛用化粧料等に配合することができる。また、メイクアップ化粧料の耐移り性剤、皮膜形成性のパック化粧料の皮膜形成剤、まつ毛用化粧料の滑り性やボリューム付与剤等として有用である。水性シリコーン分散液の化粧料中の配合量は特に限定されないが、10～95質量%の範囲で適宜配合される。化粧料に用いる場合は、皮膜が形成される対象としては、皮膚、毛髪、爪、睫毛等が挙げられる。また、紙の撥水剤、防水剤、剥離剤、繊維製品の撥水剤、風合い改良剤、コンクリート、モルタル、木材の撥水剤、防水剤、酸化チタン粒子等の無機粒子を含有したコーティング剤のバインダー等の用途が挙げられる。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記実施例中、動粘度はオストワルド粘度計により25℃において測定した値であり、濃度及び含有率を表す「%」は「質量%」を示す。

[0067] なお、「エラストマーシートの作製方法、ゴム硬さ、切断時伸び、切断時引張強さの測定方法」は以下の通りである。

[エラストマーシートの作製方法]

ポリプロピレン製トレイに、乾燥後の厚みが約 1 mm となる量の水性シリコン分散液を流し込み、25℃にて48時間乾燥し、エラストマーシートを作製した。

[ゴム硬さの測定方法]

トレイよりエラストマーシートを剥がし、JIS K 6251に規定される方法にて、タイプAのデュロメータ試験機のゴム硬さを測定した。タイプAのデュロメータ試験機のゴム硬さが10未満の場合には、日本ゴム協会標準規格(SRIS)に規定される方法にて、アスカ-C試験機のゴム硬さを測定した。

[0068] [切断時伸び、切断時引張強さの測定方法]

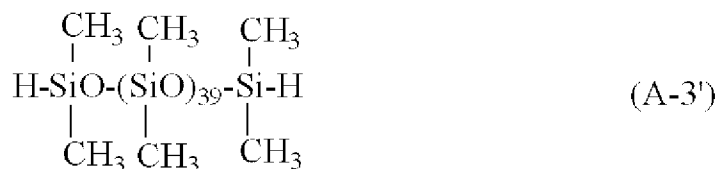
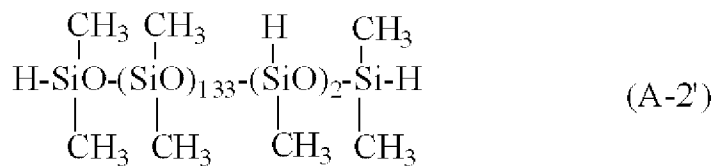
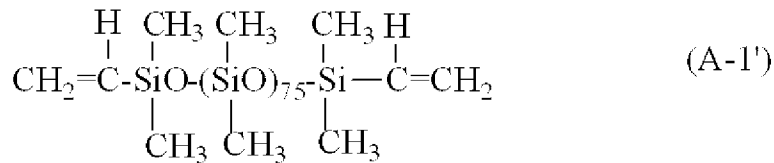
JIS K 6251に規定される方法にて、ダンベル形状3号形試験片の切断時伸び及び切断時引張強さを試験した。

[0069] [実施例1]

下記式(A-1')で示される、動粘度が $130\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ビニル基量が $0.035\text{ mol}/100\text{ g}$ の分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン271g、下記式(A-2')で示される、動粘度が $430\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.040\text{ mol}/100\text{ g}$ のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン137g、及び下記式(A-3')で示される、動粘度が $35\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.066\text{ mol}/100\text{ g}$ の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン92gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、下記式(A-1')のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、下記式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと下記式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.22個である。また、式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと式(A-

3') の分子鎖両末端にヒドロシル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンの質量比 ((A-2') : (A-3')) は 60 : 40 である。

[0070] [化8]



[0071] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム 5 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、1.0 質量部となる量) と水 130 g を加え、ホモキサーを用いて 8,000 rpm で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15 分間攪拌を継続した。2,000 rpm で攪拌しながら、水 353 g を加え希釈した。100 MPa の圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0072] 得られたエマルジョン 790 g を錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量 2 リットルのガラスフラスコに移し、20～25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液 (白金含有量 0.5%) 0.6 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数=9 モル) 1.1 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、0.28 質量部となる量) の混合溶解物を添加し、同温度で 12 時間攪拌し、式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキ

サンと、式（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン及び式（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール 8 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分の合計 100 質量部に対し、96.6 質量部であった。

[0073] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（株）堀場製作所製）を用いて測定したところ、900 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのあるシートが得られた。アスカーCゴム硬さは8、切断時伸びは65%、切断時引張強さは0.08 MPa であった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02 g 垂らし、指で直径約2 cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0074] [実施例2]

実施例1と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分分散液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）53 g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ5.3質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、96.9質量部であった。

[0075] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、シートはタックのあるものであった。アスカーCゴム硬さは26、切断時伸びは130%、切断時引張強さは0.15 MPa であった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02 g 垂らし、指で直径約2 cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0076] [実施例3]

実施例1と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散液（商品名：COSOMP S-40、日揮触媒化成（株）製）111 g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ11.1質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、100.8質量部であった。

[0077] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのあるシートが得られた。タイプAデュロメータゴム硬さは16、切断時伸びは230%、切断時引張強さは0.36 MPaであった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02 g 垂らし、指で直径約2 cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0078] [実施例4]

実施例1と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）177 g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ17.7質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、103.6質量部であった。

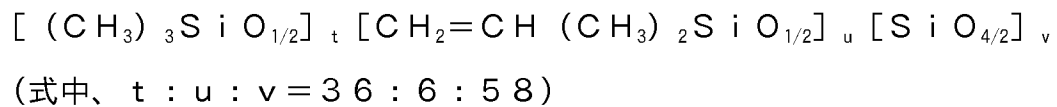
[0079] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックの

ないシートが得られた。タイプAデュロメータゴム硬さは32、切断時伸びは270%、切断時引張強さは0.81MPaであった。

得られた水性シリコン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0080] [実施例5]

上記式(A-1')で示される、動粘度が130mm²/s、ビニル基量が0.035mol/100gの分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン235g、下記単位式



で示される固体状でビニル基量が0.086mol/100gのビニル基を含有するポリシロキサンレジン25g、上記式(A-2')で示される、動粘度が430mm²/s、ヒドロシリル基量が0.040mol/100gのヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン119g、及び上記式(A-3')で示される、動粘度が35mm²/s、ヒドロシリル基量が0.066mol/100gの分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン121gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、上記式(A-1')のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.22個である。また、上記式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンの質量比((A-2') :

(A-3')) は50 : 50である。

[0081] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム5 g (シリコーンエラストマー100質量部に対し、1.0質量部となる量) と水130 gを加え、ホモキサーを用いて8,000 rpmで攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15分間攪拌を継続した。2,000 rpmで攪拌しながら、水353 gを加え希釈した。100 MPaの圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0082] 得られたエマルジョン790 gを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量2リットルのガラスフラスコに移し、20～25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液 (白金含有量0.5%) 0.6 gとポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数=9モル) 1.1 g (シリコーンエラストマー100質量部に対し、0.28質量部となる量) の混合溶解物を添加し、同温度で12時間攪拌し、上記式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記式 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン及び上記式 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール8 gを添加し、同温度で10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記 (A) 成分100質量部に対し、96.6質量部であった。

[0083] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」 (株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、780 nmであった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのあるシートが得られた。アスカ-Cゴム硬さは12、切断時伸びは130%、切断時引張強さは0.14 MPaであった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02 g

垂らし、指で直径約2 cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0084] [実施例6]

実施例5と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）177 g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ17.7質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、103.6質量部であった。

[0085] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのあるシートが得られた。タイプAデュロメータゴム硬さは22、切断時伸びは540%、切断時引張強さは0.80 MPaであった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02 g垂らし、指で直径約2 cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0086] [実施例7]

上記式（A-1'）で示される、動粘度が130 mm²/s、ビニル基量が0.035 mol/100 gの分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン266 g、上記式（A-2'）で示される、動粘度が430 mm²/s、ヒドロシリル基量が0.040 mol/100 gのヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン162 g、及び上記式（A-3'）で示される、動粘度が35 mm²/s、ヒドロシリル基量が0.066 mol/100 gの分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン72 gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000 rpmで攪拌溶解させた

。ここで、上記式（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記式（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサンと上記式（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.21個である。また、上記式（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサンと上記（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンの質量比（（A-2'）：（A-3'））は69：31である。

[0087] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム5g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、1.0質量部となる量）と水130gを加え、ホモキサーを用いて8,000rpmで攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15分間攪拌を継続した。2,000rpmで攪拌しながら、水353gを加え希釈した。100MPaの圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0088] 得られたエマルジョン790gを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量2リットルのガラスフラスコに移し、20～25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液（白金含有量0.5%）0.6gとポリオキシエチレンラウリルエーテル（エチレンオキサイド付加モル数=9モル）1.1g（シリコーンエラストマー100質量部に対し、0.28質量部となる量）の混合溶解物を添加し、同温度で12時間攪拌し、上記式（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記式（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサン及び上記式（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール8gを添加し、同温度で10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。

[0089] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体

積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（株）堀場製作所製）を用いて測定したところ、850nmであった。

得られた水性シリコン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）53g（シリコンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ5.3質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコン分散液を得た。水性シリコン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカの合計100質量部に対し、96.9質量部であった。

[0090] 得られた水性シリコン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのないシートが得られた。タイプAデュロメータ硬さは13、切断時伸びは25%、切断時引張強さは0.11MPaであった。

得られた水性シリコン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0091] [実施例8]

上記式（A-1'）で示される、動粘度が130mm²/s、ビニル基量が0.035mol/100gの分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン275g、上記式（A-2'）で示される、動粘度が430mm²/s、ヒドロシリル基量が0.040mol/100gのヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン112g、及び上記式（A-3'）で示される、動粘度が35mm²/s、ヒドロシリル基量が0.066mol/100gの分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン113gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、上記（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記（A-3'）の分子鎖両末端に

ヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.24個である。また、上記(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサンと上記(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンの質量比((A-2'):(A-3'))は50:50である。

[0092] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム5g(シリコーンエラストマー100質量部に対し、1.0質量部となる量)と水130gを加え、ホモキサーを用いて8,000rpmで攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15分間攪拌を継続した。2,000rpmで攪拌しながら、水353gを加え希釈した。100MPaの圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0093] 得られたエマルジョン790gを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量2リットルのガラスフラスコに移し、20~25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液(白金含有量0.5%)0.6gとポリオキシエチレンラウリルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数=9モル)1.1g(シリコーンエラストマー100質量部に対し、0.28質量部となる量)の混合溶解物を添加し、同温度で12時間攪拌し、上記式(A-1')のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサン及び上記式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール8gを添加し、同温度で10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。

[0094] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、830nmであった。

得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散

液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）177g（シリコンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ17.7質量部となる量）を添加し、10分間攪拌し、水性シリコン分散液を得た。水性シリコン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、103.6質量部であった。

[0095] 得られた水性シリコン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのないシートが得られた。タイプAデュロメータ硬さは32、切断時伸びは270%、切断時引張強さは0.81MPaであった。

得られた水性シリコン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0096] [実施例9]

上記式（A-1'）で示される、動粘度が130mm²/s、ビニル基量が0.035mol/100gの分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン325g、上記式（A-2'）で示される、動粘度が430mm²/s、ヒドロシリル基量が0.040mol/100gのヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン172g、及び上記式（A-3'）で示される、動粘度が35mm²/s、ヒドロシリル基量が0.066mol/100gの分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン103gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、上記（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.20個である。また、上記（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記（A-

3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンと、上記 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサン及び上記 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行い、水性シリコーン分散液を得た。

[0097] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム 6 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、1.0 質量部となる量)、抗菌剤であるフェノキシエタノール 10 g、及び水 160 g を加え、ホモキサーを用いて 8,000 rpm で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15 分間攪拌を継続した。2,000 rpm で攪拌しながら、水 222 g を加え希釈した。100 MPa の圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0098] 得られたエマルジョン 798 g を錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量 2 リットルのガラスフラスコに移し、20~25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液 (白金含有量 0.5%) 0.6 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数=9 モル) 0.6 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、0.13 質量部となる量) の混合溶解物を添加し、同温度で 12 時間攪拌し、上記 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサン及び上記 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行い、水性シリコーン分散液を得た。

[0099] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、630 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液に、濃度 40% のコロイダルシリカ水分散液 (商品名: COSMO S-40、日揮触媒化成(株)製) 212 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、コロイダルシリカ 17.7 質量部となる量) を添加し、10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水

性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、76.6質量部であった。

[0100] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのないシートが得られた。タイプAデュロメータ硬さは42、切断時伸びは200%、切断時引張強さは1.1MPaであった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0101] [実施例10]

上記式（A-1'）で示される、動粘度が130mm²/s、ビニル基量が0.035mol/100gの分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン275g、上記式（A-2'）で示される、動粘度が430mm²/s、ヒドロシリル基量が0.040mol/100gのヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン112g、及び上記式（A-3'）で示される、動粘度が35mm²/s、ヒドロシリル基量が0.066mol/100gの分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン113gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、上記（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は1.24個である。また、上記（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンの質量比（（A-2'）：（A-3'））は50：50である。

[0102] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム 10 g（シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、2.0 質量部となる量）と水 130 g を加え、ホモキサーを用いて 8,000 rpm で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15 分間攪拌を継続した。2,000 rpm で攪拌しながら、水 348 g を加え希釈した。100 MPa の圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0103] 得られたエマルジョン 790 g を錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量 2 リットルのガラスフラスコに移し、20～25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液（白金含有量 0.5%）0.6 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル（エチレンオキサイド付加モル数=9 モル）1.1 g（シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、0.28 質量部となる量）の混合溶解物を添加し、同温度で 12 時間攪拌し、上記式（A-1'）のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記式（A-2'）のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン及び上記式（A-3'）の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール 8 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。

[0104] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（株）堀場製作所製）を用いて測定したところ、670 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液に、濃度 40% のコロイダルシリカ水分散液（商品名：COSMO S-40、日揮触媒化成（株）製）177 g（シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、コロイダルシリカ 17.7 質量部となる量）を添加し、10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記（A）成分とコロイダルシリカとの合計 100 質量部に対し、103.8 質量部であった。

[0105] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックの

ないシートが得られた。タイプAデュロメータ硬さは32、切断時伸びは120%、切断時引張強さは0.67MPaであった。

得られた水性シリコン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物がよれて脱落し、柔らかい皮膜が形成していたと判断された。

[0106] [比較例1]

上記式(A-1')で示される、動粘度が $130\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ビニル基量が $0.035\text{ mol}/100\text{ g}$ の分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン244g、及び上記式(A-2')で示される、動粘度が $430\text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.040\text{ mol}/100\text{ g}$ のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン256gを容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモキサーを用いて2,000rpmで攪拌溶解させた。ここで、上記(A-1')のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基1個に対し、上記(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基は1.20個である。この例は、ヒドロシリル基を含有するメチルポリシロキサンにおいて、分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルポリシロキサンを含有していない組成である。

[0107] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム5g（シリコンエラストマー100質量部に対し、1.0質量部となる量）と水130gを加え、ホモキサーを用いて8,000rpmで攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15分間攪拌を継続した。2,000rpmで攪拌しながら、水353gを加え希釈した。100MPaの圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

得られたエマルジョン790gを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量2リットルのガラスフラスコに移し、20～25℃に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液（白金含

有量 0.5%) 0.6 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 = 9 モル) 1.1 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、0.28 質量部となる量) の混合溶解物を添加し、同温度で 12 時間攪拌し、式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、式 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール 10 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記 (A) 成分 100 質量部に対し、96.6 質量部であった。

[0108] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、850 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0109] [比較例 2]

上記式 (A-1') で示される、動粘度が $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ビニル基量が $0.035 \text{ mol}/100 \text{ g}$ の分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン 271 g、上記式 (A-2') で示される、動粘度が $430 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.040 \text{ mol}/100 \text{ g}$ のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン 137 g、及び上記式 (A-3') で示される、動粘度が $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.066 \text{ mol}/100 \text{ g}$ の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン 92 g を、容量 1 リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて 2,000 rpm で攪拌溶解させた。ここで、上記式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基 1 個に対し、上記式 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記式 (A-3') の分子鎖両末

端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサン
のヒドロシリル基の合計は1.22個である。また、上記式(A-2')
のヒドロシリル基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサンと上記
式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチ
ルハイドロジェンポリシロキサンの質量比((A-2'):(A-3'))
は60:40である。

[0110] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム45g(シリコーンエラストマー100
質量部に対し、9.0質量部となる量)と水60gを加え、ホモディスパー
を用いて4,000rpmで攪拌したところ、水中油滴型となり、グリース
状になり、さらに、10分間攪拌を継続した。ホモミキサーを用いて2,0
00rpmで攪拌しながら、水383gを加え、均一な白色エマルジョンを
得た。

[0111] 得られたエマルジョン790gを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量
2リットルのガラスフラスコに移し、20~25℃に温調した後、攪拌下に
白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液(白金含
有量0.5%)0.6gとポリオキシエチレンラウリルエーテル(エチレン
オキサイド付加モル数=9モル)1.1g(シリコーンエラストマー100
質量部に対し、0.28質量部となる量)の混合溶解物を添加し、同温度で
12時間攪拌し、上記式(A-1')のビニル基を含有するジメチルポリシ
ロキサンと、上記式(A-2')のヒドロシリル基を含有するメチルハイド
ロジェンポリシロキサン及び上記式(A-3')の分子鎖両末端にヒドロシ
リル基を含有する直鎖状のジメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加
反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール10gを添加し
、同温度で10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン
分散液中における水の量は、上記(A)成分100質量部に対し、88.6
質量部であった。

[0112] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体
積平均粒径をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(

(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、470nmであった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0113] [比較例3]

比較例1と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度40%のコロイダルシリカ水分散液(商品名: COSMO S-40、日揮触媒化成(株)製)53g(シリコーンエラストマー100質量部に対し、コロイダルシリカ5.3質量部となる量)を添加し、10分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記(A)成分とコロイダルシリカとの合計100質量部に対し、91.7質量部であった。

[0114] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0115] [比較例4]

実施例1で使用したラウリル硫酸ナトリウム5gの代わりにポリオキシエチレンラウリルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数=9モル)5gを用いた他は実施例1と同じ方法で、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記(A)成分100質量部に対し、96.6質量部であった。

[0116] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、720nmであった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0117] [比較例5]

上記式 (A-1') で示される、動粘度が $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ビニル基量が $0.035 \text{ mol}/100 \text{ g}$ の分子鎖両末端にビニル基を含有するジメチルポリシロキサン 271 g 、上記式 (A-2') で示される、動粘度が $430 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.040 \text{ mol}/100 \text{ g}$ のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン 137 g 、及び上記式 (A-3') で示される、動粘度が $35 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、ヒドロシリル基量が $0.066 \text{ mol}/100 \text{ g}$ の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサン 92 g を、容量 1 リットル のガラスビーカーに仕込み、ホモキサーを用いて $2,000 \text{ rpm}$ で攪拌溶解させた。ここで、上記式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンのビニル基 1 個に対し、上記式 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記式 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンのヒドロシリル基の合計は 1.22 個である。また、式 (2) のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンと上記式 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンの質量比 ((A-2') : (A-3')) は $60 : 40$ である。

[0118] 次いで、ラウリル硫酸ナトリウム 5 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、 9.0 質量部となる量)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 = 9 モル) 25 g 及び水 40 g を加え、ホモディスパーを用いて $4,000 \text{ rpm}$ で攪拌したところ、水中油滴型となり、グリース状になり、さらに、 10 分間攪拌を継続した。ホモキサーを用いて $2,000 \text{ rpm}$ で攪拌しながら、水 418 g を加え、均一な白色エマルジョンを得た。

[0119] 得られたエマルジョン 790 g を錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量 2 リットル のガラスフラスコに移し、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ に温調した後、攪拌下に白金-ビニル基含有シロキサンコンプレックスのイソドデカン溶液 (白金含

有量 0.5%) 0.6 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 = 9 モル) 1.1 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、0.28 質量部となる量) の混合溶解物を添加し、同温度で 12 時間攪拌し、上記式 (A-1') のビニル基を含有するジメチルポリシロキサンと、上記式 (A-2') のヒドロシリル基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン及び上記式 (A-3') の分子鎖両末端にヒドロシリル基を含有する直鎖状のジメチルヒドロジェンポリシロキサンとの付加反応を行った。次いで、抗菌剤であるフェノキシエタノール 10 g を添加し、同温度で 10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記 (A) 成分 100 質量部に対し、91.6 質量部であった。

[0120] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」(株)堀場製作所製)を用いて測定したところ、660 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0121] [比較例 6]

実施例 1 と同様にして得られた水性シリコーン分散液に、濃度 40% のコロイダルシリカ水分散液 (商品名: COSMO S-40、日揮触媒化成(株)製) 360 g (シリコーンエラストマー 100 質量部に対し、コロイダルシリカ 36.0 質量部となる量) を添加し、10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記 (A) 成分とコロイダルシリカとの合計 100 質量部に対し、109.8 質量部であった。

[0122] 得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのない乾燥物が得られたものの、脆すぎてシートとしてトレイより剥がせなかった。

[0123] [比較例 7]

オクタメチルシクロテトラシロキサン 500 g、乳化剤兼重合触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸 30 g、及び水 170 g を 1 リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて 8,000 rpm で攪拌したところ、水中油滴型となり、増粘が認められ、さらに、15 分間攪拌を続けた。2,000 rpm で攪拌しながら、水 300 g を加え希釈した。30 MPa の圧力の条件でホモジナイザーに通し、均一な白色エマルジョンを得た。

[0124] 得られたエマルジョン 800 g を錨型攪拌翼による攪拌装置の付いた容量 2 リットルのガラスフラスコに移し、70℃で6時間反応させ、さらに15℃で12時間熟成した後に、10質量%炭酸ナトリウム水溶液 44 g を添加し、pH = 6.2 に中和した。得られたエマルジョンのポリシロキサン分は、分子鎖両末端に水酸基を含有するジメチルポリシロキサンである。このエマルジョンにイソプロピルアルコールを加えてエマルジョンを破壊させ、分離した、ポリシロキサンの複素粘性率を測定したところ、 $2.3 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0125] 得られた分子鎖両末端に水酸基を含有するジメチルポリシロキサンのエマルジョン 787 g に、攪拌下にフェニルトリエトキシシラン 8 g を添加し、1 時間攪拌した後、さらに縮合触媒であるジオクチルスズジバーサテートのエマルジョン（ジオクチルスズジバーサテート濃度 42%）4.8 g、及び抗菌剤であるフェノキシエタノール 8 g を添加し、10 分間攪拌し、水性シリコーン分散液を得た。水性シリコーン分散液中における水の量は、上記ポリシロキサン分とフェニルトリエトキシシランとの合計 100 質量部に対し、103.2 質量部であった。

[0126] 得られた水性シリコーン分散液中に含まれるシリコーンエラストマーの体積平均粒径をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置「LA-960」（株）堀場製作所製）を用いて測定したところ、220 nm であった。

得られた水性シリコーン分散液を上記の方法で乾燥したところ、タックのないシートが得られた。タイプ A デュロメータゴム硬さは 12、切断時伸び

は860%、切断時引張強さは0.60MPaであった。

得られた水性シリコーン分散液を手の甲にスポイトを用いて約0.02g垂らし、指で直径約2cmの大きさに広げた。3分間風乾した後、指で強く擦ったところ、固形物の脱落はなく、短時間の乾燥では硬化皮膜は形成しないものであった。

請求の範囲

- [請求項1] 常温乾燥でエラストマー皮膜を形成する水性シリコーン分散液であって、
- (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A-1)と、
- 1分子中に3個以上のヒドロシリル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(A-2)及び分子鎖両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状のジオルガノハイドロジェンポリシロキサン(A-3)との付加反応生成物であるシリコーンエラストマー、
- (B) アニオン性界面活性剤：(A)成分100質量部に対し0.1～5質量部、
- (C) ノニオン性界面活性剤：(A)成分100質量部に対し0～2質量部、
- (D) コロイダルシリカ：(A)成分100質量部に対し0～35質量部、及び
- (E) 水：(A)成分と(D)成分との合計100質量部に対し15～200質量部
- を含む、上記(A)シリコーンエラストマーが分散された水性シリコーン分散液。
- [請求項2] 水性シリコーン分散液の25℃乾燥物である厚さ1mmのエラストマーシートのアスカーCゴム硬さ(日本ゴム協会標準規格(SRIS)に規定された試験方法)が、5以上である請求項1記載の水性シリコーン分散液。
- [請求項3] 水性シリコーン分散液の25℃乾燥物である厚さ1mmのエラストマーシートのだんベル形状3号形試験片の切断時伸び(JISK6251に規定された試験方法)が、20%以上であり、切断時引張強さ(JISK6251に規定された試験方法)が、0.05MPa以上である請求項1又は2記載の水性シリコーン分散液。

- [請求項4] (A)成分が、(A-1)成分と、(A-2)成分と(A-3)成分の質量比(A-2):(A-3)が5:95~90:10である(A-2)及び(A-3)成分との付加反応生成物である請求項1~3のいずれか1項記載の水性シリコン分散液。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか1項記載の水性シリコン分散液を常温乾燥させたエラストマー皮膜。
- [請求項6] 請求項1~4のいずれか1項記載の水性シリコン分散液を含む化粧料。
- [請求項7] メイクアップ化粧料、パック化粧料及びまつ毛用化粧料から選ばれる化粧料である請求項6記載の化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. A61K8/895 (2006.01) i, A61K8/04 (2006.01) i, A61K8/25 (2006.01) i, A61K8/39 (2006.01) i, A61K8/46 (2006.01) i, A61Q1/00 (2006.01) i, A61Q19/00 (2006.01) i, C08L83/14 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i, C09D183/07 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. A61K8/895, A61K8/04, A61K8/25, A61K8/39, A61K8/46, A61Q1/00, A61Q19/00, C08L83/14, C09D7/40, C09D183/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-511470 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORP.) 06 April 2006, claims, paragraphs [0011]-[0013], [0044]-[0046], embodiments 1, 5 & US 2006/0154848 A1 & WO 2004/024114 A2, claims, pp. 5, line 13 to pp. 6, line 21, pp. 23, line 10 to pp. 24, line 2, embodiments 1, 5 & EP 1536762 A2	1-7
Y	JP 2014-533105 A (AXIS-SHIELD AS) 11 December 2014, paragraph [0087] & US 2014/0302540 A1, paragraph [0088] & WO 2013/068572 A2 & EP 2751575 A2	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/090458 A1 (HENKEL KGAA) 31 July 2008, claims, embodiments & CN 101230138 A	1-7
A	JP 2004-514755 A (DOW CORNING CORPORATION) 20 May 2004, & US 2005/0038179 A1 & WO 2002/042360 A2 & EP 1447423 A1	1-7
A	JP 2004-124083 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 22 April 2004, & US 2006/0104929 A1 & WO 2004/024117 A1 & EP 1536765 A1	1-7
A	JP 2010-174206 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 August 2010 & WO 2010/087474 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/895(2006.01)i, A61K8/04(2006.01)i, A61K8/25(2006.01)i, A61K8/39(2006.01)i,
A61K8/46(2006.01)i, A61Q1/00(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i,
C09D7/40(2018.01)i, C09D183/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/895, A61K8/04, A61K8/25, A61K8/39, A61K8/46, A61Q1/00, A61Q19/00, C08L83/14, C09D7/40,
C09D183/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-511470 A (高砂香料工業株式会社) 2006.04.06, 特許請求の範囲, [0011]-[0013], [0044]-[0046], 実施例 1, 5 & US 2006/0154848 A1 & WO 2004/024114 A2, 特許請求の範囲, 第 5 頁第 13 行-第 6 頁第 21 行, 第 23 頁第 10 行-第 24 頁第 2 行, 実施例 1, 5 & EP 1536762 A2	1-7
Y	JP 2014-533105 A (アクシスーシールド エーエス) 2014.12.11, [0087] & US 2014/0302540 A1, [0088] & WO 2013/068572 A2 & EP 2751575 A2	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.2018

国際調査報告の発送日

06.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松村 真里

4 D

5 3 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/090458 A1 (HENKEL KGAA) 2008.07.31, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 101230138 A	1-7
A	JP 2004-514755 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2004.05.20, & US 2005/0038179 A1 & WO 2002/042360 A2 & EP 1447423 A1	1-7
A	JP 2004-124083 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2004.04.22, & US 2006/0104929 A1 & WO 2004/024117 A1 & EP 1536765 A1	1-7
A	JP 2010-174206 A (ダイキン工業株式会社) 2010.08.12, & WO 2010/087474 A1	1-7