



(21)申請案號：111134048

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08F290/06 (2006.01)

C08G77/46 (2006.01)

C08L83/12 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/05 日本

2021-163786

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：岡部祥士 OKABE, SHOJI (JP)；大木貴仁 OKI, TAKAHITO (JP)；井口良範
INOKUCHI, YOSHINORI (JP)；竹脇一幸 TAKEWAKI, KAZUYUKI (JP)；青木俊
司 AOKI, SHUNJI (JP)

(74)代理人：洪澄文；洪茂

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 46 頁

(54)名稱

橡膠粒子、複合粒子及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種具有高降解性的含有聚有機矽氧烷結構的橡膠粒子、複合粒子及其製造方法。其中，所述橡膠粒子為由含有來自在一分子中具有至少 2 個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構單元的聚合物所構成，以及，
所述複合粒子為在該橡膠粒子的表面被包覆有聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽。

指定代表圖：

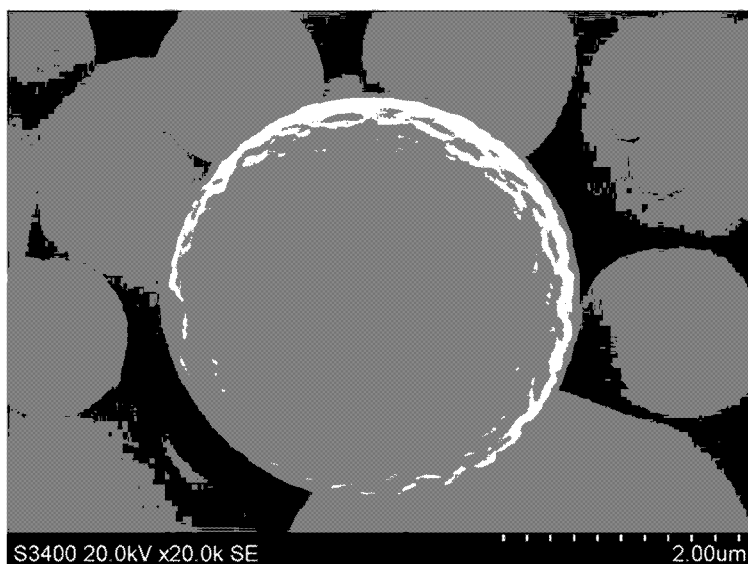


圖 1



【發明摘要】

【中文發明名稱】 橡膠粒子、複合粒子及其製造方法

【中文】

本發明提供一種具有高降解性的含有聚有機矽氧烷結構的橡膠粒子、複合粒子及其製造方法。

其中，所述橡膠粒子為由含有來自在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構單元的聚合物所構成，以及，

所述複合粒子為在該橡膠粒子的表面被包覆有聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 橡膠粒子、複合粒子及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種橡膠粒子、複合粒子及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 具有橡膠彈性的矽橡膠粒子被用作樹脂的應力緩和劑。例如，為了即使對封裝施加由於電氣部件的發熱而導致膨脹的應力也不易破裂，在電子部件、電氣部件的封裝中使用的環氧樹脂等熱固性樹脂中實行配合橡膠粒子的措施。另外，在化妝品中，以賦予柔軟的觸感、平滑度等使用感和伸展性為目的。

【0003】 作為矽橡膠粒子，還公開了矽橡膠粒子被用聚矽酮倍半矽氧烷樹脂包覆的複合粒子(專利文獻1：日本特開平7-196815號公報)和矽橡膠粒子被用二氧化矽等金屬氧化物微粒包覆的複合粒子(專利文獻2：日本特開平4-348143號公報)等。這些複合粒子的特徵在於，其凝聚性低、分散性高。

【0004】 作為對熱塑性樹脂等具有良好分散性的粒子，在專利文獻3：日本特開2001-40214號公報中記載了一種有機交聯橡膠粒子，其藉由氫化矽烷化反應來交聯由具有脂肪族飽和鍵的有機化合物和具有與矽原子鍵合的氫原子的含矽有機化合物組成的液態組合物而得到。

【0005】 另外，在專利文獻4：日本特開平10-182987中記載了一種藉由在乳化體系中共聚合(甲基)丙烯酸酯和在一個末端具有含自由基聚合性官能團的有機基團的二有機聚矽氧烷(矽酮大分子單體)來製備含矽橡膠粒子的方法。該粒子的使用目的在於，對熱塑性樹脂賦予滑動性。

現有技術文獻

專利文獻

【0006】

〔專利文獻1〕：日本特開平7-196815號公報

〔專利文獻2〕：日本特開平4-348143號公報

〔專利文獻3〕：日本特開2001-40214號公報

〔專利文獻4〕：日本特開平10-182987號公報

【發明內容】

發明要解決的問題

【0007】 但是，在被配合在樹脂或化妝品等中的這樣的矽酮粒子被廢棄到環境中的情況下，由於粒徑非常小，回收非常困難，因此可以認為其經過內陸水系直接向海洋流出。由於流出到內陸水系和海洋中的矽粒子在粒子結構內不具有降解結構，所以不會被環境降解，預測會繼續殘留在環境中。

【0008】 此外，海洋中的微塑膠具有吸附環境中的有害物質和病原菌的特性，擔心會對生態系統產生不良影響，因此微型塑膠開始出現受到限制的趨勢。在這樣的背景下，人們正在尋求使用後在環境中降解、作為粒子(固體)不繼續殘留的矽橡膠粒子。為了使矽橡膠粒子在環境中降解，則需要橡膠粒子的交聯結構在環境中被降解(切斷)，但由於矽橡膠粒子在結構上不具有降解性，所以必須在交聯結構中導入含有降解性官能團的結構。

【0009】 專利文獻3中具體示出的是用含有與矽原子鍵合的氫原子的有機聚矽氧烷交聯了兩末端含烯丙基的聚環氧丙烷的粒子，以及用二甲基聚矽氧烷·甲基氫聚矽氧烷交聯了己二烯的粒子，由於這些粒子不含有作為在環境中被降解的因數的降解性官能團，所以缺乏降解性。

第 2 頁，共 38 頁(發明說明書)

P220095400TWF

因此，本發明的目的在於，提供一種具有高降解性的、含有聚有機矽氧烷結構的橡膠粒子、複合粒子及其製造方法。

用於解決問題的方案

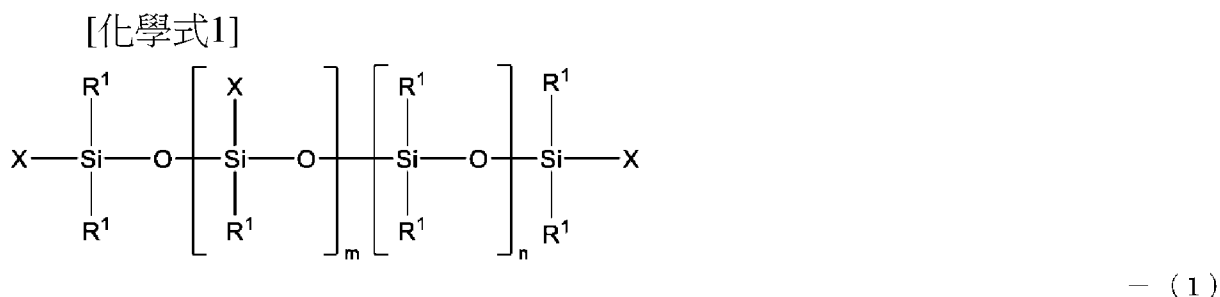
【0010】 本發明人為達到上述目的所精心研究的結果，發現含有特定的聚酯結構和聚有機矽氧烷結構的橡膠粒子和複合粒子能夠解決上述問題，從而完成了本發明。

【0011】 因此，本發明為提供下述橡膠粒子、複合粒子及其製造方法的發明。

<1>.一種橡膠粒子，其由含有來自在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構單元的聚合物所構成。

<2>.如<1>所述的橡膠粒子，其中，

在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)為以下述通式(1)表示的共聚物。



(在式(1)中， R^1 分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基， X 分別獨立地為以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯結構的基團， m 為 $0 \leq m \leq 1000$ 的數， n 為 $0 \leq n \leq 1000$ 的數)

[化學式2]

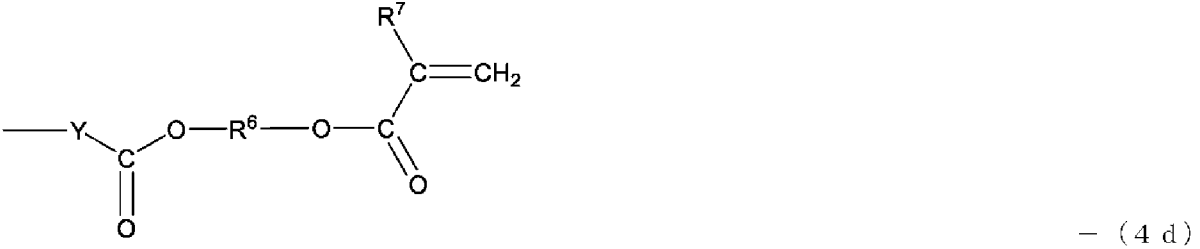


(在式(2)和式(2')中，分別獨立地R²為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，a為1≤a≤30的數，l為1≤l≤10的數，R³為以下述通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)或通式(4d)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團)



(在通式(3)中，R⁴為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，b為1≤b≤30的數，k為1≤k≤10的數，R⁵為以下述通式(5a)或通式(5b)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團)

[化學式4]



(在通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)、通式(4d)、通式(5a)和通式(5b)中， R^6 分別獨立地為任選具有雜原子的碳原子數為1~20的未取代或取代的烴基， R^7 為氫原子或碳原子數為1~3的烴基，Y為任選具有雜原子的碳原子數為1~40的烴基)

<3>.如<1>或<2>所述的橡膠粒子，其中，

矽酮-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行乳化，從而得到O/W型乳液；

(ii)步驟，藉由在自由基聚合引發劑(B)存在下，自由基聚合乳液的油相成分中的(A)成分，並使其固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)；

(iii)步驟，藉由從在步驟(ii)中得到的橡膠粒子的水分散液(C)中乾燥去除為連續相的水，從而得到橡膠粒子。

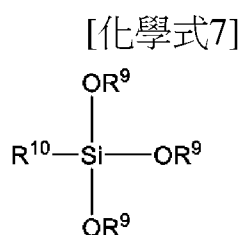
<7>.如<5>所述的製造複合粒子的方法，其具有下述(i)~(v)的步驟，其中，

(i)步驟，藉由於含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行乳化，從而得到O/W型乳液；

(ii)步驟，藉由在自由基聚合引發劑(B)存在下，自由基聚合乳液的油相成分中的(A)成分，並使其固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)；

(iii')步驟，在步驟(ii)中所得到的橡膠粒子的水分散液(C)中添加鹼性物質(E)；

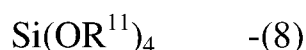
(iv)步驟，在於步驟(iii')中得到的添加了鹼性物質的橡膠粒子水分散液中添加選自以下述通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以下述通式(8)表示的四烷氧基矽烷以及它們的水解物中的一種以上的(F)，且藉由使其發生縮合反應，從而得到用有聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆橡膠粒子的表面的複合粒子的水分散液；



— (7)

(在式(7)中， R^9 分別獨立地為碳原子數為1~6的烷基， R^{10} 為碳原子數為1~20

的未取代或取代的一價烴基)



(在式(8)中， R^{I1} 分別獨立地為碳原子數為1~6的一價烴基)

(v)步驟，藉由從在步驟(iv)中得到的複合粒子的水分散液中乾燥去除為連續相的水，從而得到複合粒子。

發明的效果

【0012】 由於本發明的橡膠粒子和複合粒子在粒子中含有作為降解性官能團的聚酯結構，在水分存在環境下交聯結構被切斷，因此具有降解性。特別是，作為粒子中的聚酯結構，具有微生物識別骨架的聚-ε-己內酯結構的粒子也可以期待橡膠粒子的環境降解性。

因此，本發明的橡膠粒子和複合粒子為具有降解性的粒子，且被期待作為降低環境負荷的材料。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖1為在實施例5中得到了的橡膠粒子的電子顯微鏡照片。

圖2為在實施例6中得到的複合粒子的電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0014】 以下，對本發明詳細地進行說明。

本發明的橡膠粒子為由含有來自在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構單元的聚合物構成的橡膠粒子，且本發明的複合粒子為用聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆該橡膠粒子的表面的粒子。

在本說明書中，有時將“在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)”簡稱為“(A)成分”。

【0015】 [橡膠粒子]

對本發明的橡膠粒子的形狀沒有特別的限定，較佳為球形。在本發明中，所謂“球形”不只是指粒子形狀為真球，還意味著包括長徑比(最長軸的長度/最短軸的長度)的平均值處於通常為1~4、較佳為1~2、更佳為1~1.6、進一步較佳為1~1.4的範圍的變形了的橢圓體。粒子的形狀可以藉由使用例如，光學顯微鏡或電子顯微鏡進行觀察來確認，長徑比為分別測量根據顯微鏡照片任意選出的100個粒子的最長軸和最短軸的長度，作為平均值算出的值。

【0016】 橡膠粒子的體積平均粒徑較佳為0.1~50 μm 、更佳為0.5~40 μm 、進一步較佳為1~20 μm 。如果橡膠粒子的體積平均粒徑小於0.1 μm ，則粒子的流動性低，凝聚性變高，另外，在用聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆時，則難以均勻地包覆。如果橡膠粒子的體積平均粒徑大於50 μm ，則有時平滑度降低，另外，會產生粗糙感。在本發明中，粒徑是用電阻法測量的體積平均粒徑。

【0017】 作為橡膠粒子成分的橡膠較佳為不發黏的橡膠。在藉由日本橡膠協會基準規格(SRIS)中規定的ASKER硬度計C型所測定中，其橡膠硬度較佳為5~90、更佳為20~85、進一步較佳為40~85。如果橡膠硬度小於5，則凝聚性變高，分散性變差。另外，如果橡膠硬度超過90，則具有柔軟觸感降低的擔心。

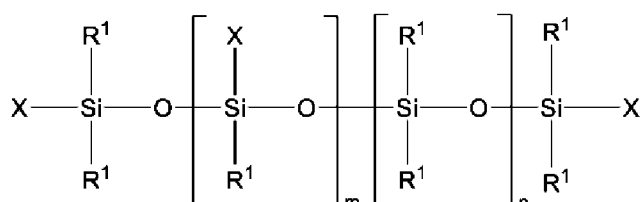
【0018】 本發明的橡膠粒子較佳為在自由基聚合引發劑(B)存在下，使含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的液態組合物進行自由基聚合的粒子。

【0019】 在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的聚酯結構較佳為被考慮到具有高降解性的脂肪族聚酯。作為脂肪族聚酯，可列舉出例如，聚- ϵ -己內酯、聚- β -丙內酯、 γ -丁內酯、聚乳酸酯、聚

羥基丁酸酯、聚乙醇酯、聚己二酸亞乙基酯、聚羥基丁酸酯、聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸丁二醇酯等，從降解性和處理方便程度的觀點考慮，特別較佳為聚-ε-己內酯結構的脂肪族聚酯。

【0020】 在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構較佳為以下述通式(1)表示的結構。在通式(1)中， R^1 分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基。X分別獨立地為以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯結構的基團，m和n分別為 $0 \leq m \leq 1000$ 、 $0 \leq n \leq 1000$ 的數。

[化學式8]



— (1)

【0021】 作為 R^1 ，可列舉出例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、三十烷基等烷基；苯基、甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；環戊基、環己基、環庚基等環烷基；以及這些基團的與碳原子鍵合的一部分或全部的氫原子被用鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)等原子和/或丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、縮水甘油基、羧基等取代基取代了的烴基等。

【0022】 X為以下述式(2)、式(2')或式(3)表示的含有聚酯結構的基團。

【0023】 [化學式9]



在式(2)和式(2')中，分別地、 R^2 為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，具體而言，其為在製造後述的(A)成分時的作為起始物質的含有活性氫的改性矽酮的殘基。作為以 R^2 表示的碳原子數為1~10的脂肪族基團，較佳為碳原子數1~10的脂肪族烴基、更佳為以 $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$ (x 為1~10的整數)表示的伸烷基。在這些脂肪族基團具有雜原子的情況下，可列舉出所述脂肪族烴基中的一部分碳原子被用氧原子和氮原子等的至少一種雜原子取代的基團。

在式(2)和式(2')中，分別地， R^3 為以下述式(4a)、式(4b)、式(4c)或式(4d)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團。

另外，在式(2)和式(2')中， a 分別為 $1 \leq a \leq 30$ 、較佳為 $2 \leq a \leq 10$ 。在式(2)和式(2')中，分別地， l 為 $1 \leq l \leq 10$ 、較佳為 $1 \leq l \leq 6$ 。

【0024】 [化學式10]

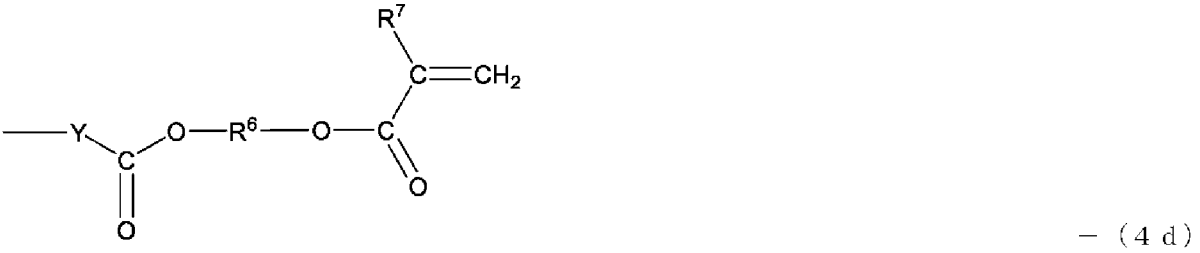


在式(3)中， R^4 為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，具體而言，其為在製造後述的(A)成分時的作為起始物質的含有活性氫的改性矽酮的殘基。作為以 R^4 表示的碳原子數1~10的脂肪族基團，較佳為碳原子數1~10的脂肪族烴基、更佳為以 $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$ (x 為1~10的整數)表示的伸烷基，在作為這些脂肪族基團具有雜原子的情況下，可列舉出所述脂肪族烴基中的一部分碳原子被用氧原子和氮原子等的至少一種雜原子取代的基團。

式(3)中， R^5 為以下述式(5a)或式(5b)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團。

另外，在式(3)中， b 為 $1 \leq b \leq 30$ 、較佳為 $2 \leq b \leq 10$ 。在式(3)中， k 為 $1 \leq k \leq 10$ 、較佳 $1 \leq k \leq 6$ 。

【0025】 [化學式11]



在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中的R⁶，分別獨立地為任選具有雜原子的碳原子數為1~20的未取代或取代的烴基，具體而言，其為由下述聚合性單體所衍生的殘基。作為聚合性單體，可列舉出下述的含有烴基的(甲基)丙烯酸酯、含有異氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯等。

【0026】 作為含有羥基的(甲基)丙烯酸酯，可列舉出例如，羥乙基(甲基)丙烯酸酯、羥丙基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸的碳原子數為2~8的羥基烷基酯；羧基乙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸和(甲基)丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸等羧基(甲基)丙烯酸酯等。

作為含有異氰酸酯基的單體，可列舉出例如，異氰酸酯乙酯(甲基)丙烯酸酯、異氰酸酯丙酯(甲基)丙烯酸酯、異氰酸酯丁酯(甲基)丙烯酸酯和異氰酸酯己酯(甲基)丙烯酸酯等。

作為以 R^6 表示的碳原子數為1~20的烴基，較佳為碳原子數1~8的脂肪族烴基，更佳為以 $-(CH_2)_y$ (y 為1~8的整數)表示的伸烷基，作為在這些脂肪族基團具有雜原子的情況下，可列舉出所述烴基的一部分碳原子被用氧原子和氮原子等的至少一種雜原子所取代的基團。

【0027】 在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中， R^7 為氫原子或碳原子數為1~3的烴基，作為碳原子數為1~3的烴基，可列舉出甲基、乙基和丙基等，作為 R^7 較佳為氫原子或甲基。

【0028】 在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中， Y 為任選具有雜原子的碳原子數為1~40的烴基。該脂肪族基團較佳為碳原子數為1~30的脂肪族烴基，具體而言為由下述二羧酸所衍生的殘基。

作為二羧酸，可列舉出例如，草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸、甲基琥珀酸、二甲基丙二酸、3-甲基戊二酸、乙基琥珀酸、異丙基丙二酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環戊烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二乙酸、1,3-環己烷二乙酸、1,2-環己烷二乙酸、1,1-環己烷二乙酸、二聚酸、馬來酸、富馬酸等脂肪族二羧酸；鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、

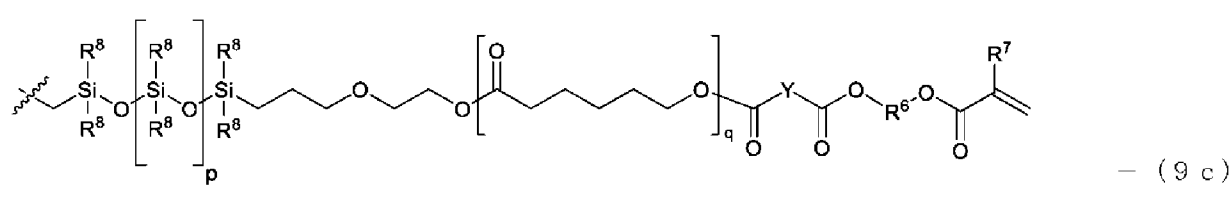
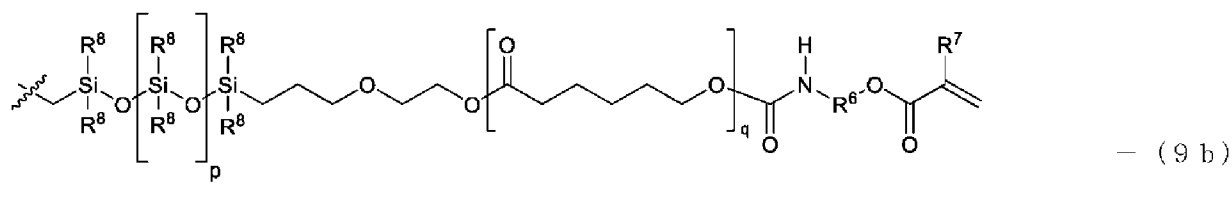
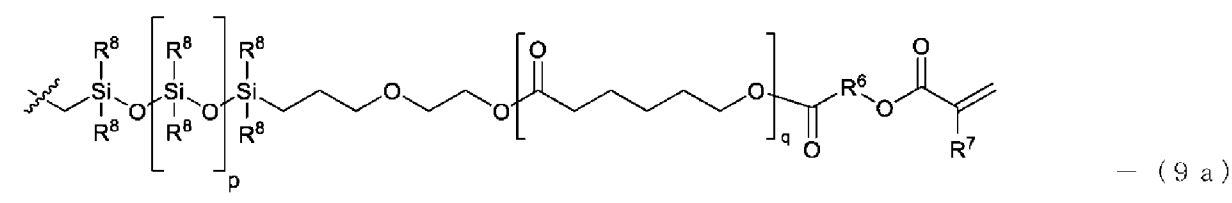
間苯二甲酸、苯基丙二酸、高鄰苯二甲酸、苯基琥珀酸、 β -苯基戊二酸、 α -苯基己二酸、 β -苯基己二酸、聯苯-2, 2'-二羧酸、聯苯-4, 4'-二羧酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸。

【0029】 [(A)成分的製造方法]

作為(A)成分的製造方法，可列舉出例如，借助酯鍵、醚鍵、氨基甲酸酯鍵、脲鍵或醯胺鍵等，將具有可自由基聚合的不飽和基團的聚合性單體導入到將甲醇改性矽酮、羧基改性矽酮和氨基改性矽酮等含有活性氫的改性矽酮作為起始物質，且藉由使環狀- ϵ -己內酯開環聚合而得到的聚- ϵ -己內酯改性矽酮中的方法。作為具有可自由基聚合的不飽和基團的聚合性單體，較佳為在容易獲得的程度、成本、反應時的穩定性和反應率等方面皆為優秀的(甲基)丙烯酸の羥烷基酯。作為在該製造方法中的反應條件，可列舉出例如下述的製造方法，但不限於該製造方法。例如將4當量的 ϵ -己內酯添加到1當量的含有甲醇改性矽酮等的活性氫的改性矽酮中，且藉由在公知的開環聚合催化劑下，並在110℃下反應2小時，從而得到聚- ϵ -己內酯改性矽酮。在得到了的1莫耳聚- ϵ -己內酯改性矽酮的羧基中，混合1.0~1.25莫耳的(甲基)丙烯酸の碳原子數2~8の羥基烷基酯の羥基、0.1~5.0莫耳的酯化催化劑，在5~150℃下攪拌10~30分鐘(溫度為根據使用的催化劑而進行選擇)。在其中再任意添加1.0~1.25莫耳的脫水縮合劑，在15~150℃下反應5~30小時。在反應後，藉由利用對反應生成物進行的過濾步驟、水洗步驟、和/或吸附步驟，去除副產物，並進行蒸餾去除，從而能夠得到(A)成分。

【0030】 在將甲醇改性矽酮作為起始物質的情況下，作為(A)成分，可列舉出例如，在下述式(9a)~式(9c)(由於為對稱結構，僅記載了單個末端)中所表示的成分。

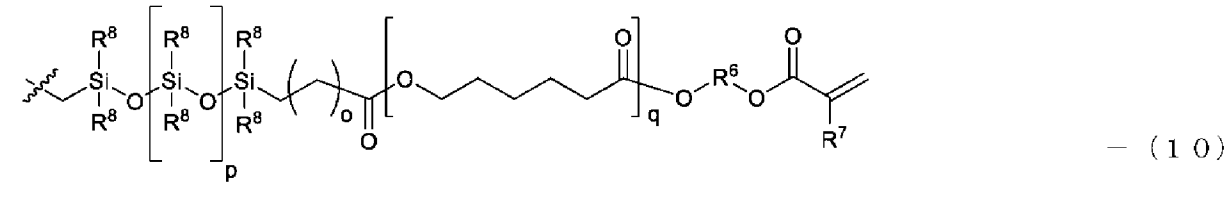
[化學式12]



【0031】 在式(9a)~式(9c)中， R^8 分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基。作為碳原子數為1~30的一價烴基，具體而言，可例舉出與 R^1 相同的烴基，較佳為甲基。 Y 為任選具有雜原子的碳原子數為1~40的烴基，具體而言，可例示出與上述式(4d)中烴基相同的烴基。 p 和 q 分別為 $0 \leq p \leq 1000$ ， $1 \leq q \leq 30$ 、較佳為 $1 \leq p \leq 500$ ， $2 \leq q \leq 10$ 。

【0032】 在將羧基改性矽酮作為起始物質的情況下，作為(A)成分，可列舉出例如，在下述式(10)(由於為對稱結構，僅記載了單個末端)中所表示的成分。

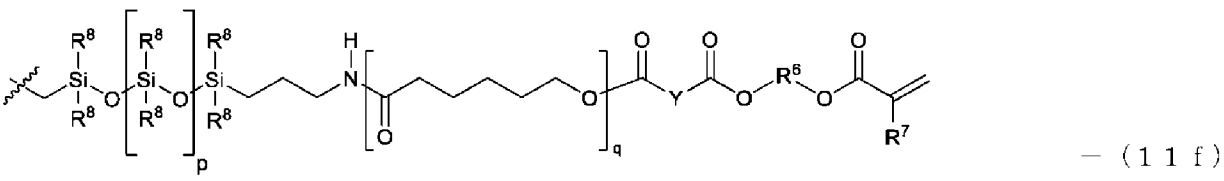
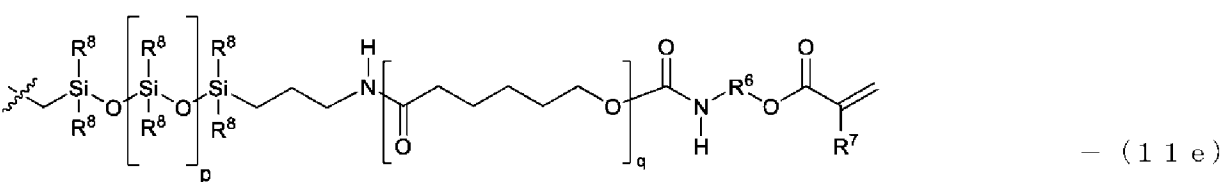
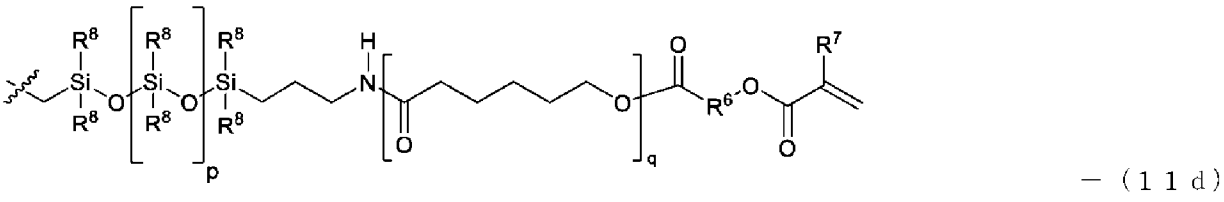
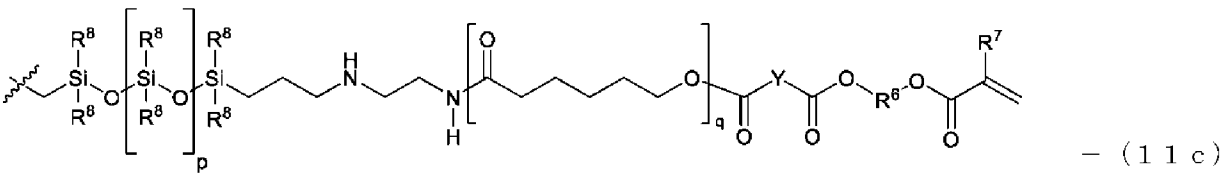
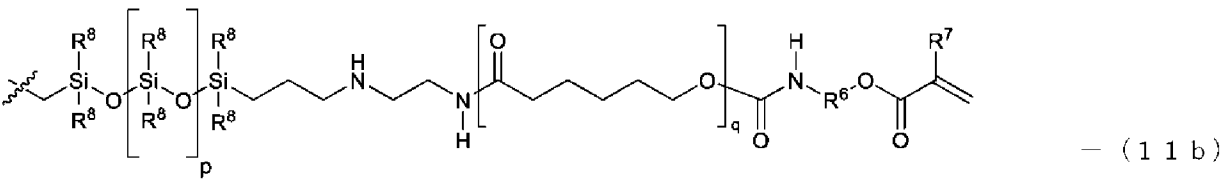
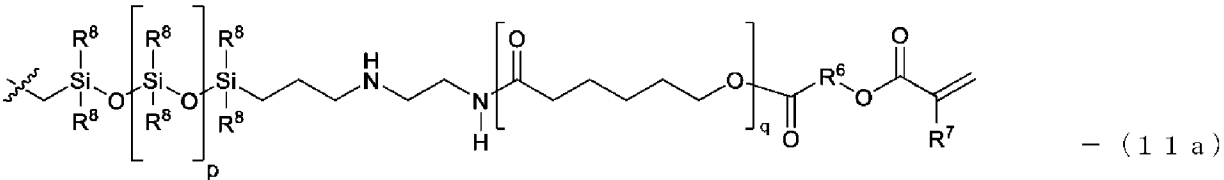
[化學式13]



【0033】 在式(10)中， R^8 分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基。作為碳原子數為1~30的一價烴基，具體而言，可例舉出與 R^1 相同的烴基，較佳為甲基。 o 、 p 和 q 分別為 $0 \leq o \leq 10$ 、 $0 \leq p \leq 1000$ 和 $1 \leq q \leq 30$ ；較佳分別為 $1 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq p \leq 500$ 和 $2 \leq q \leq 10$ 。

【0034】 在將氨基改性矽酮作為起始物質的情況下，作為(A)成分，可列舉出例如，在下述式(11a)~式(11f)(由於為對稱結構，僅記載了單個末端)中所表示的成分。

[化學式14]

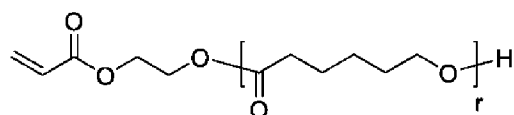


【0035】 在式(11a)~(11f)中，R⁸分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基。作為碳原子數為1~30的一價烴基，具體而言，可列舉出與R¹相同的烴基、較佳為甲基。Y為可以具有雜原子的碳原子數為1~40的烴基，具體

而言，可列舉出與上述式(4d)中相同的烴基。 p 和 q 分別為 $0 \leq p \leq 1000$ ， $1 \leq q \leq 30$ 、較佳分別為 $1 \leq p \leq 500$ ， $2 \leq q \leq 10$ 。

【0036】 另外，作為其它的(A)成分的製造方法，也可列舉出以下述式(12)所表示的聚- ϵ -己內酯改性(甲基)丙烯酸酯與上述羧基改性矽酮進行酯化反應的方法。作為聚- ϵ -己內酯改性(甲基)丙烯酸酯的市售品，可列舉出例如，PCL FA2D、PCL FA4DT、PCL FA10L、PCL FM2D、PCL FM4(均為Daicel Corporation製造)等。

[化學式15]



— (12)

(r 為 $1 \leq r \leq 10$ 的數。)

【0037】 作為使用該聚- ϵ -己內酯改性(甲基)丙烯酸酯進行製造(A)成分的方法，可列舉出例如下述的製造方法，但不限於該製造方法。將1.0~1.25莫耳聚- ϵ -己內酯改性(甲基)丙烯酸酯(所述式(12))中的烴基和0.1~5.0莫耳酯化催化劑混合到1莫耳羧基改性矽酮成分中的羧基中，在5~150℃下攪拌10~30分鐘(溫度為根據使用的催化劑進行選擇)。在其中任意添加1.0~1.25莫耳的脫水縮合劑，在15~150℃下使其反應5~30小時。在反應後，藉由利用對反應生成物進行的過濾步驟、水洗步驟、和/或吸附步驟，去除副產物，並進行蒸餾去除，從而能夠得到(A)成分。

【0038】 在進行所述酯化反應時，沒有特別的限定，可使用任意的酯化催化劑。作為酯化催化劑，可列舉出鈦、鋯、錫、鋁和鋅的醇化物，羧酸化物、或螯合物以及三氟化硼和三氟化硼醚合物等路易斯酸催化劑；鹽酸、硫酸、溴化氫、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、對甲苯磺酸等酸催化劑；五甲基二乙烯三胺(pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA)、三甲基三氮雜環壬烷(trimethyl

triazacyclononane, TMTACN)、三乙胺(trimethylamine, TEA)、4-(N,N-二甲基氨基)吡啶(dimethylaminopyridine, DMAP)、1,4-二氮雜雙環(2,2,2)辛烷(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, DABCO)、四甲基乙二胺(tetramethylethylenediamine, TMEDA)等胺系催化劑,其中,從藉由酯化反應得到的生成物的穩定性和經濟的觀點考慮,較佳為胺系催化劑。

【0039】 為了提高反應效率,在使用胺類催化劑的情況下,也可以加入脫水縮合劑。脫水縮合劑可以使用公知的脫水縮合劑,可列舉出例如,1,1'-羰基二咪唑(carbonyldiimidazole, CDI)、N,N'-二環己基碳二亞胺(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC)、N,N'-二異丙基碳二亞胺(N,N'-diisopropylcarbodiimide, DIC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亞胺(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide, EDC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亞胺鹽酸鹽(EDC·HCl)和1-[雙(二甲基氨基)亞甲基]-1H-1,2,3-三唑[4,5-b]吡啶鹽3-氧化二氧六氟磷酸鹽(HATU)(1-[Bis(dimethylamino)methylene]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridinium 3-Oxide Hexafluorophosphate)等,但也不限於此。

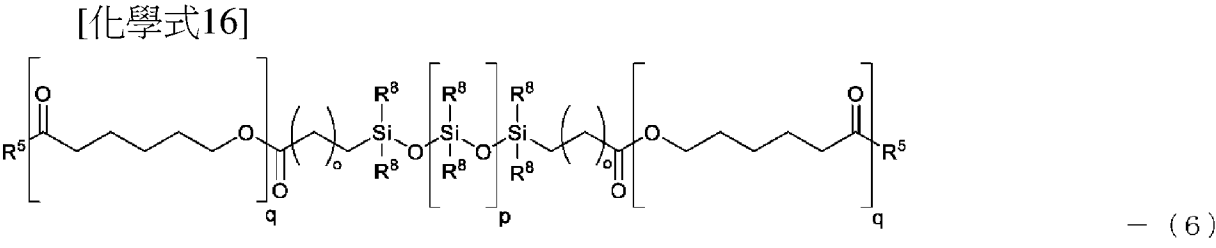
【0040】 作為利用過濾步驟、水洗步驟和/或吸附步驟,對反應生成物去除副產物、並對溶劑進行蒸餾去除的方法,可以按照常規方法,為了調製反應生成物的黏度,也可以在過濾步驟使用疏水性有機溶劑。作為疏水性有機溶劑沒有特別的限定,但從溶解性等方面考慮,較佳為甲苯、己烷、乙酸乙酯。

吸附步驟為用於對在水洗步驟中不能完全去除的鹽基的鹽酸鹽進行吸附、脫水、脫色、除臭的步驟。可使用的吸附劑可為公知的吸附劑,也可以將多種吸附劑組合使用。作為吸附劑,較佳為硫酸鎂、硫酸鈉等乾燥劑,活性炭和KYOWAAD系列(日本協和化學工業株式會社製造)。

【0041】 成分較佳為液態,更佳為用凝膠滲透色譜(GPC)測定的重均分子

量較佳為200~10000、更佳為300~5000。如果分子量小於200，則有降解性變差的擔心，如果分子量大於10000，則有時橡膠粒子的製備會變得困難。

從是否易於製造的觀點考慮，在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)，較佳為以通式(6)表示的成分。



在式(6)中，R⁵相互獨立地為以所述式(5a)或(5b)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團。R⁸分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基。作為碳原子數為1~30的一價烴基，具體而言，可列舉出與R¹相同的基團，較佳為甲基。o、p和q分別為0≤o≤10、0≤p≤1000、1≤q≤30，較佳為1≤o≤10、1≤p≤500、2≤q≤10。

【0042】 [橡膠粒子的製造方法]

本發明的橡膠粒子可藉由例如，具有以下步驟(i)~(iii)的方法進行製造。

(i)

藉由於含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行攪拌，從而製備O/W型乳液。

(ii)

在O/W型乳液的油相成分中，且在自由基聚合引發劑(B)存在下藉由自由基聚合而使(A)成分固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)。

(iii)

藉由乾燥去除在步驟(ii)中得到的橡膠粒子的水分散液(C)的為連續相的

水，從而得到橡膠粒子。

【0043】 首先，對在步驟(i)~(iii)中使用的各成分進行說明。

在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)

作為在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)，具體而言，可以使用與上述共聚物相同的共聚物。

【0044】 · 表面活性劑

對在步驟(i)中使用的表面活性劑沒有特別的限定，其為非離子性表面活性劑、陰離子性表面活性劑、陽離子性表面活性劑或兩性離子表面活性劑。它們可以單獨使用1種、或也可以將2種以上適當地組合而進行使用。

【0045】 作為在此使用的非離子性表面活性劑，可列舉出例如，聚氧乙烷烷基醚、聚氧乙烷聚氧丙烷烷基醚、聚氧乙烷烷基苯基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烷山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烷甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烷蓖麻油、聚氧乙烷氫化蓖麻油、聚氧乙烷氫化蓖麻油脂肪酸酯、聚氧乙烷烷基胺、聚氧乙烷脂肪酸鹽胺、聚氧乙烷改性有機聚矽氧烷和聚氧乙烷聚氧丙烷改性有機聚矽氧烷等。

【0046】 作為陰離子性表面活性劑，可列舉出例如，十二烷基硫酸鈉等烷基硫酸鹽、聚氧乙烷烷基醚硫酸酯鹽、聚氧乙烷烷基苯基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽、聚氧乙烷烷基苯基醚磺酸鹽、烷基二苯基醚二磺酸鹽、鏈烷磺酸鹽、N-鹽基牛磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、單烷基磺基琥珀酸鹽、聚氧乙烷烷基醚磺基琥珀酸鹽、脂肪酸鹽、聚氧乙烷烷基醚羧酸鹽、N-鹽基氨基酸鹽、單烷基磷酸酯鹽、二烷基磷酸酯鹽和聚氧乙烷烷基醚磷酸酯鹽等。

【0047】 作為陽離子性表面活性劑，可列舉出例如，烷基三甲基銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、聚氧乙烷烷基二甲基銨鹽、二聚氧乙烷烷基甲基銨鹽、三聚

氧乙烷烷基銨鹽、烷基苄基二甲基銨鹽、烷基吡啶鹽、單烷基銨鹽、單烷基鹽銨鹽等。

【0048】 作為兩性離子表面活性劑，可列舉出烷基二甲基氧化胺、烷基二甲基羧基甜菜鹼、烷基鹽胺丙基二甲基羧基甜菜鹼、烷基羥基磺基甜菜鹼、烷基羧基甲基羥乙基咪唑啉甜菜鹼等。

【0049】 從使用少量即可乳化上述油相成分、且能夠形成微細的粒子的觀點考慮，作為表面活性劑，較佳為非離子性表面活性劑。

【0050】 相對於乳液100質量份，表面活性劑的添加量較佳為0.01~20質量份、更佳為0.05~10質量份。如果表面活性劑的添加量不足0.01質量份，則會產生不能乳化和不能形成微細粒子的問題。表面活性劑的添加量即使大於20質量份，也不能將粒徑變小，也不能提高橡膠粒子的分散性。另外，如果表面活性劑的添加量大於20質量份，則在後述的複合粒子製造步驟中難以將聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆在橡膠粒子上。

【0051】 另外，相對於乳液100質量份，在該乳液中的在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的含量較佳為1~80質量份、更佳為10~60質量份。如果矽酮-聚酯共聚物(A)的含量少於1質量份，則不利於發揮有效性，如果矽酮-聚酯共聚物(A)的含量多於80質量份，則難以得到橡膠粒子的水分散液。

【0052】 · 自由基聚合引發劑(B)

作為在進行自由基聚合(A)成分時的(B)成分的自由基聚合引發劑，可以使用通常的自由基聚合引發劑，根據聚合方法，可以使用熱聚合引發劑、光聚合引發劑或氧化還原聚合引發劑等。但是，藉由光聚合方法，由紫外線照射等會產生一定量的熱，另外，由於進行為放熱反應的聚合反應，因而會產生某種程度的熱，所以，即使在使用光聚合方法的情況下，也可以額外使用熱聚合引發劑。

【0053】 作為熱聚合引發劑，可列舉出，2，2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈)、2，2'-偶氮雙-(2，4-二甲基戊腈)、2，2'-偶氮雙異丁腈、三級丁基過氧化-2-乙基己酸酯、2，2-偶氮雙-(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2，2-偶氮雙-(N，N-二亞甲基)異丁基脒基二氫氯化物、2-(氨基甲醯基偶氮)異丁腈、2，2-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物、4，4-偶氮二-(4-氰基戊酸)等偶氮系；過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；過氧化氫、三級丁基過氧化物、甲基乙基酮過氧化物等過氧化物和高氯酸鉀、高氯酸鈉等高氯酸鹽等。

【0054】 作為光聚合引發劑，作為例子可列舉出二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基焦油、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基)-2-丙基酮、1-羥基環己基苯基酮等苯乙酮衍生物；苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻異丁基醚等苯偶姻烷基醚類；鄰苯偶姻苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯偶姻-4'-甲基-二苯基硫化物、(4-苯偶姻苄基)三甲基銨氯化物等二苯甲酮衍生物；噻噸酮(Thioxanthone)類化合物；雙(2，4，6-三甲基苯偶姻)-苯基氧化膦、二苯基(2，4，6-三甲基苯偶姻)-氧化膦等醯基氧化膦衍生物；2-羥甲基丙腈、2，2'-{偶氮雙(2-甲基-N-[1，1'-雙(羥甲基)-2-羥乙基)丙醯胺]}等偶氮系化合物等。

【0055】 作為氧化還原聚合引發劑，可例示出例如，將如亞硫酸鹽、L-抗壞血酸和亞鐵鹽那樣的還原性化合物併用在上述過硫酸鹽或過氧化物中，並將兩者組合而成了的體系。另外，也可以併用熱聚合引發劑和光聚合引發劑。

作為(A)成分的聚合方法，出於後述的乳液穩定性的理由，較佳為熱聚合法或光聚合法。

【0056】 相對於(A)成分的總量，作為(B)成分的配合量較佳為0.1~10質量%、更佳為0.5~5質量%。

【0057】 步驟(i)

在步驟(i)中，藉由以所述配合，在含有(A)成分的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分，並進行攪拌，從而製備O/W型乳液。

表面活性劑可以以預先溶解在水中的溶液的形式添加到油相成分中，也可以將水和表面活性劑分別添加到油相成分中。

另外，在本步驟(i)中，(B)成分的自由基聚合引發劑也可以配合到油相成分中，另外，也可以添加到在後述的步驟(ii)之前在本步驟(i)中得到的O/W型乳液中。

在進行乳化時，可以使用公知的乳化分散機。作為一般的乳化分散機，可列舉出均相混合機等高速旋轉剪切型攪拌機、均化器等高速離心放射型攪拌機、均化器等高壓噴射式乳化分散機、膠體磨機、超聲波乳化機等。

【0058】 步驟(ii)

在步驟(ii)，藉由在步驟(i)中獲得的O/W型乳液中，且在自由基聚合引發劑(B)存在下對(A)成分進行自由基聚合，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)。

在步驟(i)中不將(B)成分配合到乳液中的情況下，在實施本步驟(ii)之前，將上述量的(B)成分配合到乳液中。

這樣製備了的乳液的油相成分中的(A)成分，藉由由所述聚合法使之固化，可以得到橡膠粒子的分散液。例如，上述矽酮-聚酯共聚物的聚合可以藉由在30~70℃的溫度下聚合2~24小時的氧化還原聚合、且在30~80℃的溫度下聚合10~24小時的熱聚合或光(UV)聚合來進行。在光聚合法的情況下，也可以使用在UV照射時使用的光源和波長範圍為本行業所熟知的公知的光聚合法。藉由該方法，可以得到體積平均粒徑為0.1~50μm的橡膠粒子的水分散液(C)。

【0059】 步驟(iii)

在步驟(iii)中，藉由從得到了的橡膠粒子的水分散液(C)中乾燥去除為連續相的水，能夠得到橡膠粒子。從橡膠粒子的水分散液(C)中乾燥去除水的方法，例

如可以藉由在常壓下或減壓下加熱來進行，具體而言，可列舉出將分散液在加熱下靜置而除去水分的方法、一邊在加熱下一邊使分散液攪拌流動而去除水分的方法、以噴霧乾燥器的方式將分散液噴霧、分散在熱風氣流中的方法和利用流動熱介質的方法等。需要說明的是，作為該操作的前處理，既可以用加熱脫水、過濾分離、傾析等方法濃縮分散液，也可以根據需要用水或醇清洗分散液。

【0060】 [複合粒子]

對包覆在複合粒子的表面上的聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽的形狀沒有特別的限定，但在後述的製造方法的情況下，其為粒狀。其粒徑較佳為小尺寸，具體說來，為500nm以下。有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽可包覆橡膠粒子表面的一部分或全部，但較佳為遍佈橡膠粒子表面整體，大致無間隙地進行包覆。需要說明的是，藉由用電子顯微鏡觀察粒子表面，可以確認包覆的狀態、形狀及粒徑。

【0061】 [複合粒子的製造方法]

本發明的複合粒子例如，可以藉由具有以下步驟(i)~(V)的方法來製造。

(i)

藉由於含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行乳化，從而製備O/W型乳液。

(ii)

藉由在自由基聚合引發劑(B)存在下，使該O/W型乳液的油相成分中的 (A) 成分固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)。

(iii')

在步驟(ii)中所得到的橡膠粒子的水分散液(C)中添加鹼性物質(E)。

(iv)

在添加了於步驟(iii')中得到的了鹼性物質的橡膠粒子水分散液中添加選自以下述通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以下述通式(8)表示的四烷氧基矽烷以及它們的水解物中的一種以上的(F)在，並使其發生縮合反應，從而得到了用有聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆橡膠粒子的表面的複合粒子的水分散液。

(V)

藉由從在步驟(iv)中得到了的複合粒子的水分散液中乾燥去除為連續相的水，從而得到複合粒子。

【0062】 複合粒子的製造方法的步驟(i)和步驟(ii)與所述橡膠粒子的製造方法的步驟(i)和(ii)相同。另外，在步驟(iii')中，也可以添加為任意成分的(D)水，在步驟(iv)中，還可以配合選自陽離子性表面活性劑和陽離子性水溶性高分子化合物中的1種以上。

【0063】 首先，對在步驟(i)~(V)中使用的各成分進行說明。

· (D)水

對可以在步驟(iii')中添加的水沒有特別的限定，可使用純淨水等，且包含在上述步驟(ii)中得到了的橡膠粒子的水分散液中的水和根據需要所添加了的水。(D)成分的水的量較佳為以使在步驟(iii')中得到的橡膠粒子的水分散液中的橡膠粒子濃度成為1質量%~60質量%的方式進行配合。

【0064】 · (E)鹼性物質

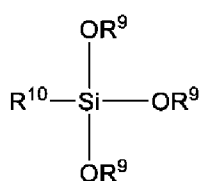
在步驟(iii')中所添加的鹼性物質，只要是作為後述的(F)成分的水解縮合反應的催化劑而發揮作用的物質即可，可以為任意的鹼性物質，具體說來，可以使用例如，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋰等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鈣、氫氧化鋇等鹼土類金屬氫氧化物；碳酸鉀、碳酸鈉等鹼金屬碳酸鹽；氨、一甲胺、二甲胺等胺類；四甲基氫氧化銨等氫氧化季銨等；更佳為水溶性、催化活性優異、藉由揮發容易去除的氨，其也可以使用一般市售的氨水溶液。

【0065】 (E)成分的添加量較佳為在步驟(iii')中得到的水分散液在25°C下的pH為9.0~13.0範圍的量、更佳為10.0~12.5範圍的量。如果所述pH低於10.0，則後述的(F)成分的水解縮合反應不能充分進行；如果所述pH高於13.0，則後述的(F)成分的水解速度加快，有時會在橡膠粒子表面以外的部分發生水解縮合反應，導致包覆性變低。

【0066】 (F)選自以通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以通式(8)表示的四烷氧基矽烷及其水解物中的一種以上

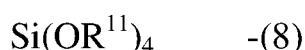
在步驟(iv)中添加的(F)成分為選自以通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以通式(8)表示的四烷氧基矽烷及其水解物中的一種以上。

[化學式16]



- (7)

在式(7)中， R^9 分別獨立地為碳原子數為1~6的烷基， R^{10} 為碳原子數為1~20的未取代或取代的一價烴基。



在式(8)中， R^{11} 分別獨立地為碳原子數為1~6的一價烴基。

藉由在橡膠粒子中加入選自以通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以通式(8)表示的四烷氧基矽烷及其水解物中的一種或多種，從而形成包覆橡膠粒子的聚矽酮倍半矽氧烷和/或二氧化矽。

【0067】 在式(7)中， R^9 為碳原子數為1~6的烷基，可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基等。在式(7)中， R^{10} 為碳原子數為1~20的未取代或取代的一價烴基。作為碳原子數為1~20的未取代或取代的一價烴基，可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基等烷基；苯基、甲苯基等芳基；乙烯基、烯丙基等烯基；如 β -苯基乙基、 β -

苯基丙基那樣的芳烷基；氯甲基、3,3,3-三氟丙基等一價鹵代烴基；以及用環氧基、氨基、巰基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基等取代了這些一價烴基的基團。

【0068】 在式(8)中， R^{11} 為碳原子數為1~6的一價烴基，具體而言，可例示出與 R^9 相同的一價烴基。

【0069】 用於包覆的有機三烷氧基矽烷和四烷氧基矽烷，具體而言，可列舉出甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基三甲氧基矽烷、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

【0070】 相對於(C)成分中的橡膠粒子100質量份，(F)成分的添加量較佳為0.5~200質量份、更佳為1~50質量份。

【0071】 (G)選自陽離子性表面活性劑和陽離子性水溶性高分子化合物中的一種以上

在步驟(iv)中，在配合上述(F)成分的同時，也可以配合作為(G)成分的選自陽離子性表面活性劑和陽離子性水溶性高分子化合物中的1種以上。

(G)成分具有促進水解了的(F)成分的縮合反應，使其生成聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽的作用。另外，還具有使生成了的聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽吸附在橡膠粒子表面上的作用。

【0072】 作為陽離子性表面活性劑，可列舉出烷基三甲基銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、聚氧乙烯烷基二甲基銨鹽、二聚氧乙烯烷基甲基銨鹽、三聚氧乙烯

烷基銨鹽、烷基苄基二甲基銨鹽、烷基吡啶鹽、單烷基胺鹽、單烷基醯胺鹽等。其中，較佳為烷基三甲基銨鹽、更佳為十二烷基三甲基銨鹽和十六烷基三甲基銨鹽。

【0073】 作為陽離子性水溶性高分子化合物，可列舉出例如，二甲基二烯丙基氯化銨的聚合物、乙烯基咪唑啉的聚合物、甲基乙烯基咪唑啉的聚合物、丙烯酸乙基三甲基氯化銨的聚合物、甲基丙烯酸乙基三甲基氯化銨的聚合物、丙烯醯胺丙基三甲基氯化銨的聚合物、甲基丙烯醯胺丙基三甲基氯化銨的聚合物、表氯醇/二甲胺聚合物、乙烯亞胺的聚合物、乙烯亞胺聚合物的季化物、烯丙胺鹽酸鹽的聚合物、聚賴氨酸、陽離子澱粉、陽離子化纖維素、殼聚糖、以及在它們中共聚具有非離子性基團或陰離子性基團的單體等的這些的衍生物等。其中，較佳為二甲基二烯丙基氯化銨的聚合物。

【0074】 相對於在步驟(iii')中得到的水分散液中的水100質量份，(G)成分的添加量較佳為0.001~2質量份、更佳為0.005~1質量份的範圍。如果(G)成分的添加量大於2質量份，則有產生未被包覆到橡膠粒子表面的聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽的擔心。

【0075】 步驟(iii')

在步驟(iii')中，在步驟(ii)中得到的橡膠粒子的水分散液(C)中添加上述量的鹼性物質(E)。對(E)成分的添加方法沒有特別的限制，只要將(E)成分均勻溶解在於步驟(ii)中得到了的橡膠粒子的水分散液(C)中即可。

【0076】 步驟(iv)

在步驟(iv)中，藉由在步驟(iii')中得到了的添加了鹼性物質的橡膠粒子水分散液中添加上述選自(F)有機三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷及其水解物中的一種以上，且水解、縮合有機三烷氧基矽烷和/或四烷氧基矽烷，從而用聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆了橡膠粒子的表面。具體而言，在已將選自(E)鹼性物

質、(G)陽離子性表面活性劑及陽離子性水溶性高分子化合物中的一種以上(任意)溶解在(C)橡膠粒子水分散液、(D)水(任意)中的水溶液中，添加選自(F)有機三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷及其水解物中的1種以上，並使其水解、縮合。該縮合物，即聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆橡膠粒子的表面，從而被形成為複合粒子。

【0077】 (F)成分的有機三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷及其水解物的添加，較佳為在使用具有螺旋槳葉片、平板葉片等通常的攪拌機攪拌下進行。有機三烷氧基矽烷、四烷氧基矽烷及其水解物較佳為以費時方式進行添加，滴加時間較佳為1分鐘~6小時、更佳為10分鐘~3小時。

【0078】 滴加中的體系內溫度較佳為0~60℃、更佳為0~40℃的範圍。如果為該範圍的溫度，則能夠將聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆在橡膠粒子表面上。

【0079】 步驟(v)

在步驟(iv)的水解、縮合反應結束後，藉由從得到的本發明的複合粒子的水分散液中乾燥去除為連續相的水，能夠得到複合粒子。水的去除，例如可以藉由在常壓下或減壓下加熱反應後的水分散液來進行，具體而言，可列舉出將分散液在加熱下靜置而除去水分的方法、一邊在加熱下一邊使分散液攪拌流動而去除水分的方法、以噴霧乾燥器的方式將分散液噴霧、分散在熱風氣流中的方法和利用流動熱介質的方法等。需要說明的是，作為該操作的前處理，既可以用加熱脫水、過濾分離、離心分離、傾析等方法濃縮分散液，也可以根據需要用水或醇清洗分散液。

【0080】 在藉由從反應後的水分散液中乾燥去除水而得到的生成物發生凝聚的情況下，可藉由用氣流粉碎機、球磨機、錘磨機等粉碎機進行碎解，從而能夠得到用聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆橡膠粒子表面的複合粒子。

實施例

【0081】 以下，示出實施例和比較例，對本發明更詳細地進行說明，但本發明不限於下述實施例。另外，在例中，運動黏度為在25℃下所測定的值，表示濃度及含有率的“%”表示為“質量%”。橡膠固化物的針入度為依照日本橡膠協會基準規格(SRIS)的規格所測定的值。(A)成分的分子量為將藉由GPC在下述條件下測定了的聚苯乙烯作為標準物質的重均分子量。

〔測定條件〕

展開溶劑：四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)

流量：0.60mL/min

檢測器：差示折射率檢測器(RI)

柱：

TSK Guardcolumn SuperH-H

TSKgel SuperHM-N

TSKgel SuperH 2500

(均為TOSOH CORPORATION製造)

柱溫：40℃

試樣注入量：50μL(濃度為0.5質量%的THF溶液)

[實施例1]

【0082】 [聚-ε-己內酯丙烯酸酯改性矽酮的合成1]

將300g羧基改性矽酮(分子量1200，羧基當量：0.187mol/100g)、202.75g聚-ε-己內酯單丙烯酸酯(商品名：PCL FA2D，Daicel Corporation製造，分子量344，經值：0.291mol/100g)、200g脫水甲苯和6.85g4-二甲基氨基吡啶(DMAP)加入到具備有攪拌器、滴液漏斗、溫度計和冷卻管的1升玻璃燒瓶中，在冰浴下混合10分鐘，在此用滴液漏斗滴加將168.9gN，N'-二環己基碳化二亞胺(DCC)已溶解在

【0086】 使用將入口溫度設定為150℃、出口溫度設定為80℃的噴霧乾燥器，在對所得到的橡膠粒子的水分散液的水分進行乾燥後，從而得到了白色~淡黃色的粉體狀的橡膠粒子。

【0087】 另外，以如下的方式測定了構成橡膠粒子的橡膠的硬度。按上述比例混合聚-ε-己內酯丙烯酸酯改性矽酮1和2，2'-偶氮雙-(2，4-二甲基戊腈)，且以厚度為10 mm的方式將其注入到鋁制培養皿中。在70℃下放置30分鐘後，得到了不發黏(tackiness)的平狀橡膠。在用AskerC硬度計進行測定時，該平狀橡膠的硬度為71。

[實施例2]

【0088】 [複合粒子的製備]

與實施例1同樣的方式得到了橡膠粒子的水分散液。將得到了的357g橡膠粒子的水分散液轉移到帶有錨式攪拌葉片的攪拌裝置的1L玻璃燒瓶中，且添加了489.6g水、15.92g 28%氨水溶液和0.344g 40%二甲基二烯丙基氯化銨聚合物水溶液(商品名：ME聚合物H40W，日本東邦化學工業株式會社製造)。此時，液體的pH為11.3。在調溫至5~10℃後，耗時20分鐘滴加15.28g甲基三甲氧基矽烷(相對於橡膠粒子100質量份，水解、縮合反應後的聚甲基倍半矽氧烷為8.7質量份的量)，將在此期間的液溫保持在5~10℃，並繼續攪拌了1小時。接著，將其加熱至55~60℃，並在一直保持該溫度的狀態下攪拌1小時，從而完成了甲基三甲氧基矽烷的水解、縮合反應。

【0089】 使用加壓篩檢程式，將在橡膠粒子的水分散液中使甲基三甲氧基矽烷進行水解、縮合反應了的液體，脫水至水分約為30%。將脫水物轉移到帶有錨式攪拌葉片的攪拌裝置的容量2L的玻璃燒瓶中，在添加1000g水，進行攪拌30分鐘後，使用加壓篩檢程式進行了脫水。將脫水物再次轉移到帶有錨式攪拌葉片的攪拌裝置的容量2L的玻璃燒瓶中，在添加1000g水，進行攪拌30分鐘後，使

用加壓篩檢程式進行了脫水。在熱風流動乾燥機中，在105℃的溫度下乾燥脫水物，並用氣流粉碎機破碎乾燥物，從而得到了具有流動性的粒子。

【0090】 在用電子顯微鏡觀察所得到的粒子時，被確認為已成為橡膠粒子表面以遍及整個表面的方式被粒子形狀的聚有機倍半矽氧烷包覆了的複合粒子(聚有機倍半矽氧烷包覆橡膠粒子)。

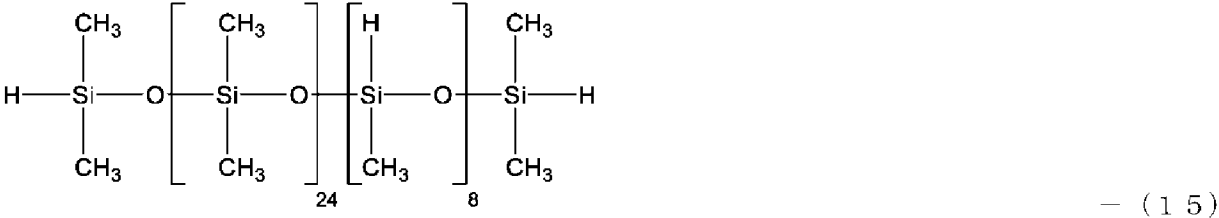
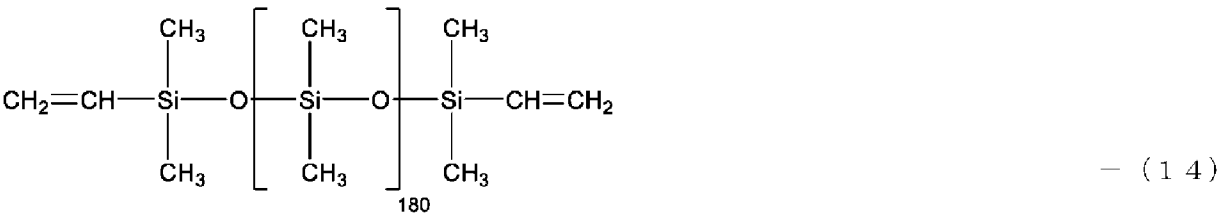
【0091】 使用表面活性劑，將所得到的複合粒子分散到水中，在使用電阻法細微性分佈測定裝置(Multisizer 3，Beckman Coulter, Inc.製造)進行測定時，細微性分佈與上述橡膠粒子的水分散液相同，體積平均粒徑為8 μ m。

[比較例1]

【0092】 [平狀矽酮橡膠的製備]

將以下述式(14)表示的運動黏度為600mm²/s的25g甲基乙基基聚矽氧烷和以下述式(15)表示的運動黏度為27mm²/s的1g甲基氫聚矽氧烷(相對於1個乙基，經基為1.1個的配合量)裝入到100mL的容器中，進行攪拌，使其溶解。接著，加入0.06g含有鉑-乙基的二矽氧烷絡合物的異十二烷溶液(鉑含量為0.5%)，進行攪拌，並以厚度為10mm的方式，將其流入到鋁制培養皿中，藉由在40℃下放置2天，從而製備了矽酮粒子的橡膠組成的平狀橡膠。在與實施例1同樣地測定了橡膠的硬度時，該橡膠的硬度為60。

[化學式19]



[實施例3]

【0093】 [橡膠的水解性評價(平狀橡膠硬度經時測定)]

用下述方法，對在上述實施例1中得到的聚-ε-己內酯丙烯酸酯改性矽酮1構成的平狀橡膠(橡膠硬度：71)和在比較例1中得到的以上述式(14)表示的甲基乙烯基聚矽氧烷以及以上述式(15)表示的甲基氫聚矽氧烷構成的平狀橡膠(橡膠硬度：60)，進行了水解性評價。

將上述2種平狀橡膠樣品放入在溫度70℃、濕度90%的恆溫恆濕器(IW222型、Yamato Scientific Co., Ltd.製造)中，並進行靜置，以日為單位測定橡膠硬度的變化。

另外，將在實施例1中所得到的平狀橡膠(橡膠硬度：71)分別靜置在溫度70℃的乾燥機(DNE601型，Yamato Scientific Co., Ltd.製造)中和在室溫、濕度為65%的環境下(設想使用環境)，以日為單位測定了橡膠硬度的變化。

【0094】 表1

	橡膠硬度(Asker C)			
	開始時	40天後	70天後	160天後
實施例1 橡膠樣品 溫度70℃/濕度90%	71	67	50	33 (部分液化)
比較例1 橡膠樣品 溫度70℃/濕度90%	60	60	60	60

實施例1 橡膠樣品 溫度70°C/濕度0%	71	71	71	71
比較例1 橡膠樣品 溫度/濕度65%	71	71	71	71

【0095】 由於靜置在恆溫恆濕器中的實施例1的平狀橡膠樣品具有聚-ε-己內酯結構，因此，在溫度70°C、濕度90%的高溫多濕環境下橡膠硬度降低，因此推測其具有水解性。另一方面，由於比較例1的平狀橡膠樣品，在構成橡膠的成分中未使用聚酯那樣的具有水解性官能團的成分，即使在高溫多濕環境下橡膠硬度也為恆定，因此推測為不具有降解性。由於靜置在70°C乾燥機中的實施例1的平狀橡膠樣品沒有產生橡膠硬度的降低，因此推測如果沒有在水分的存在下，則不會發生降解。在已設想的使用環境的在室溫、濕度約為65%的環境下靜置著的實施例1的平狀橡膠樣品，在160天的測定期間內沒有產生橡膠硬度的降低，因此可以推測在該測定期間中在實際使用環境下也是穩定的。

[實施例4]

【0096】 [聚-ε-己內酯丙烯酸酯改性矽酮矽1的生物降解性評價]

根據生物降解度評價了生物降解性。藉由使用以OECD 301F為基準的活性污泥的方法測定了生物降解度。活性污泥使用城市汙水處理廠的活性污泥，其懸浮物質濃度為2400mg/L。作為基準物質，使用苯甲酸鈉，且根據下述式計算出生降降解度。

[算式1]

生物降解度 (%) = $\frac{BOD-B}{TOD} \times 100$ — (16)

BOD：試驗懸浮液或操作控制的生物化學耗氧量(測量值：mg)

B：植種源空白的平均生物化學耗氧量(測量值：mg)

TOD：在受試物或苯甲酸鈉被完全氧化的情況下所需要的理論耗氧量(計算

值：mg)

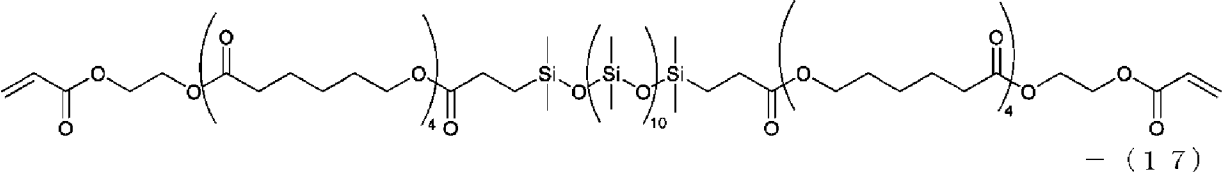
【0097】 用所述方法，在培養溫度 $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下進行28天測定時，聚- ϵ -己內酯丙烯酸酯改性矽酮1的生物降解度在28天后平均為26%。因此，可以推測，在使用該粒子後，經過陸地水直接向海洋流出的情況下，不會作為粒子繼續殘留在環境中，最終會被降解。

[實施例5]

【0098】 [聚- ϵ -己內酯丙烯酸酯改性矽酮的合成2]

使用224.57g聚- ϵ -己內酯單丙烯酸酯(商品名：PCL FA4DT，Daicel Corporation製造，分子量572，經值 $0.175\text{mol}/100\text{g}$)，取代在實施例1中使用的聚- ϵ -己內酯單丙烯酸酯(商品名：PCL FA2D，Daicel Corporation製造)，且分別將羧基改性矽酮從300g變更為200g，將4-二甲基氨基吡啶(DMAP)從6.85g變更為4.52g，將N,N'-二環己基碳化二亞胺(DCC)從168.9g變更為77.17g，並將溶解DCC的脫水甲苯從173.63g變更為77.17g，其它與實施例1同樣地進行合成，從而得到了聚- ϵ -己內酯丙烯酸酯改性矽酮2(下述式(17)，重均分子量：2130)。

[化學式19]



【0099】 [橡膠粒子的製備]

用聚- ϵ -己內酯丙烯酸酯改性矽酮2替代在實施例1中使用的聚- ϵ -己內酯丙烯酸酯改性矽酮1，其它與實施例1同樣，從而得到了橡膠粒子的水分散液。在用光學顯微鏡觀察所得到的水分散液中的橡膠粒子的形狀時，其為球形，在使用電阻法細微性分佈測定裝置(Multisizer 3，Beckman Coulter, Inc.製造)進行測定時，體積平均粒徑為 $4.2\mu\text{m}$ 。與實施例1同樣，將該水分散液使用噴霧乾燥機

除去水，從而得到了白色~淡黃色的粉體(圖1)。另外，在與實施例1同樣地測定構成橡膠粒子的橡膠的硬度時，該橡膠的硬度為75。

[實施例6]

【0100】 與實施例2同樣，從在實施例5中得到的橡膠粒子的水分散液，得到了用聚有機倍半矽氧烷包覆的複合粒子。使用表面活性劑，將所得到的複合粒子分散在水中，在使用電阻法細微性分佈測定裝置(Multisizer 3，Beckman Coulter, Inc.製造)進行測定時，細微性分佈與上述橡膠粒子的水分散液相同，體積平均粒徑為5.0 μm 。

【0101】 在用電子顯微鏡觀察所得到的粒子時，被確認為已成為橡膠粒子表面以遍及整個表面的方式被粒子形狀的聚有機倍半矽氧烷包覆了的複合粒子(包覆聚有機倍半矽氧烷的橡膠粒子)(圖2)。

[工業上的可利用性]

【0102】 本發明的橡膠粒子和複合粒子根據其特徵性的結構組成和結構，被期待特別對化妝品等方面為有用。由於在實施例6中製備了的粒子比在實施例2中製備的粒子在分子中具有多的聚- ϵ -己內酯結構，因此也期待在實施例6中製備了的粒子有更高的降解特性的表達。

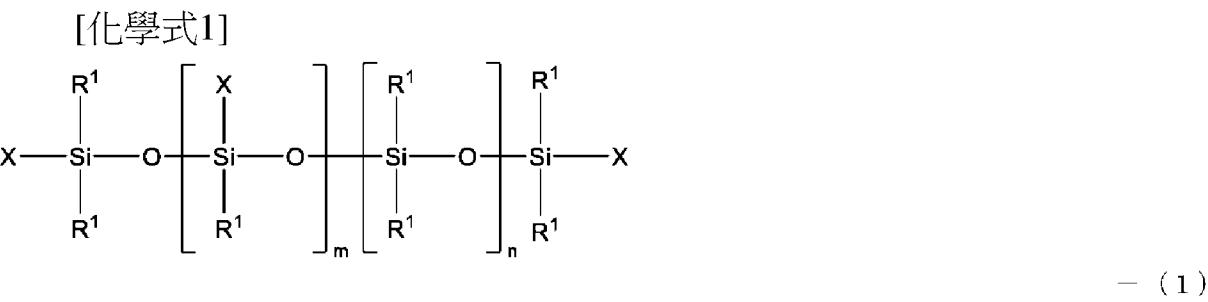
【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種橡膠粒子，其由含有來自在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的結構單元的聚合物所構成。

【請求項2】 如請求項1所述的橡膠粒子，其中，
在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)為以下述通式(1)表示的共聚物，

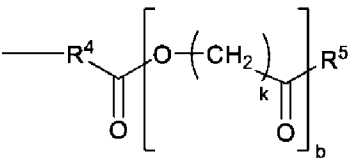


在式(1)中，R¹分別獨立地為碳原子數為1~30的未取代或取代的一價烴基，X分別獨立地為以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯結構的基團，m為0≤m≤1000的數，n為0≤n≤1000的數，



在式(2)和式(2')中，分別獨立地R²為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，a為1≤a≤30的數，l為1≤l≤10的數，R³為以下述通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)或通式(4d)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團，

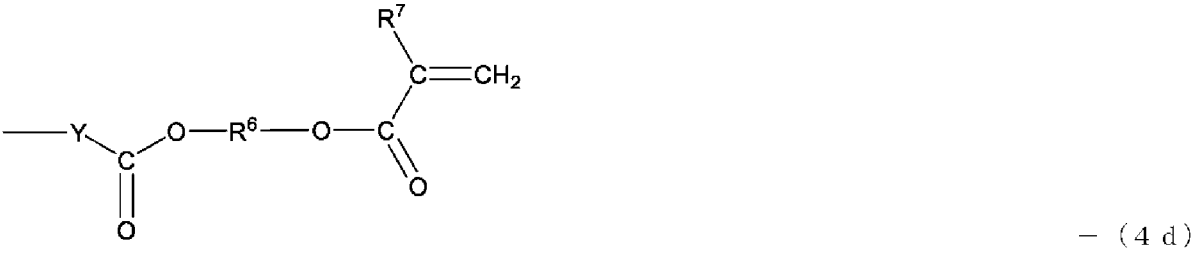
[化學式3]



— (3)

在通式(3)中，R⁴為任選具有雜原子的碳原子數為1~10的取代或未取代的脂肪族基團，b為1≤b≤30的數，k為1≤k≤10的數，R⁵為以下述通式(5a)或通式(5b)表示的含有自由基聚合性官能團的有機基團，

[化學式4]



在通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)、通式(4d)、通式(5a)和通式(5b)中， R^6 分別獨立地為任選具有雜原子的碳原子數為1~20的未取代或取代的烴基， R^7 為氫原子或碳原子數為1~3的烴基，Y為任選具有雜原子的碳原子數為1~40的烴基。

【請求項3】 如請求項1或2所述的橡膠粒子，其中，

下述(i)~(iii)的步驟，其中，

(i)步驟，藉由於含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行乳化，從而得到O/W型乳液；

(ii)步驟，藉由在自由基聚合引發劑(B)存在下，自由基聚合乳液的油相成分中的(A)成分，並使其固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)；

(iii)步驟，藉由從在步驟(ii)中得到的橡膠粒子的水分散液(C)中乾燥去除為連續相的水，從而得到橡膠粒子。

【請求項7】 如請求項5所述的製造複合粒子的方法，其具有下述(i)~(v)的步驟，其中，

(i)步驟，藉由於含有在一分子中具有至少2個可自由基聚合的不飽和基團的矽酮-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性劑的水相成分並進行乳化，從而得到O/W型乳液；

(ii)步驟，藉由在自由基聚合引發劑(B)存在下，自由基聚合乳液的油相成分中的(A)成分，並使其固化，從而得到橡膠粒子的水分散液(C)；

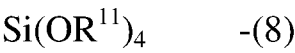
(iii')步驟，在步驟(ii)中所得到的橡膠粒子的水分散液(C)中添加鹼性物質(E)；

(iv)步驟，在於步驟(iii')中得到的添加了鹼性物質的橡膠粒子水分散液中添加選自以下述通式(7)表示的有機三烷氧基矽烷、以下述通式(8)表示的四烷氧基矽烷以及它們的水解物中的一種以上的(F)，且藉由使其發生縮合反應，從而得到了用有聚有機倍半矽氧烷和/或二氧化矽包覆橡膠粒子的表面的複合粒子的水分散液；

[化學式7]



在式(7)中， R^9 分別獨立地為碳原子數為1~6的烷基， R^{10} 為碳原子數為1~20的未取代或取代的一價烴基，



在式(8)中， R^{11} 分別獨立地為碳原子數為1~6的一價烴基，

(v)步驟，藉由從在步驟(iv)中得到了的複合粒子的水分散液中乾燥去除為連續相的水，從而得到複合粒子。

