



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118076657 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 24

(21) 申请号 202280067569.2

(22) 申请日 2022.09.06

(30) 优先权数据

2021-163786 2021.10.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/033359 2022.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058383 JA 2023.04.13

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 冈部祥士 大木贵仁 井口良范

竹胁一幸 青木俊司

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(51) Int.Cl.

C08F 299/08 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08G 77/445 (2006.01)

权利要求书4页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

橡胶粒子、复合粒子及其制造方法

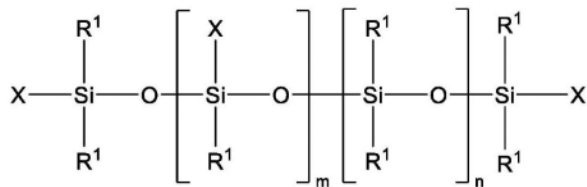
(57) 摘要

本发明提供一种具有高降解性的含有聚有机硅氧烷结构的橡胶粒子、复合粒子及其制造方法。其中,所述橡胶粒子为由含有来自在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的结构单元的聚合物所构成,以及,所述复合粒子为在该橡胶粒子的表面包覆有聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅。

1. 一种橡胶粒子,其由含有来自在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的结构单元的聚合物所构成。

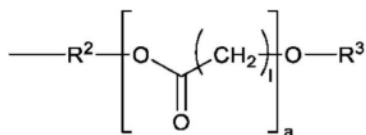
2. 如权利要求1所述的橡胶粒子,其中,

在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)为以通式(1)表示的共聚物,

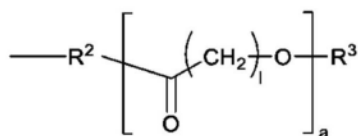


— (1)

在式(1)中, R^1 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基,X分别独立地为以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯结构的基团, m 为 $0 \leq m \leq 1000$ 的数, n 为 $0 \leq n \leq 1000$ 的数,

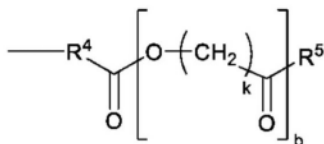


— (2)



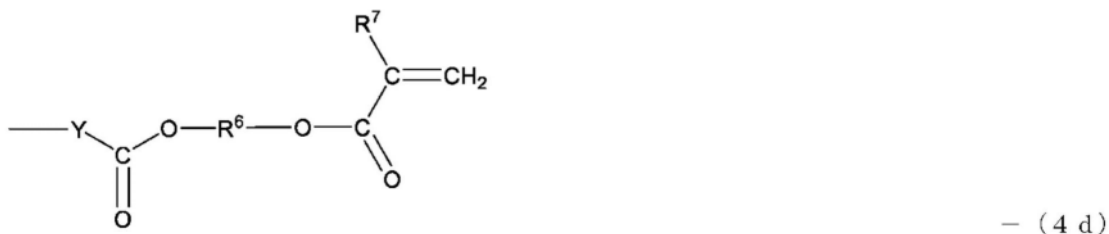
— (2')

在式(2)和式(2')中,分别独立地 R^2 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族基团, a 为 $1 \leq a \leq 30$ 的数, l 为 $1 \leq l \leq 10$ 的数, R^3 为以下述通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)或通式(4d)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团,



— (3)

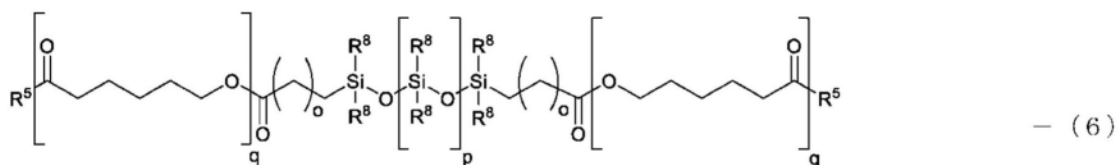
在式(3)中, R^4 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族基团, b 为 $1 \leq b \leq 30$ 的数, k 为 $1 \leq k \leq 10$ 的数, R^5 为以通式(5a)或通式(5b)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团,



在式 (4a)、式 (4b)、式 (4c)、式 (4d)、式 (5a) 和式 (5b) 中, R^6 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数为 1 ~ 20 的无取代或取代的烃基, R^7 为氢原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烃基, Y 为任选具有杂原子的碳原子数为 1 ~ 40 的烃基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的橡胶粒子, 其中,

在一分子中具有至少 2 个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物 (A) 为以通式 (6) 表示的共聚物,



在式(6)中, R^5 相互独立地为以式(5a)或式(5b)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团, R^8 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基, o 为 $0 \leq o \leq 10$ 的数, p 为 $0 \leq p \leq 1000$ 的数, q 为 $1 \leq q \leq 30$ 的数,



4. 如权利要求1~3中任一项所述的橡胶粒子, 其中, 粒子形状为球形, 体积平均粒径为 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

5. 一种复合粒子, 其中, 在权利要求1~4中任一项所述的橡胶粒子的表面包覆聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅。

6. 制造权利要求1~4中任一项所述的橡胶粒子的方法, 其具有下述(i)~(iii)的工序, 其中,

(i) 工序, 通过在含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行乳化, 从而得到O/W型乳液;

(ii) 工序, 通过在自由基聚合引发剂(B)存在下将乳液的油相成分中的(A)成分进行自由基聚合, 从而使其固化, 得到橡胶粒子的水分散液(C); 和

(iii) 工序, 通过从在工序(ii)中得到的橡胶粒子的水分散液(C)中干燥去除为连续相的水, 从而得到橡胶粒子。

7. 制造权利要求5所述的复合粒子的方法, 其具有下述(i)~(v)的工序, 其中,

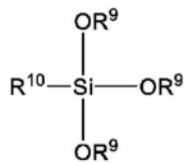
(i) 工序, 通过在含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行乳化, 从而得到O/W型乳液;

(ii) 工序, 通过在自由基聚合引发剂(B)存在下将乳液的油相成分中的(A)成分进行自由基聚合, 从而使其固化, 得到橡胶粒子的水分散液(C);

(iii') 工序, 在工序(ii)中所得到的橡胶粒子的水分散液(C)中添加碱性物质(E);

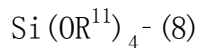
(iv) 工序, 通过向在工序(iii')中得到的添加了碱性物质的橡胶粒子水分散液中添加

选自以下述通式 (7) 表示的有机三烷氧基硅烷、以通式 (8) 表示的四烷氧基硅烷以及它们的水解物中的一种以上的 (F) 成分、使其发生缩合反应,从而用有聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆橡胶粒子的表面、得到复合粒子的水分散液,



— (7)

在式 (7) 中, R^9 分别独立地为碳原子数为 1 ~ 6 的烷基, R^{10} 为碳原子数为 1 ~ 20 的无取代或取代的一价烃基,



在式 (8) 中, R^{11} 分别独立地为碳原子数为 1 ~ 6 的一价烃基; 和

(v) 工序, 通过从在工序 (iv) 中得到了的复合粒子的水分散液中干燥去除为连续相的水, 从而得到复合粒子。

橡胶粒子、复合粒子及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶粒子、复合粒子及其制造方法。

背景技术

[0002] 具有橡胶弹性的硅橡胶粒子被用作树脂的应力缓和剂。例如,为了即使由于电气部件的发热而导致膨胀而对封装施加应力也不易破裂,在电子部件、电气部件的封装中使用的环氧树脂等热固性树脂中实行配合橡胶粒子的措施。另外,以赋予柔软的触感、平滑度等使用感和伸展性为目的,具有橡胶弹性的硅橡胶粒子也被使用在化妆品中。

[0003] 作为硅橡胶粒子,还提出硅橡胶粒子被聚有机硅倍半硅氧烷树脂包覆的复合粒子(专利文献1:日本特开平7-196815号公报)和硅橡胶粒子被二氧化硅等金属氧化物微粒包覆的复合粒子(专利文献2:日本特开平4-348143号公报)等。这些复合粒子的特征在于,其凝聚性低、分散性高。

[0004] 作为对热塑性树脂等具有良好分散性的粒子,在专利文献3:日本特开2001-40214号公报中记载了一种有机交联橡胶粒子,其通过硅氢化反应来交联由具有脂肪族饱和键的有机化合物和具有与硅原子键合的氢原子的含硅有机化合物组成的液态组合物而得到。

[0005] 另外,在专利文献4:日本特开平10-182987中记载了一种通过在乳化体系中共聚合(甲基)丙烯酸酯和在末端具有含自由基聚合性官能团的有机基团的二有机聚硅氧烷(有机硅大分子单体)来制备含有机硅的橡胶粒子的方法。该粒子的使用目的在于,对热塑性树脂赋予滑动性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平7-196815号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平4-348143号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2001-40214号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平10-182987号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 但是,在被配合在树脂或化妆品等中的这样的有机硅粒子被废弃到环境中的情况下,由于粒径非常小,回收非常困难,因此可以认为其经过内陆水系直接向海洋流出。由于流出到内陆水系和海洋中的有机硅粒子在粒子结构内不具有降解结构,所以不会被环境降解,预测会继续残留在环境中。

[0014] 此外,海洋中的微塑料具有吸附环境中的有害物质和病原菌的特性,担心会对生态系统产生不良影响,因此微型塑料开始出现受到限制的趋势。在这样的背景下,人们正在寻求使用后在环境中降解、作为粒子(固体)不继续残留的硅橡胶粒子。为了使硅橡胶粒子在环境中降解,需要橡胶粒子的交联结构在环境中被降解(切断),但由于硅橡胶粒子在结

构上不具有降解性,所以必须在交联结构中导入含有降解性官能团的结构。

[0015] 专利文献3中具体示出的是用含有与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷交联了在两末端含烯丙基的聚环氧丙烷的粒子,以及用二甲基聚硅氧烷·甲基氢聚硅氧烷交联了己二烯的粒子,由于这些粒子不含有作为在环境中被降解的因子的降解性官能团,所以缺乏降解性。

[0016] 因此,本发明的目的在于,提供一种具有高降解性的、含有聚有机硅氧烷结构的橡胶粒子、复合粒子及其制造方法。

[0017] 用于解决问题的方案

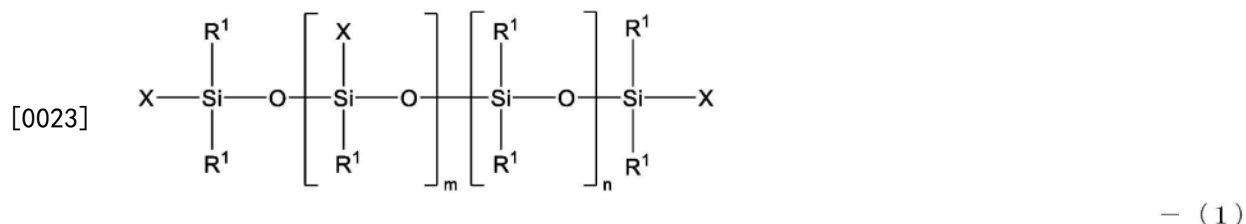
[0018] 本发明人为达到上述目的所精心研究的结果,发现含有特定的聚酯结构和聚有机硅氧烷结构的橡胶粒子和复合粒子能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0019] 因此,本发明为提供下述橡胶粒子、复合粒子及其制造方法的发明。

[0020] <1>.一种橡胶粒子,其由含有来自在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的结构单元的聚合物所构成。

[0021] <2>.如<1>所述的橡胶粒子,其中,

[0022] 在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)为以下述通式(1)表示的共聚物。



[0024] (在式(1)中, R^1 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烷基,X分别独立地为以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯结构的基团, m 为 $0 \leq m \leq 1000$ 的数, n 为 $0 \leq n \leq 1000$ 的数。)



[0026] (在式(2)和式(2')中,分别独立地 R^2 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族基团, a 为 $1 \leq a \leq 30$ 的数, 1 为 $1 \leq 1 \leq 10$ 的数, R^3 为以下述通式(4a)、通式(4b)、通式(4c)或通式(4d)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团。)

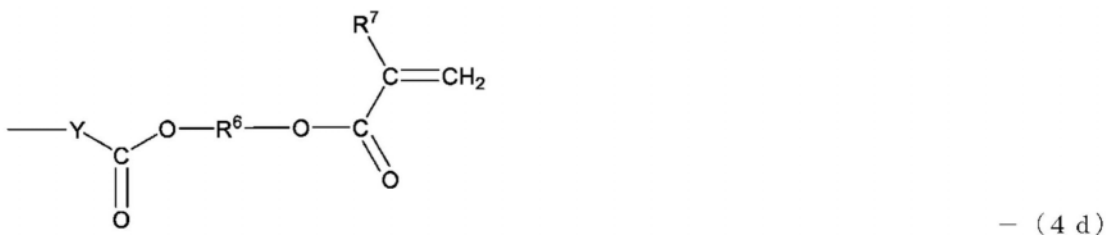


[0028] (在式(3)中, R^4 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族

基团, b 为 $1 \leq b \leq 30$ 的数, k 为 $1 \leq k \leq 10$ 的数, R^5 为以下述通式 (5a) 或通式 (5b) 表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团。)



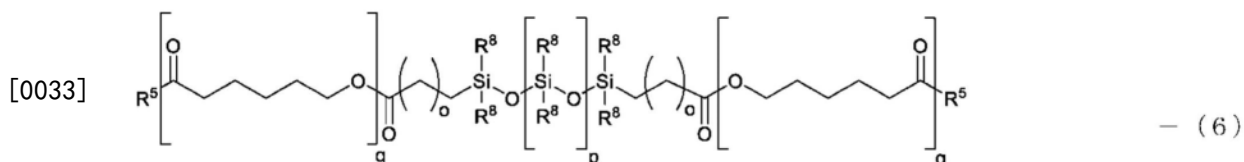
[0029]



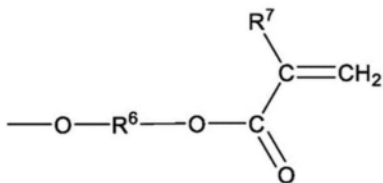
[0030] (在式 (4a)、式 (4b)、式 (4c)、式 (4d)、式 (5a) 通式 (5b) 中, R^6 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数为 1 ~ 20 的无取代或取代的烃基, R^7 为氢原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烃基, Y 为任选具有杂原子的碳原子数为 1 ~ 40 的烃基。)

[0031] <3>. 如<1>或<2>所述的橡胶粒子, 其中,

[0032] 在一分子中具有至少 2 个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物 (A) 为以下述通式 (6) 表示的共聚物。

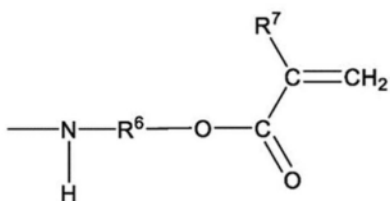


[0034] (在式(6)中, R^5 相互独立地为以所述式(5a)或式(5b)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团, R^8 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基, o 为 $0 \leq o \leq 10$ 的数, p 为 $0 \leq p \leq 1000$ 的数, q 为 $1 \leq q \leq 30$ 的数。)



— (5 a)

[0035]



— (5 b)

[0036] <4>.如<1>~<3>中任一项所述的橡胶粒子,其中,

[0037] 粒子形状为球形,体积平均粒径为 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0038] <5>.一种复合粒子,其在<1>~<4>中任一项所述的橡胶粒子的表面包覆聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅。

[0039] <6>制造如<1>~<4>中任一项所述的橡胶粒子的方法,其具有下述(i)~(iii)的工序,其中,

[0040] (i) 工序,通过在含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行乳化,从而得到O/W型乳液;

[0041] (ii) 工序,通过在自由基聚合引发剂(B)存在下,将乳液的油相成分中的(A)成分进行自由基聚合,从而使其固化,而得到橡胶粒子的水分散液(C);

[0042] (iii) 工序,通过从在工序(ii)中得到的橡胶粒子的水分散液(C)中干燥去除为连续相的水,从而得到橡胶粒子。

[0043] <7>.如<5>所述的制造复合粒子的方法,其具有下述(i)~(v)的工序,其中,

[0044] (i) 工序,通过含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行乳化,从而得到O/W型乳液;

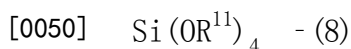
[0045] (ii) 工序,通过在自由基聚合引发剂(B)存在下将乳液的油相成分中的(A)成分进行自由基聚合,从而使其固化,得到橡胶粒子的水分散液(C);

[0046] (iii') 工序,在工序(ii)中所得到的橡胶粒子的水分散液(C)中添加碱性物质(E);

[0047] (iv) 工序,通过向在工序(iii')中得到的添加了碱性物质的橡胶粒子水分散液中添加选自以下述通式(7)表示的有机三烷氧基硅烷、以下述通式(8)表示的四烷氧基硅烷以及它们的水解物中的一种以上的(F)成分、使其发生缩合反应,从而用有聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆橡胶粒子的表面、得到复合粒子的水分散液;



[0049] (在式(7)中, R^9 分别独立地为碳原子数为1~6的烷基, R^{10} 为碳原子数为1~20的无取代或取代的一价烃基。)



[0051] (在式(8)中, R^{11} 分别独立地为碳原子数为1~6的一价烃基。)

[0052] (v) 工序,通过从在工序(iv)中得到的复合粒子的水分散液中干燥去除为连续相的水,从而得到复合粒子。

[0053] 发明的效果

[0054] 由于本发明的橡胶粒子和复合粒子在粒子中含有作为降解性官能团的聚酯结构,在水分存在环境下交联结构被切断,因此具有降解性。特别是,具有微生物识别骨架的聚- ϵ -己内酯结构作为粒子中的聚酯结构的粒子也可以期待橡胶粒子的环境降解性。

[0055] 因此,本发明的橡胶粒子和复合粒子为具有降解性的粒子,且被期待作为降低环境负荷的材料。

附图说明

[0056] 图1为在实施例5中得到的橡胶粒子的电子显微镜照片。

[0057] 图2为在实施例6中得到的复合粒子的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0058] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0059] 本发明的橡胶粒子为由含有来自在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的结构单元的聚合物构成的橡胶粒子,且本发明的复合粒子为用聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆该橡胶粒子的表面的粒子。

[0060] 在本说明书中,有时将“在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)”简称为“(A)成分”。

[0061] [橡胶粒子]

[0062] 对本发明的橡胶粒子的形状没有特别的限定,优选为球形。在本发明中,所谓“球形”不只是指粒子形状为真球,还意味着包括长径比(最长轴的长度/最短轴的长度)的平均值处于通常为1~4、优选为1~2、更优选为1~1.6、进一步优选为1~1.4的范围的变形的椭圆体。粒子的形状可以通过使用例如光学显微镜或电子显微镜进行观察来确认,长径比为分别测量从显微镜照片所任意选出的100个粒子的最长轴和最短轴的长度,作为平均值算出的值。

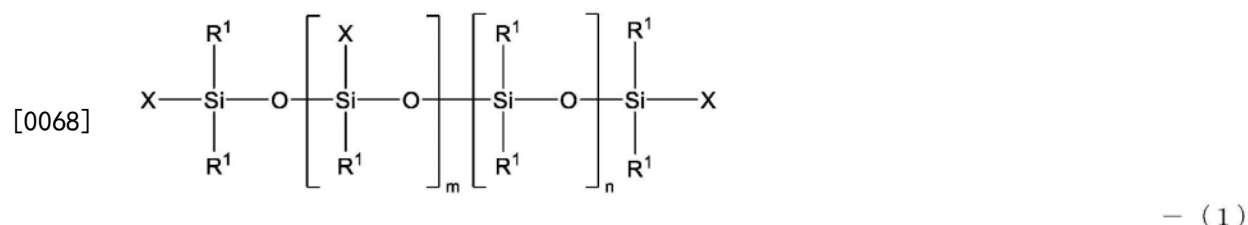
[0063] 橡胶粒子的体积平均粒径优选为 $0.1 \sim 50\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.5 \sim 40\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1 \sim 20\mu\text{m}$ 。如果橡胶粒子的体积平均粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ ，则粒子的流动性低，凝聚性变高，另外，在用聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆时，则难以均匀地包覆。如果橡胶粒子的体积平均粒径大于 $50\mu\text{m}$ ，则有时平滑度降低，另外，会产生粗糙感。在本发明中，粒径是用电阻法测量了的体积平均粒径。

[0064] 作为橡胶粒子成分的橡胶优选为不发粘的橡胶。在通过日本橡胶协会基准规格(SRIS)中规定的ASKER硬度计C型所测定中，其橡胶硬度优选为 $5 \sim 90$ 、更优选为 $20 \sim 85$ 、进一步优选为 $40 \sim 85$ 。如果橡胶硬度小于 5 ，则凝聚性变高，分散性变差。另外，如果橡胶硬度超过 90 ，则具有柔软触感降低的担心。

[0065] 本发明的橡胶粒子优选为在自由基聚合引发剂(B)存在下，使含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的液态组合物进行自由基聚合而成的粒子。

[0066] 就在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的聚酯结构而言，优选为被考虑到具有高降解性的脂肪族聚酯。作为脂肪族聚酯，可例举出例如聚- ϵ -己内酯、聚- β -丙内酯、 γ -丁内酯、聚乳酸、聚羟基丁酸酯、聚乙醇酸、聚己二酸乙二酯、聚羟基丁酸、聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸丁二醇酯等，从降解性和处理方便程度的观点考虑，特别优选为聚- ϵ -己内酯结构的脂肪族聚酯。

[0067] 就在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅聚酯共聚物(A)的结构而言，优选为以下述通式(1)表示的结构。在式(1)中， R^1 分别独立地为碳原子数为 $1 \sim 30$ 的无取代或取代的一价烃基。X分别独立地为以通式(2)、通式(2')或通式(3)表示的含有聚酯结构的基团，m和n分别为 $0 \leq m \leq 1000$ 、 $0 \leq n \leq 1000$ 的数。



[0069] 作为 R^1 ，可例举出例如甲基、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；环戊基、环己基、环庚基等环烷基；以及这些基团的与碳原子键合的一部分或全部的氢原子被卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)等原子和/或丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、环氧基、缩水甘油氧基、羧基等取代基取代了的烃基等。

[0070] X为以下述式(2)、式(2')或式(3)表示的含有聚酯结构的基团。



[0072] 在式(2)和式(2')中,分别地、 R^2 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族基团,具体而言,其为在制造后述的(A)成分时的作为起始物质的含有活性氢的改性有机硅的残基。作为以 R^2 表示的碳原子数为1~10的脂肪族基团,优选为碳原子数1~10的脂肪族烃基、更优选为以 $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$ (x 为1~10的整数)表示的亚烷基。在这些脂肪族基团具有杂原子的情况下,可例举出所述脂肪族烃基中的一部分碳原子被氧原子和氮原子等的至少一种杂原子取代的基团。

[0073] 在式(2)和式(2')中,分别地、 R^3 为以下述式(4a)、式(4b)、式(4c)或式(4d)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团。

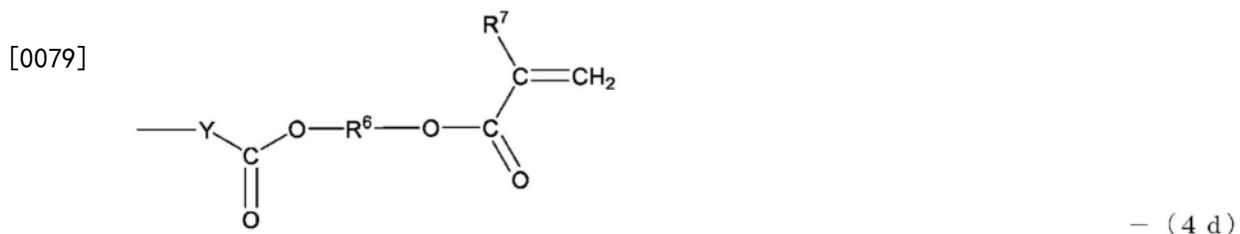
[0074] 另外,在式(2)和式(2')中, a 分别为 $1 \leq a \leq 30$ 、优选为 $2 \leq a \leq 10$ 。在式(2)和式(2')中,分别地, 1 为 $1 \leq 1 \leq 10$ 、优选为 $1 \leq 1 \leq 6$ 。



[0076] 在式(3)中, R^4 为任选具有杂原子的碳原子数为1~10的取代或无取代的脂肪族基团,具体而言,其为在制造后述的(A)成分时的作为起始物质的含有活性氢的改性有机硅的残基。作为以 R^4 表示的碳原子数1~10的脂肪族基团,优选为碳原子数1~10的脂肪族烃基、更优选为以 $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$ (x 为1~10的整数)表示的亚烷基,在作为这些脂肪族基团具有杂原子的情况下,可例举出所述脂肪族烃基中的一部分碳原子被氧原子和氮原子等的至少一种杂原子取代的基团。

[0077] 式(3)中, R^5 为以下述式(5a)或式(5b)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团。

[0078] 另外,在式(3)中, b 为 $1 \leq b \leq 30$ 、优选为 $2 \leq b \leq 10$ 。在式(3)中, k 为 $1 \leq k \leq 10$ 、优选 $1 \leq k \leq 6$ 。



[0080] 在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中的 R^6 分别独立地为任选具有杂原子的碳原子数为1~20的无取代或取代的烃基,具体而言,其为由下述聚合性单体所衍生的残基。作为聚合性单体,可例举出下述的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、含有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0081] 作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可例举出例如羟乙基(甲基)丙烯酸酯、羟丙基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸的碳原子数为2~8的羟基烷基酯;羧基乙基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸和(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸等羧基(甲基)丙烯酸酯等。

[0082] 作为含有异氰酸酯基的单体,可例举出例如异氰酸酯乙酯(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯丙酯(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯丁酯(甲基)丙烯酸酯和异氰酸酯己酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0083] 作为以 R^6 表示的碳原子数为1~20的烃基,优选为碳原子数1~8的脂肪族烃基,更优选为以 $-(CH_2)_y-$ (y 为1~8的整数)表示的亚烷基,作为在这些脂肪族基团具有杂原子的情况下,可例举出所述烃基的一部分碳原子被氧原子和氮原子等的至少一种杂原子所取代的基团。

[0084] 在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中, R^7 为氢原子或碳原子数为1~3的烃基,作为碳原子数为1~3的烃基,可例举出甲基、乙基和丙基等,作为 R^7 优选为氢原子或甲基。

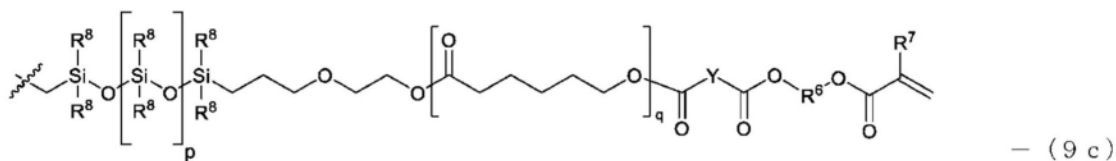
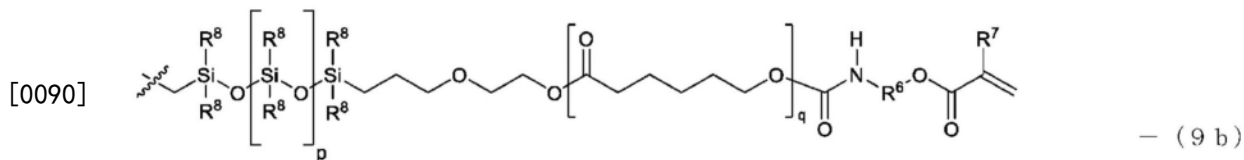
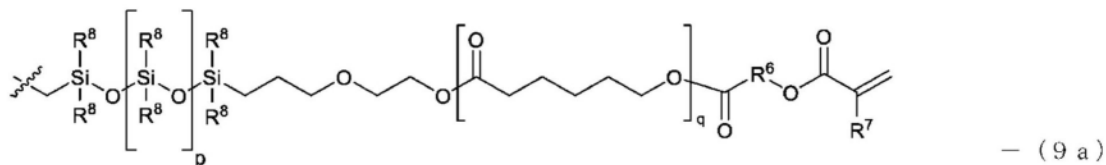
[0085] 在式(4a)、式(4b)、式(4c)、式(4d)、式(5a)和式(5b)中, Y 为任选具有杂原子的碳原子数为1~40的烃基。该脂肪族基团优选为碳原子数为1~30的脂肪族烃基,具体而言为由下述二羧酸所衍生的残基。

[0086] 作为二羧酸,可例举出例如草酸、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、异丙基丙二酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,2-环戊烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二乙酸、1,3-环己烷二乙酸、1,2-环己烷二乙酸、1,1-环己烷二乙酸、二聚酸、马来酸、富马酸等脂肪族二羧酸;邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯基丙二酸、高邻苯二甲酸、苯基琥珀酸、 β -苯基戊二酸、 α -苯基己二酸、 β -苯基己二酸、联苯-2,2'-二羧酸、联苯-4,4'-二羧酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸。

[0087] [(A)成分的制造方法]

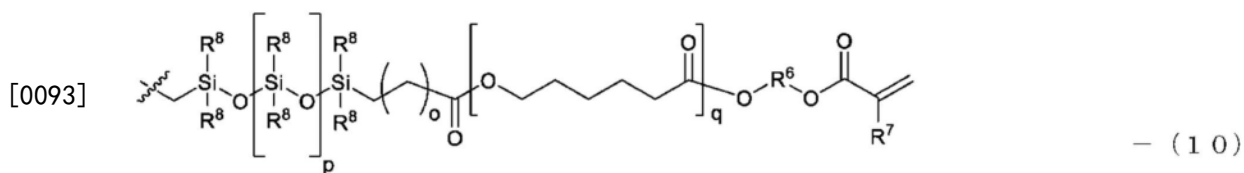
[0088] 作为(A)成分的制造方法,可例举出例如借助酯键、醚键、氨基甲酸酯键、脲键或酰胺键等,将具有可自由基聚合的不饱和基团的聚合性单体导入到将甲醇改性有机硅、羧基改性有机硅和氨基改性有机硅等含有活性氢的改性有机硅作为起始物质,且通过使环状- ϵ -己内酯开环聚合而得到的聚- ϵ -己内酯改性有机硅中的方法。作为具有可自由基聚合的不饱和基团的聚合性单体,优选为在容易获得的程度、成本、反应时的稳定性和反应率为优异的(甲基)丙烯酸的羟烷基酯。作为在该制造方法中的反应条件,可例举出例如下述的制造方法,但不限于该制造方法。例如将4当量的 ϵ -己内酯添加到1当量的甲醇改性有机硅等的含有活性氢的改性有机硅中,且通过在公知的开环聚合催化剂的条件下,并在110℃条件下反应2小时,从而得到聚- ϵ -己内酯改性有机硅。在得到的1摩尔聚- ϵ -己内酯改性有机硅的羧基中,混合1.0~1.25摩尔的(甲基)丙烯酸的碳原子数2~8的羟基烷基酯的羟基和0.1~5.0摩尔的酯化催化剂,在5~150℃条件下搅拌10~30分钟(根据使用的催化剂而进行选择)。在其中任意添加1.0~1.25摩尔的脱水缩合剂,在15~150℃条件下反应5~30小时。在反应后,通过利用对反应生成物进行的过滤工序、水洗工序、和/或吸附工序,去除副产物,并进行蒸馏去除,从而能够得到(A)成分。

[0089] 在将甲醇改性有机硅作为起始物质的情况下,作为(A)成分,可例举出例如在下述式(9a)~式(9c)(由于为对称结构,仅记载了单个末端)中所表示的成分。



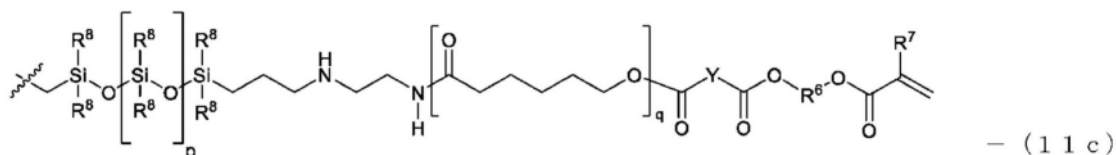
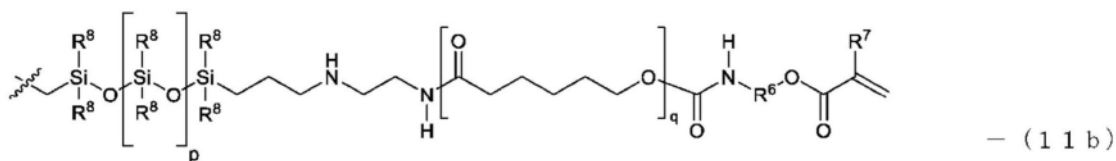
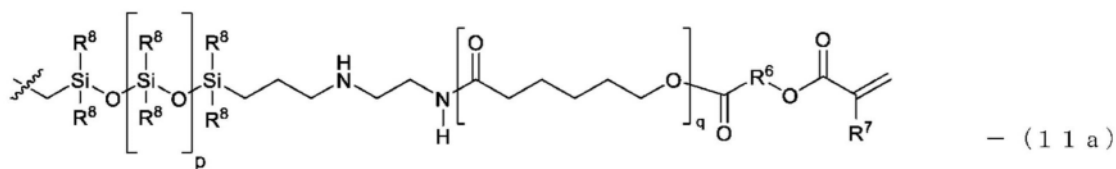
[0091] 在式(9a)~式(9c)中, R^8 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烷基。作为碳原子数为1~30的一价烷基,具体而言,可例举出与 R^1 相同的烷基,优选为甲基。 Y 为任选具有杂原子的碳原子数为1~40的烷基,具体而言,可例示出与上述式(4d)中烷基相同的烷基。 p 和 q 分别为 $0 \leq p \leq 1000$, $1 \leq q \leq 30$ 、优选为 $1 \leq p \leq 500$, $2 \leq q \leq 10$ 。

[0092] 在将羧基改性有机硅作为起始物质的情况下,作为(A)成分,可例举出例如在下述式(10)(由于为对称结构,仅记载了单个末端)中所表示的成分。

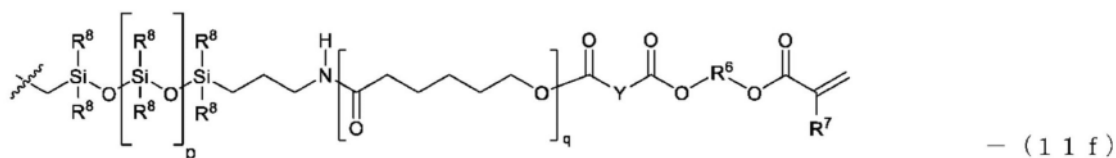
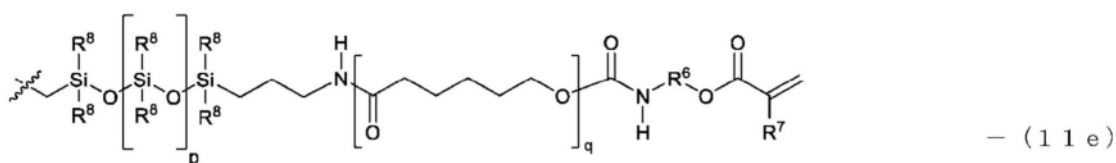
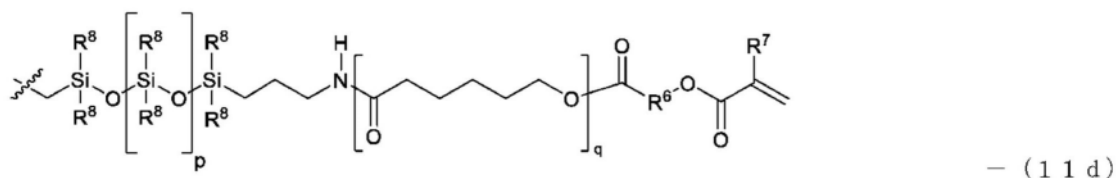


[0094] 在式(10)中,R⁸分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基。作为碳原子数为1~30的一价烃基,具体而言,可例举出与R¹相同的烃基,优选为甲基。o、p和q分别为0≤o≤10、0≤p≤1000和1≤q≤30;优选分别为1≤o≤10、1≤p≤500和2≤q≤10。

[0095] 在将氨基改性有机硅作为起始物质的情况下,作为(A)成分,可例举出例如在下述式(11a)~式(11f)(由于为对称结构,仅记载了单个末端)中所表示的成分。

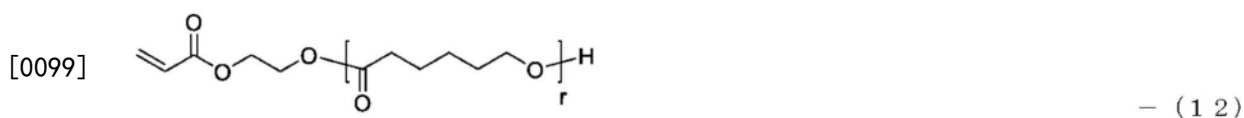


[0096]



[0097] 在式(11a)~(11f)中, R^8 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基。作为碳原子数为1~30的一价烃基,具体而言,可例举出与 R^1 相同的烃基、优选为甲基。 Y 为任选具有杂原子的碳原子数为1~40的烃基,具体而言,可例举出与上述式(4d)中相同的烃基。 p 和 q 分别为 $0 \leq p \leq 1000$, $1 \leq q \leq 30$ 、优选分别为 $1 \leq p \leq 500$, $2 \leq q \leq 10$ 。

[0098] 另外,作为其它的(A)成分的制造方法,也可例举出以下述式(12)所表示的聚- ϵ -己内酯改性(甲基)丙烯酸酯与上述羧基改性有机硅进行酯化反应的方法。作为聚- ϵ -己内酯改性(甲基)丙烯酸酯的市售品,可例举出例如PCL FA2D、PCL FA4DT、PCL FA10L、PCL FM2D、PCL FM4(均为Daicel Corporation制造)等。



[0100] (r 为 $1 \leq r \leq 10$ 的数。)

[0101] 作为使用该聚- ϵ -己内酯改性(甲基)丙烯酸酯进行制造(A)成分的方法,可例举出例如下述的制造方法,但不限于该制造方法。将1.0~1.25摩尔聚- ϵ -己内酯改性(甲基)丙

烯酸酯(所述式(12))中的羟基和0.1~5.0摩尔酯化催化剂混合到1摩尔羧基改性有机硅成分中的羧基中,在5~150℃条件下搅拌10~30分钟(温度根据使用的催化剂进行选择)。在其中任意添加1.0~1.25摩尔的脱水缩合剂,在15~150℃条件下使其反应5~30小时。在反应后,通过利用对反应生成物进行的过滤工序、水洗工序、和/或吸附工序,去除副产物,并进行蒸馏去除,从而能够得到(A)成分。

[1012] 在进行所述酯化反应时,没有特别的限定,可使用任意的酯化催化剂。作为酯化催化剂,可例举出钛、锆、锡、铝和锌的醇化物,钛、锆、锡、铝和锌的羧酸化物、或钛、锆、锡、铝和锌的螯合物以及三氟化硼和三氟化硼醚合物等路易斯酸催化剂;盐酸、硫酸、溴化氢、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等酸催化剂;五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、三甲基三氮杂环壬烷(TMTACN)、三乙胺(TEA)、4-(N,N-二甲基氨基)吡啶(DMAP)、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷(DABCO)、四甲基乙二胺(TMEDA)等胺系催化剂,其中,从通过酯化反应得到的生成物的稳定性和经济的观点考虑,优选为胺系催化剂。

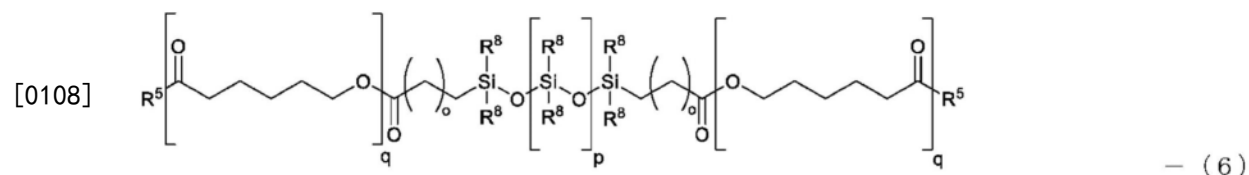
[1013] 为了提高反应效率,在使用胺类催化剂的情况下,也可以加入脱水缩合剂。脱水缩合剂可以使用公知的脱水缩合剂,可例举出例如1,1'-羰基二咪唑(CDI)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、N,N'-二异丙基碳二亚胺(DIC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亚胺(EDC)、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)和1-[双(二甲基氨基)亚甲基]-1H-1,2,3-三唑[4,5-b]吡啶鎓3-氧化物六氟磷酸盐(HATU)等,但也不限于此。

[0104] 作为利用过滤工序、水洗工序和/或吸附工序,对反应生成物去除副产物、并对溶剂进行蒸馏去除的方法,可以按照常规方法。为了调制反应生成物的粘度,在过滤工序中可使用疏水性有机溶剂。作为疏水性有机溶剂没有特别的限定,但从溶解性等方面考虑,优选为甲苯、己烷、乙酸乙酯。

[0105] 吸附工序为用于对在在水洗工序中不能完全去除的碱的盐酸盐进行吸附、脱水、脱色、除臭的工序。可使用的吸附剂可为公知的吸附剂,也可以将多种吸附剂组合使用。作为吸附剂,优选为硫酸镁、硫酸钠等干燥剂,活性炭和KYOWAAD系列(日本协和化学工业株式会社制造)。

[0106] (A) 成分优选为液态,其用凝胶渗透色谱(GPC)测定的重均分子量优选为200~10000、更优选为300~5000。如果所述分子量小于200,则有降解性变差的担心,如果所述分子量大于10000,则有时橡胶粒子的制备会变得困难。

[0107] 从是否易于制造的观点考虑,在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)优选为以通式(6)表示的成分。



[0109] 在式(6)中, R^9 相互独立地为以所述式(5a)或(5b)表示的含有自由基聚合性官能团的有机基团。 R^8 分别独立地为碳原子数为1~30的无取代或取代的一价烃基。作为碳原子数为1~30的一价烃基,具体而言,可例举出与 R^1 相同的基团,优选为甲基。 o 、 p 和 q 分别为 $0 \leq o \leq 10$ 、 $0 \leq p \leq 1000$ 、 $1 \leq q \leq 30$,优选为 $1 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq p \leq 500$ 、 $2 \leq q \leq 10$ 。

[0110] [橡胶粒子的制造方法]

[0111] 本发明的橡胶粒子可通过例如具有以下工序(i) ~ (iii)的方法进行制造。

[0112] (i)

[0113] 通过在含有在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行搅拌,从而制备O/W型乳液。

[0114] (ii)

[0115] 通过在自由基聚合引发剂(B)存在下将该O/W型乳液的油相成分中的(A)成分进行自由基聚合,从而使其固化,得到橡胶粒子的水分散液(C)。

[0116] (iii)

[0117] 通过干燥去除在工序(ii)中得到的橡胶粒子的水分散液(C)的为连续相的水,从而得到橡胶粒子。

[0118] 首先,对在工序(i) ~ (iii)中使用的各成分进行说明。

[0119] • 在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)

[0120] 作为在一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A),具体而言,可以使用与上述共聚物相同的共聚物。

[0121] • 表面活性剂

[0122] 对在工序(i)中使用的表面活性剂没有特别的限定,其为非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂或两性离子表面活性剂。它们可以单独使用一种、或也可以将两种以上适当地组合而进行使用。

[0123] 作为在此使用的非离子性表面活性剂,可例举出例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚氧乙烯氢化蓖麻油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯改性有机聚硅氧烷和聚氧乙烯聚氧丙烯改性有机聚硅氧烷等。

[0124] 作为阴离子性表面活性剂,可例举出例如十二烷基硫酸钠等烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磺酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、链烷磺酸盐、N-酰基牛磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、单烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚磺基琥珀酸盐、脂肪酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、N-酰基氨基酸盐、单烷基磷酸酯盐、二烷基磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐等。

[0125] 作为阳离子性表面活性剂,可例举出例如烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、聚氧乙烯烷基二甲基铵盐、二聚氧乙烯烷基甲基铵盐、三聚氧乙烯烷基铵盐、烷基苄基二甲基铵盐、烷基吡啶鎓盐、单烷基胺盐、单烷基酰氨基胺盐等。

[0126] 作为两性离子表面活性剂,可例举出烷基二甲基氧化胺、烷基二甲基羧基甜菜碱、烷基酰胺丙基二甲基羧基甜菜碱、烷基羟基磺基甜菜碱、烷基羧基甲基羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱等。

[0127] 从使用少量即可乳化上述油相成分、且能够形成微细的粒子的观点考虑,作为表面活性剂,优选为非离子性表面活性剂。

[0128] 相对于乳液100质量份,表面活性剂的添加量优选为0.01 ~ 20质量份、更优选为

0.05~10质量份。如果表面活性剂的添加量不足0.01质量份,则会产生不能乳化和不能形成微细粒子的问题。表面活性剂的添加量即使大于20质量份,其既不能将粒径变小,也不能提高橡胶粒子的分散性。另外,如果表面活性剂的添加量大于20质量份,则在后述的复合粒子制造工序中难以将聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆在橡胶粒子上。

[0129] 另外,相对于乳液100质量份,在该乳液中的一分子中具有至少2个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物(A)的含量优选为1~80质量份、更优选为10~60质量份。如果有有机硅-聚酯共聚物(A)的含量少于1质量份,则在效率上变得不利,如果有有机硅-聚酯共聚物(A)的含量多于80质量份,则难以得到橡胶粒子的水分散液。

[0130] • 自由基聚合引发剂(B)

[0131] 作为在将(A)成分进行自由基聚合时的(B)成分的自由基聚合引发剂,可以使用通常的自由基聚合引发剂,根据聚合方法,可以使用热聚合引发剂、光聚合引发剂或氧化还原聚合引发剂等。但是,通过光聚合方法,由紫外线照射等会产生一定量的热,另外,由于进行为放热反应的聚合反应,因而会产生某种程度的热,所以,即使在使用光聚合方法的情况下,也可以额外使用热聚合引发剂。

[0132] 作为热聚合引发剂,可例举出2,2'-偶氮双-(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、2,2-偶氮双-(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2-偶氮双-(N,N-二亚甲基)异丁基脒基二氢氯化物、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物、4,4'-偶氮双-(4-氰基戊酸)等偶氮系;过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;过氧化氢、叔丁基过氧化物、甲基乙基酮过氧化物等过氧化物和高氯酸钾、高氯酸钠等高氯酸盐等。

[0133] 作为光聚合引发剂,作为例子可例举出二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基)-2-丙基酮、1-羟基环己基苯基酮等苯乙酮衍生物;苯偶姻甲基醚、苯甲酰基乙基醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁基醚等苯偶姻烷基醚类;邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫化物、(4-苯甲酰基苄基)三甲基铵氯化物等二苯甲酮衍生物;噻吨酮(Thioxanthone)类化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦等酰基氧化膦衍生物;2-羟甲基丙腈、2,2'-{偶氮双(2-甲基-N-[1,1'-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺]}等偶氮系化合物等。

[0134] 作为氧化还原聚合引发剂,可例示出例如将如亚硫酸盐、L-抗坏血酸和亚铁盐那样的还原性化合物并用在上述过硫酸盐或过氧化物中,并将两者组合而成了的体系。另外,也可以并用热聚合引发剂和光聚合引发剂。

[0135] 作为(A)成分的聚合方法,出于后述的乳液稳定性的理由,优选为热聚合法或光聚合法。

[0136] 相对于(A)成分的总量,作为(B)成分的配合量优选为0.1~10质量%、更优选为0.5~5质量%。

[0137] 工序(i)

[0138] 在工序(i)中,通过以所述配合在含有(A)成分的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分,并进行搅拌,从而制备O/W型乳液。

[0139] 表面活性剂可以以预先溶解在水中的溶液的形式添加到油相成分中,也可以将水

和表面活性剂分别添加到油相成分中。

[0140] 另外, (B) 成分的自由基聚合引发剂也可以在本工序 (i) 中配合到油相成分中, 另外, 也可以在后述的工序 (ii) 之前添加到本工序 (i) 中得到的 O/W 型乳液中。

[0141] 在进行乳化时, 可以使用公知的乳化分散机。作为一般的乳化分散机, 可例举出均相混合机等高速旋转剪切型搅拌机、均化器等高速离心放射型搅拌机、均化器等高压喷射式乳化分散机、胶体磨机、超声波乳化机等。

[0142] 工序 (ii)

[0143] 在工序 (ii), 通过在自由基聚合引发剂 (B) 存在下将工序 (i) 中得到的 O/W 型乳液中的 (A) 成分进行自由基聚合, 从而得到橡胶粒子的水分散液 (C)。

[0144] 在工序 (i) 中不将 (B) 成分配合到乳液中的情况下, 在供于本工序 (ii) 之前, 将上述量的 (B) 成分配合到乳液中。

[0145] 通过将这样制备了的乳液的油相成分中的 (A) 成分由所述聚合法使之固化, 可以得到橡胶粒子的分散液。例如, 上述有机硅-聚酯共聚物的聚合可以通过在 30 ~ 70℃ 的温度条件下聚合 2 ~ 24 小时的氧化还原聚合、在 30 ~ 80℃ 的温度条件下聚合 10 ~ 24 小时的热聚合或光 (UV) 聚合来进行。在光聚合法的情况下, 也可以使用在 UV 照射时使用的光源和波长范围为本行业所熟知的公知的光聚合法。通过该方法, 可以得到体积平均粒径为 0.1 ~ 50 μm 的橡胶粒子的水分散液 (C)。

[0146] 工序 (iii)

[0147] 在工序 (iii) 中, 通过从得到了的橡胶粒子的水分散液 (C) 中干燥去除为连续相的水, 能够得到橡胶粒子。从橡胶粒子的水分散液 (C) 中干燥去除水的方法, 例如可以通过在常压条件下或减压条件下加热来进行, 具体而言, 可例举出将分散液在加热条件下静置而除去水分的方法; 一边在加热条件下一边使分散液搅拌流动而去除水分的方法; 以喷雾干燥器的方式将分散液喷雾且分散在热风气流中的方法和利用流动热介质的方法等。需要说明的是, 作为该操作的前处理, 既可以用加热脱水、过滤分离、倾析等方法浓缩分散液, 也可以根据需要用水或醇清洗分散液。

[0148] [复合粒子]

[0149] 对包覆在复合粒子的表面上的聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅的形状没有特别的限定, 但在后述的制造方法的情况下, 其为粒状。其粒径优选为小尺寸, 具体说来, 为 500 nm 以下。有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅可包覆橡胶粒子表面的一部分或全部, 但优选为遍布橡胶粒子表面整体, 大致无间隙地进行包覆。需要说明的是, 通过用电子显微镜观察粒子表面, 由此可以确认包覆的状态、形状及粒径。

[0150] [复合粒子的制造方法]

[0151] 本发明的复合粒子例如可以通过具有以下工序 (i) ~ (V) 的方法来制造。

[0152] (i)

[0153] 通过在含有在一分子中具有至少 2 个可自由基聚合的不饱和基团的有机硅-聚酯共聚物 (A) 的油相成分中添加含有表面活性剂的水相成分并进行乳化, 从而制备 O/W 型乳液。

[0154] (ii)

[0155] 通过在自由基聚合引发剂 (B) 存在下将该 O/W 型乳液的油相成分中的 (A) 成分进行

自由基聚合,从而使其固化,得到橡胶粒子的水分散液(C)。

[0156] (iii')

[0157] 在工序(ii)中所得到的橡胶粒子的水分散液(C)中添加碱性物质(E)。

[0158] (iv)

[0159] 通过向在添加了工序(iii')中得到的了碱性物质的橡胶粒子水分散液中添加选自以下述通式(7)表示的有机三烷氧基硅烷、以下述通式(8)表示的四烷氧基硅烷以及它们的水解物中的一种以上的(F),并使其发生缩合反应,从而用有聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆橡胶粒子的表面,得到复合粒子的水分散液。

[0160] (v)

[0161] 通过从在工序(iv)中得到了的复合粒子的水分散液中干燥去除为连续相的水,从而得到复合粒子。

[0162] 复合粒子的制造方法的工序(i)和工序(ii)与所述橡胶粒子的制造方法的工序(i)和(ii)相同。另外,在工序(iii')中,也可以添加为任意成分的(D)水,在工序(iv)中,还可以配合选自阳离子性表面活性剂和阳离子性水溶性高分子化合物中的一种以上。

[0163] 首先,对在工序(i)~(V)中使用的各成分进行说明。

[0164] • (D)水

[0165] 对可以在工序(iii')中添加的水没有特别的限定,可使用纯净水等,且包含在上述工序(ii)中得到的橡胶粒子的水分散液中的水和根据需要所添加的水。(D)成分的水的量优选为以使在工序(iii')中得到的橡胶粒子的水分散液中的橡胶粒子浓度成为1质量%~60质量%的方式进行配合。

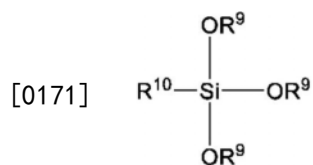
[0166] • (E)碱性物质

[0167] 就在工序(iii')中所添加的碱性物质而言,只要是作为后述的(F)成分的水解缩合反应的催化剂而发挥作用的物质即可,可以为任意的碱性物质,具体说来,可以使用例如氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等碱金属氢氧化物;氢氧化钙、氢氧化钡等碱土金属氢氧化物;碳酸钾、碳酸钠等碱金属碳酸盐;氨、一甲胺、二甲胺等胺类;四甲基氢氧化铵等氢氧化季铵等;更优选为水溶性、催化活性优异、通过挥发容易去除的氨,其也可以使用一般市售的氨水溶液。

[0168] (E)成分的添加量优选为在工序(iii')中得到的水分散液在25℃条件下的pH为9.0~13.0范围的量、更优选为pH为10.0~12.5范围的量。如果pH低于10.0,则后述的(F)成分的水解缩合反应不能充分进行;如果pH高于13.0,则后述的(F)成分的水解速度加快,有时会在橡胶粒子表面以外的部分发生水解缩合反应,包覆性变低。

[0169] (F)选自以通式(7)表示的有机三烷氧基硅烷、以通式(8)表示的四烷氧基硅烷及其水解物中的一种以上

[0170] 在工序(iv)中添加的(F)成分为选自以通式(7)表示的有机三烷氧基硅烷、以通式(8)表示的四烷氧基硅烷及其水解物中的一种以上。



— (7)

[0172] 在式(7)中, R^9 分别独立地为碳原子数为1~6的烷基, R^{10} 为碳原子数为1~20的无取代或取代的一价烃基。

[0173] $Si(OR^{11})_4$ (8)

[0174] 在式(8)中, R^{11} 分别独立地为碳原子数为1~6的一价烃基。

[0175] 通过在橡胶粒子中加入已述的选自以通式(7)表示的有机三烷氧基硅烷、以通式(8)表示的四烷氧基硅烷及其水解物中的一种以上,从而形成包覆橡胶粒子的聚有机硅倍半硅氧烷和/或二氧化硅。

[0176] 在式(7)中, R^9 为碳原子数为1~6的烷基,可例举出甲基、乙基、丙基、丁基等。在式(7)中, R^{10} 为碳原子数为1~20的无取代或取代的一价烃基。作为碳原子数为1~20的无取代或取代的一价烃基,可例举出甲基、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 -苯基丙基那样的芳烷基;氯甲基、3,3,3-三氟丙基等一价卤代烃基;以及用环氧基、氨基、巯基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基等取代了这些一价烃基的基团。

[0177] 在式(8)中, R^{11} 为碳原子数为1~6的一价烃基,具体而言,可例示出与 R^9 相同的一价烃基。

[0178] 用于包覆的有机三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷,具体而言,可例举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基三甲氧基硅烷、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟十二烷基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等。

[0179] 相对于(C)成分中的橡胶粒子100质量份,(F)成分的添加量优选为0.5~200质量份、更优选为1~50质量份。

[0180] (G)选自阳离子性表面活性剂和阳离子性水溶性高分子化合物中的一种以上

[0181] 在工序(iv)中,在配合上述(F)成分的同时,也可以配合作为(G)成分的选自阳离子性表面活性剂和阳离子性水溶性高分子化合物中的一种以上。

[0182] (G)成分具有促进水解了的(F)成分的缩合反应,使其生成聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅的作用。另外,还具有使生成了的聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅吸附在橡胶粒子表面上的作用。

[0183] 作为阳离子性表面活性剂,可例举出烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、聚氧乙烯烷基二甲基铵盐、二聚氧乙烯烷基甲基铵盐、三聚氧乙烯烷基铵盐、烷基苄基二甲基铵盐、烷基吡啶鎓盐、单烷基铵盐、单烷基酰胺铵盐等。其中,优选为烷基三甲基铵盐、更优选为十二烷基三甲基铵盐和十六烷基三甲基铵盐。

[0184] 作为阳离子性水溶性高分子化合物,可例举出例如二甲基二烯丙基氯化铵的聚合物、乙烯基咪唑啉的聚合物、甲基乙烯基咪唑啉鎓氯化物的聚合物、丙烯酸乙基三甲基氯化铵的聚合物、甲基丙烯酸乙基三甲基氯化铵的聚合物、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵的聚合物、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵的聚合物、表氯醇/二甲胺聚合物、乙烯亚胺的聚合物、乙烯亚胺聚合物的季化物、烯丙胺盐酸盐的聚合物、聚赖氨酸、阳离子淀粉、阳离子化纤维

素、壳聚糖、以及在它们中共聚具有非离子性基团或阴离子性基团的单体等的这些的衍生物等。其中,优选为二甲基二烯丙基氯化铵的聚合物。

[0185] 相对于在工序(iii')中得到的水分散液中的水100质量份,(G)成分的添加量优选为0.001~2质量份、更优选为0.005~1质量份的范围。如果(G)成分的添加量大于2质量份,则有产生未被包覆到橡胶粒子表面的聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅的担心。

[0186] 工序(iii')

[0187] 在工序(iii')中,将上述量的碱性物质(E)添加到在工序(ii)中得到的橡胶粒子的水分散液(C)中。对(E)成分的添加方法没有特别的限制,只要将(E)成分均匀溶解在于工序(ii)中得到了的橡胶粒子的水分散液(C)中即可。

[0188] 工序(iv)

[0189] 在工序(iv)中,通过向在工序(iii')中得到的添加了碱性物质的橡胶粒子水分散液中添加上述选自(F)有机三烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷及其水解物中的一种以上,且水解、缩合有机三烷氧基硅烷和/或四烷氧基硅烷,从而用聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆橡胶粒子的表面。具体而言,在已将选自(E)碱性物质、(G)阳离子性表面活性剂及阳离子性水溶性高分子化合物中的一种以上(任意)溶解在(C)橡胶粒子水分散液、(D)水(任意)中的水溶液中,添加选自(F)有机三烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷及其水解物中的一种以上,并使其水解、缩合。该缩合物、即将聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆在橡胶粒子的表面,形成复合粒子。

[0190] 就(F)成分的有机三烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷及其水解物的添加而言,优选为在使用具有螺旋桨叶片、平板叶片等通常的搅拌机搅拌下进行。有机三烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷及其水解物优选为以费时方式进行添加,滴加时间优选为1分钟~6小时、更优选为10分钟~3小时。

[0191] 滴加中的体系内温度优选为0~60℃、更优选为0~40℃的范围。如果为该范围的温度,则能够将聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆在橡胶粒子表面上。

[0192] 工序(v)

[0193] 在工序(iv)的水解、缩合反应结束后,通过从得到的本发明的复合粒子的水分散液中干燥去除为连续相的水,能够得到复合粒子。就水的去除而言,例如可以通过在常压条件下或减压条件下加热反应后的水分散液来进行,具体而言,可例举出将分散液在加热条件下静置而除去水分的方法、一边在加热条件下一边使分散液搅拌流动而去除水分的方法、以喷雾干燥器的方式将分散液喷雾且分散在热风气流中的方法和利用流动热介质的方法等。需要说明的是,作为该操作的前处理,既可以用加热脱水、过滤分离、倾析等方法浓缩分散液,也可以根据需要用水或醇清洗分散液。

[0194] 在通过从反应后的水分散液中干燥去除水而得到的生成物发生凝聚的情况下,可通过用气流粉碎机、球磨机、锤磨机等粉碎机进行碎解,从而能够得到用聚有机倍半硅氧烷和/或二氧化硅包覆橡胶粒子表面的复合粒子。

[0195] 实施例

[0196] 以下,示出实施例和比较例,对本发明更详细地进行说明,但本发明不限于下述实施例。另外,在例子中,运动粘度为在25℃条件下所测定的值,表示浓度及含有率的“%”表示为“质量%”。橡胶固化物的针入度为依照日本橡胶协会基准规格(SRIS)的规格所测定的

值。(A)成分的分子量为将通过GPC在下述条件下测定了的聚苯乙烯作为标准物质的重均分子量。

[0197] [测定条件]

[0198] 展开溶剂:四氢呋喃(THF)

[0199] 流量:0.60mL/min

[0200] 检测器:差示折射率检测器(RI)

[0201] 柱:

[0202] TSK Guardcolumn SuperH-H

[0203] TSKgel SuperHM-N

[0204] TSKgel SuperH 2500

[0205] (均为TOSOH CORPORATION制造)

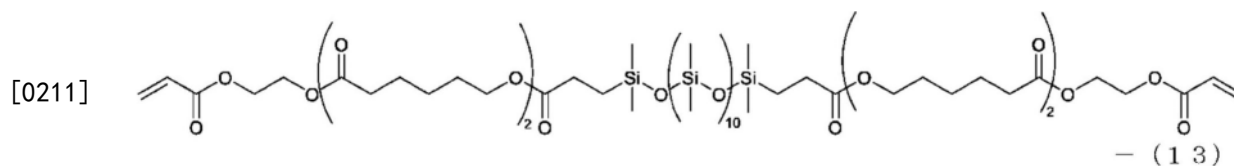
[0206] 柱温:40℃

[0207] 试样注入量:50μL(浓度为0.5质量%的THF溶液)

[0208] [实施例1]

[0209] [聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅的合成1]

[0210] 将300g羧基改性有机硅(分子量1200,羧基当量:0.187mol/100g)、202.75g聚-ε-己内酯单丙烯酸酯(商品名:PCL FA2D, Daicel Corporation制造,分子量344,羟值:0.291mol/100g)、200g脱水甲苯和6.85g4-二甲基氨基吡啶(DMAP)加入到具备有搅拌器、滴液漏斗、温度计和冷却管的1升玻璃烧瓶中,在冰浴条件下混合10分钟,在此用滴液漏斗滴加将168.9gN,N'-二环己基碳化二亚胺(DCC)已溶解在173.63g脱水甲苯中的溶液,且在滴加后在室温(20℃±10℃,下同)条件下熟化了20小时。在熟化后,加入200g甲苯、300g 0.5M盐酸进行洗涤,接着按碳酸氢钠水溶液、10%食盐水的顺序进行了水洗。在水洗后,添加硫酸镁、活性炭和KYOWAAD700(日本协和化学工业株式会社制造)各10g,并使其振荡2小时。在振荡后,通过加压过滤去除硫酸镁、活性炭和KYOWAAD700,添加0.09g为阻聚剂的二丁基羟基甲苯(BHT),在65℃、10mmHg以下的条件下蒸馏去除溶剂,从而得到了聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1(下述式(13)、重均分子量:1672)。



[0212] [橡胶粒子的制备]

[0213] 将120g合成的上述聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1和0.9g自由基聚合引发剂2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)装入到500mL的容器中,使用均相混合机以1500rpm转速进行搅拌使其溶解。接着,加入1.8g聚氧乙烯月桂基醚和42g水,在均相混合机中以5000rpm搅拌,结果成为O/W型乳液,被确认为增稠,并继续搅拌了10分钟。接着,一边以1500rpm转速进行搅拌,一边用77.1g水进行稀释,从而得到了白色的乳液。

[0214] 将该乳液转移到带有锚式搅拌叶片的搅拌装置的容量1L的玻璃烧瓶中,在添加158.2g水后,将其调温至52℃,搅拌20小时,从而得到了橡胶粒子的水分散液。

[0215] 使用光学显微镜观察了所得到的水分散液中的橡胶粒子的形状,结果其为球形,

且在使用电阻法粒度分布测定装置(Multisizer 3, Beckman Coulter, Inc. 制造)测定体积平均粒径,结果体积平均粒径为 $8.3\mu\text{m}$ 。

[0216] 使用将入口温度设定为 150°C 、出口温度设定为 80°C 的喷雾干燥器,在对所得到的橡胶粒子的水分散液的水分进行干燥,结果得到了白色~淡黄色的粉末状的橡胶粒子。

[0217] 另外,以如下的方式测定了构成橡胶粒子的橡胶的硬度。按上述比例混合聚- ϵ -己内酯丙烯酸酯改性有机硅1和2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈),且以厚度为10mm的方式将其注入到铝制培养皿中。在 70°C 条件下放置30分钟后,得到了不发粘(tackiness)的平状橡胶。在用AskerC硬度计进行测定时,该平状橡胶的硬度为71。

[0218] [实施例2]

[0219] [复合粒子的制备]

[0220] 以与实施例1同样的方法得到了橡胶粒子的水分散液。将得到的357g橡胶粒子的水分散液转移到带有锚式搅拌叶片的搅拌装置的1L玻璃烧瓶中,且添加了489.6g水、15.92g28%氨水溶液和0.344g40%二甲基二烯丙基氯化铵聚合物水溶液(商品名:ME聚合物H40W,日本东邦化学工业株式会社制造)。此时,液体的pH为11.3。在调温至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 后,耗时20分钟滴加15.28g甲基三甲氧基硅烷(相对于橡胶粒子100质量份,水解、缩合反应后的聚甲基倍半硅氧烷为8.7质量份的量),将在此期间的液温保持在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$,并继续搅拌了1小时。接着,将其加热至 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$,并在一直保持该温度的状态下搅拌1小时,从而完成了甲基三甲氧基硅烷的水解、缩合反应。

[0221] 使用加压过滤器,将在橡胶粒子的水分散液中使甲基三甲氧基硅烷进行水解、缩合反应了的液体脱水至水分约为30%。将脱水物转移到带有锚式搅拌叶片的搅拌装置的容量2L的玻璃烧瓶中,在添加1000g水,进行搅拌30分钟后,使用加压过滤器进行了脱水。将脱水物再次转移到带有锚式搅拌叶片的搅拌装置的容量2L的玻璃烧瓶中,在添加1000g水,进行搅拌30分钟后,使用加压过滤器进行了脱水。在热风流动干燥机中,在 105°C 的温度条件下干燥脱水物,并用气流粉碎机破碎干燥物,从而得到了具有流动性的粒子。

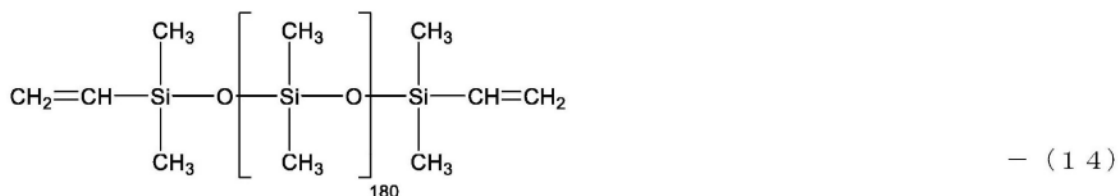
[0222] 用电子显微镜观察所得到的粒子,结果被确认为已成为以遍及整个表面的方式用粒状的聚有机倍半硅氧烷包覆了橡胶粒子表面的复合粒子(聚有机倍半硅氧烷包覆橡胶粒子)。

[0223] 使用表面活性剂,将所得到的复合粒子分散到水中,使用电阻法粒度分布测定装置(Multisizer 3, Beckman Coulter, Inc. 制造)进行测定,结果粒度分布与上述橡胶粒子的水分散液相同,体积平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 。

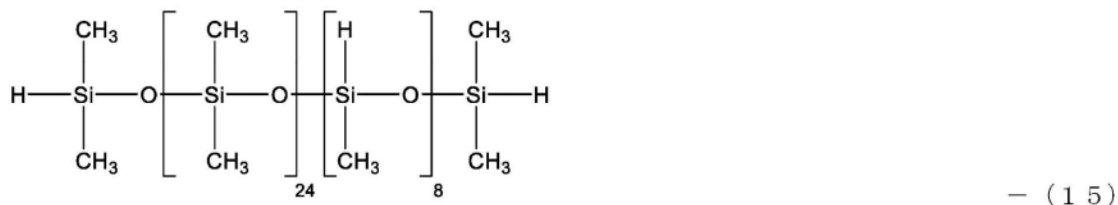
[0224] [比较例1]

[0225] [平状有机硅橡胶的制备]

[0226] 将以下述式(14)表示的运动粘度为 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 的25g甲基乙烯基聚硅氧烷和以下述式(15)表示的运动粘度为 $27\text{mm}^2/\text{s}$ 的1g甲基氢聚硅氧烷(相对于1个乙烯基,羟基为1.1个的配合量)装入到100mL的容器中,进行搅拌,使其溶解。接着,加入0.06g含有铂-乙烯基的二硅氧烷络合物的异十二烷溶液(铂含量为0.5%),进行搅拌,并以厚度为10mm的方式,将其流入到铝制培养皿中,在 40°C 条件下放置2天,从而制备了有机硅粒子的橡胶组成的平状橡胶。以与实施例1同样的方法测定了橡胶的硬度,结果该橡胶的硬度为60。



[0227]



[0228] [实施例3]

[0229] [橡胶的水解性评价(平状橡胶硬度经时测定)]

[0230] 用下述方法,对在上述实施例1中得到的由聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1构成的平状橡胶(橡胶硬度:71)和在比较例1中得到的由以上述式(14)表示的甲基乙烯基聚硅氧烷以及以上述式(15)表示的甲基氢聚硅氧烷构成的平状橡胶(橡胶硬度:60),进行了水解性评价。

[0231] 将上述两种平状橡胶样品放入到温度70℃、湿度90%的恒温恒湿器(IW222型、Yamato Scientific Co.,Ltd.制造)中,并进行静置,以天为单位测定橡胶硬度的变化。

[0232] 另外,将在实施例1中所得到的平状橡胶(橡胶硬度:71)分别静置在温度70℃的干燥机(DNE601型,Yamato Scientific Co.,Ltd.制造)中和在室温、湿度为65%的环境条件下(设想使用环境),以天为单位测定了橡胶硬度的变化。

[0233] 表1

[0234]

	橡胶硬度 (Asker C)			
	开始时	40天后	70天后	160天后
实施例1 橡胶样品 温度70℃/湿度90%	71	67	50	33 (部分液化)
比较例1 橡胶样品 温度70℃/湿度90%	60	60	60	60
实施例1 橡胶样品 温度70℃/湿度0%	71	71	71	71
实施例1 橡胶样品 室温/湿度65%	71	71	71	71

[0235] 就实施例1的静置在恒温恒湿器中的平状橡胶样品而言,由于具有聚-ε-己内酯结构,在温度70℃、湿度90%的高温多湿环境条件下橡胶硬度降低,因此推测其具有水解性。另一方面,就比较例1的平状橡胶样品而言,由于在构成橡胶的成分中未使用聚酯那样的具有水解性官能团的成分,即使在高温多湿环境条件下橡胶硬度也为恒定,因此推测为不具有降解性。就实施例1的静置在70℃干燥机中的平状橡胶样品而言,由于没有产生橡胶硬度的降低,因此推测如果没有在水分的存在下,则不会发生降解。就实施例1的在已设想的使

用环境的在室温、湿度约为65%的环境条件下静置着的平状橡胶样品而言,在160天的测定期间内没有产生橡胶硬度的降低,因此可以推测在该测定期间中在实际使用环境条件下是稳定的。

[0236] [实施例4]

[0237] [聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1的生物降解性评价]

[0238] 根据生物降解度评价了生物降解性。通过使用以OECD 301F为基准的活性污泥的方法测定了生物降解度。活性污泥使用城市污水处理厂的活性污泥,其悬浮物质浓度为2400mg/L。作为基准物质,使用苯甲酸钠,且根据下述式算出生物降解度。

[0239] [算数式1]

$$[0240] \quad \text{生物降解度 (\%)} = \frac{\text{BOD-B}}{\text{TOD}} \times 100 \quad - (16)$$

[0241] BOD: 试验悬浮液或操作对照组的生化耗氧量 (测量值:mg)

[0242] B: 接种源空白的平均生化耗氧量 (测量值:mg)

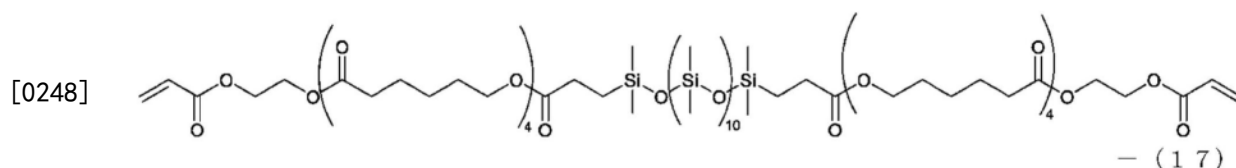
[0243] TOD: 在受试物或苯甲酸钠被完全氧化的情况下所需要的理论耗氧量 (计算值:mg)

[0244] 用所述方法,在培养温度22±1℃条件下进行28天测定,结果聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1的生物降解度在28天后平均为26%。因此,可以推测,在使用该粒子后,经过陆地水直接向海洋流出的情况下,不会作为粒子继续残留在环境中,最终会被降解。

[0245] [实施例5]

[0246] [聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅的合成2]

[0247] 在实施例1中,使用224.57g聚-ε-己内酯单丙烯酸酯 (商品名:PCL FA4DT, Daicel Corporation制造,分子量572,羟值0.175mol/100g),取代聚-ε-己内酯单丙烯酸酯 (商品名:PCL FA2D, Daicel Corporation制造),且分别将羧基改性有机硅从300g变更为200g,将4-二甲基氨基吡啶 (DMAP) 从6.85g变更为4.52g,将N,N'-二环己基碳化二亚胺 (DCC) 从168.9g变更为77.17g,并将溶解DCC的脱水甲苯从173.63g变更为77.17g,其它以与实施例1同样的方法进行合成,从而得到了聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅2 (下述式 (17),重均分子量:2130)。



[0249] [橡胶粒子的制备]

[0250] 用聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅2替代在实施例1中使用了的聚-ε-己内酯丙烯酸酯改性有机硅1,其它以与实施例1同样的方法,得到了橡胶粒子的水分散液。用光学显微镜观察所得到的水分散液中的橡胶粒子的形状,结果其为球形,使用电阻法粒度分布测定装置 (Multisizer 3, Beckman Coulter, Inc. 制造) 测定体积平均粒径,结果体积平均粒径为4.2μm。与实施例1同样,将该水分散液使用喷雾干燥机除去水,结果得到了白色~淡黄色的粉体 (图1)。另外,以与实施例1同样的方法测定构成橡胶粒子的橡胶的硬度,结果该橡胶的硬度为75。

[0251] [实施例6]

[0252] 与实施例2同样的方法,从在实施例5中得到的橡胶粒子的水分散液得到了用聚有机倍半硅氧烷包覆的复合粒子。使用表面活性剂将所得到的复合粒子分散在水中,在使用电阻法粒度分布测定装置(Multisizer 3, Beckman Coulter, Inc. 制造)进行测定时,粒度分布与上述橡胶粒子的水分散液相同,体积平均粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 。

[0253] 用电子显微镜观察所得到的粒子,结果被确认为已成为橡胶粒子表面以遍及整个表面的方式被粒子形状的聚有机倍半硅氧烷包覆了的复合粒子(包覆聚有机倍半硅氧烷的橡胶粒子)(图2)。

[0254] [工业上的可利用性]

[0255] 本发明的橡胶粒子和复合粒子由于其特征性的结构组成和结构,被期待特别对化妆品等方面为有用。由于在实施例6中制备了的粒子比在实施例2中制备的粒子在分子中具有多的聚- ϵ -己内酯结构,因此也期待在实施例6中制备了的粒子有更高的降解特性的表达。

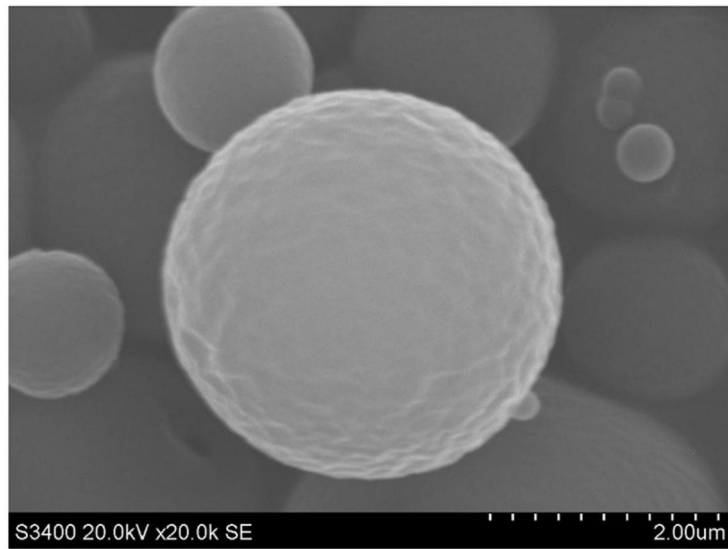


图1

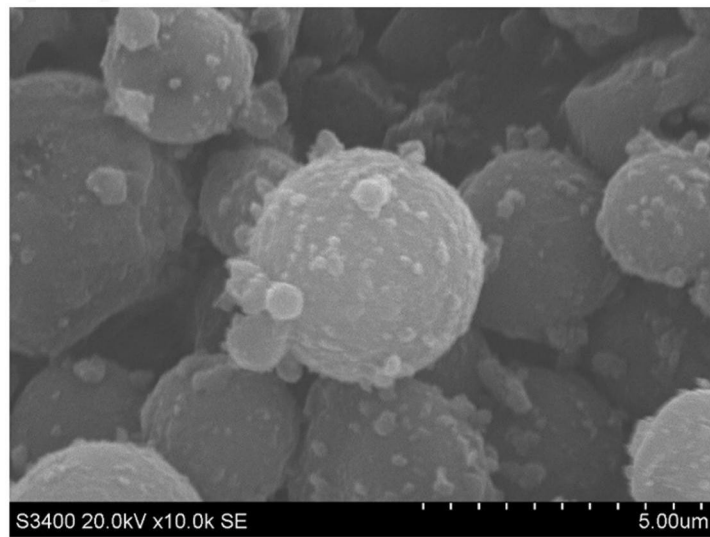


图2