

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4329948号
(P4329948)

(45) 発行日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 77/06 (2006.01)
C O 8 G 77/08 (2006.01)
C O 8 G 77/12 (2006.01)
C O 8 G 77/14 (2006.01)
C O 8 G 77/20 (2006.01)

請求項の数 4 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-113679
 (22) 出願日 平成10年4月23日(1998.4.23)
 (65) 公開番号 特開平11-71459
 (43) 公開日 平成11年3月16日(1999.3.16)
 審査請求日 平成16年7月13日(2004.7.13)
 (31) 優先権主張番号 9708182.2
 (32) 優先日 平成9年4月23日(1997.4.23)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

前置審査

(73) 特許権者 592015259
 ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム
 DOW CORNING SOCIETE
 ANONYME
 ベルギー国、7180 セネフェ、パルク
 ・アンダストリエル(番地なし)
 PARC INDUSTRIEL, 71
 80 SENEFFE, BELGIUM
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中シリコーンエマルジョンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連鎖伸長反応性末端基を有する少なくとも1つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも1つのオルガノシリコン物質、及び該連鎖伸長反応の金属含有触媒を混合して組成物(I)を形成し、該組成物(I)を少なくとも1つの界面活性剤、及び水と混合して混合物を形成し、次いで該混合物を乳化させ、乳化された油滴中で連鎖伸長反応による重合をさせることを特徴とする、水中シリコーンエマルジョンの製造方法。

【請求項 2】

連鎖伸長反応性末端基を有する少なくとも1つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも1つのオルガノシリコン物質、該連鎖伸長反応の金属含有触媒、及び界面活性剤を混合して組成物(I')を形成し、組成物(I')を水と混合して混合物を形成し、次いで該混合物を乳化させ、乳化された油滴中で連鎖伸長反応による重合をさせることを特徴とする、水中シリコーンエマルジョンの製造方法。

【請求項 3】

前記ポリシロキサンの連鎖伸長反応性末端基が脂肪族不飽和基であり、前記オルガノシリコン物質がSi-H基を少なくとも1つ有するポリシロキサンであり、前記触媒が白金又はロジウムを含有する触媒であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリシロキサンの連鎖伸長反応性末端基がSi-OH基であり、前記オルガノシリ

10

20

コン物質が少なくとも1つのアルコキシ基を有するポリシロキサンであり、前記触媒が金属を含有する触媒であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水中シリコーンエマルジョンの製造方法に関するものである。より詳細には、本発明は、水に懸濁されたシリコーンの小滴の内部で、連鎖伸長によって、シリコーンが重合する、簡単な水中シリコーンエマルジョンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

水中シリコーンエマルジョン（以下、「s/wエマルジョン」）を製造するための幾つかの技術が、当該技術分野で知られている。1つの技術である、エマルジョン重合は、例えば、欧州特許出願第268982号、同第459500号及び同第698633号に記載されている。この方法は、低分子量のシリコーンと、陰イオン又は陽イオン界面活性剤を、高剪断発生装置中で、乳化させることを必要とする。シリコーンは、強酸又は塩基の添加によって重合させられるが、昇温下であることが多い。この方法は、比較的高分子量の水中シリコーン系ポリマー（例えば $< 900000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ ）エマルジョンを生成し得る。

【0003】

しかしながら、エマルジョン重合は、多くの欠点を有している。例えば、エマルジョン重合方法の重合は、シリコーンと水の界面で生じる。この様なので、重合の速度が、表面積が大きいために、より小さな粒子でより速く、従って、大きい粒径の、高分子量の水中シリコーン系ゴムエマルジョンを製造するのは不可能である。同様に、エマルジョン重合は、不利である多くの製造工程及び/又は物質を要する。例えば、エマルジョン重合は、長いバッチ時間や、苛性物質（中和させられなければならない、強酸又は塩基触媒）を必要とする。最後に、エマルジョン重合から得られるエマルジョンは、その製造に使用される物質のために、有用性が制限され得る。例えば、これらのエマルジョンに使用される陰イオン又は陽イオン界面活性剤は、皮膚に炎症をおこさせ、それらは、エマルジョンが混合される製品の安定性に影響を与え得る。

【0004】

s/wエマルジョンを製造するための第2の技術は、機械的なエマルジョンである。この方法では、シリコーン系ポリマーは、様々な界面活性剤及び水を用いて、機械的に乳化させられる。この方法では、様々な粒径のシリコーン系留分が高い、陰イオン、陽イオン、非イオン又は両性エマルジョンを製造することができる。同様に、この方法は、製造時間が比較的短く、製造に加熱又は中和工程を必要としない点で、エマルジョン重合よりも有利である。

【0005】

しかしながら、機械的なエマルジョンは、混合機によって引き起こされる剪断応力によって制限される。例えば、従来の混合機は、25で約 $600000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の粘度のシリコーン系ポリマーに限定されることが多い。

【0006】

【課題を解決するための手段】

我々は、より望まれるs/wエマルジョンの製造方法、及び、広範囲の物理的特徴を有する新規なs/wエマルジョンをここで見出した。

【0007】

本発明は、その見地の1つに、(I)少なくとも1つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも1つのオルガノシリコン物質、及び、連鎖伸長反応用の金属を含有する触媒を含む組成物、(II)少なくとも1つの界面活性剤、及び、(III)水からなる物質を混合して、混合物を形成させて、次いで該混合物を乳化させ、乳化された油滴中で連鎖伸長反応による重合をさせることからなる、水中シリ

10

20

30

40

50

コーンエマルジョンの製造方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明の方法によって製造される s / w エマルジョンは、シリコーン留分をかなりの体積有し、高分子量のシリコーンゴムを含有する大粒径を有する新規物質等の、非常に多種類のシリコーン体積留分、粒径、及び、分子量を有し得る。その上、本発明の方法は、小滴の内部のシリコーンの粒径及び分子量が独立したパラメーターである、エマルジョンを生じさせる。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明によると、混合物は、(I) 少なくとも 1 つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも 1 つのオルガノシリコン物質、及び、連鎖伸長反応用の金属を含有する触媒を含む組成物、(I I) 少なくとも 1 つの界面活性剤、及び(I I I) 水を混合することによって、調製される。

【 0 0 1 0 】

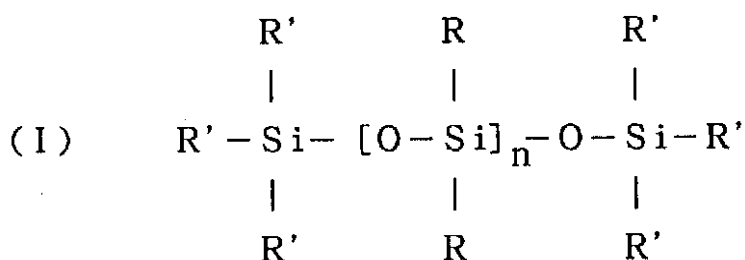
本発明による、(I) 少なくとも 1 つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも 1 つのオルガノシリコン物質、及び、連鎖伸長反応用の金属を含有する触媒を含む組成物は、臨界的なものではなく、本発明で使用され得る連鎖伸長反応によって重合するようなものである。このような連鎖伸長反応は一般に、(1) 他のポリシロキサンの末端基と反応する末端基を有するポリシロキサン、又は、(2) シラン等の連鎖伸長剤を用いて、鎖が伸長させられる反応性の末端基を有するポリシロキサンを必要とする。代わりに、少量の連鎖伸長が、ポリシロキサンの末端でない部位で生じ得る。

【 0 0 1 1 】

ポリシロキサン(ポリシロキサンはまた、シリコーン又はオルガノポリシロキサンとも呼ばれる。)による、連鎖伸長反応は、当該技術分野において知られており、例えば、白金又はロジウムを含有する触媒の存在下で、 $\text{Si}-\text{H}$ が脂肪族不飽和基と反応する、ヒドロシリル化反応を必要とし得る。その代わりに、反応は、金属を含有する触媒の存在下で、アルコキシ基(例えばアルコキシシラン、シリケート又はアルコキシシロキサン)と、 $\text{Si}-\text{OH}$ (例えばポリマー)の反応を必要とし得る。更に他の反応は、水の存在下で、 $\text{CH}_3\text{COOSi}-$ と $\text{Si}-\text{OH}$ の反応を、 $\text{R}_2\text{C}=\text{NOSi}$ と $\text{Si}-\text{OH}$ の反応を、又は、金属を含有する触媒の存在下で、 $\text{Si}-\text{H}$ と $\text{Si}-\text{OH}$ の反応を必要とし得る。上記反応で使用するポリシロキサンは一般に、下記構造の実質的に直鎖状のポリマーからなる。:

【 0 0 1 2 】

【化 1】



【 0 0 1 3 】

この構造において、それぞれの R 及び R' は、独立に、アルキル(例えば、メチル、エチル、プロピル又はブチル)、アリール(例えばフェニル)、又は、上記に記載される連鎖伸長反応に必要な基(「反応性基」、例えば水素、ビニル、アリル又はヘキセニル等の脂肪族不飽和基、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ又はプロポキシ等のアルコキシ、アルコキシ-アルコキシ、アセトキシ、アミノ等)等の、炭素原子を 20 まで有する炭化水素基

を表す。但し、平均で、ポリマー当たり、1～2の反応性基が(1と2を含む)存在しており、nは、1より大きい正数である。好ましくは過半数の、より好ましくは反応性基の>90%、最も好ましくは>98%が、末端基、即ちR'である。

好ましくは、nは、25で約1～約 1×10^6 mm²/sの粘度のポリシロキサンを生じる整数である。

【0014】

望む場合には、ポリシロキサン(I)は、本発明に影響を与えずに、少量の分岐(例えば、シロキサン単位の2mol%未満)を有していてもよい、即ち、ポリマーは「実質的に直鎖状」である。更に、望む場合は、R及びR'基は、例えば、窒素を含有する基(例えば、アミノ基)、エポキシ基、硫黄を含有する基、ケイ素を含有する基、酸素を含有する基等で置換されていてもよい。しかしながら、R基の少なくとも80%がアルキルであるのが好ましく、アルキル基がメチル基であるのが、より好ましい。

10

【0015】

連鎖伸長反応によってポリシロキサンと反応する、オルガノシリコン物質は、第2のポリシロキサン又は連鎖伸長剤として働く物質のどちらか一方である。オルガノシリコン物質がポリシロキサンである場合、それはまた、上記に記載された構造(I)を有するのが一般的であるであろう。しかしながら、この様な状況では、反応の1つのポリシロキサンは、1つの反応性基からなり、第2のポリシロキサンは、第1と反応する第2の反応性基からなるであろう。

【0016】

オルガノシリコン物質が、連鎖伸長剤からなる場合は、それは、シラン、シロキサン(例えば、ジシロキサン又はトリシロキサン)又はシラザン等の物質であり得る。例えば、少なくとも1つのSi-OH基を有する、上記構造(I)によるポリシロキサンからなる組成物は、スズ又はチタンを含有する触媒の存在下で、アルコキシシラン(例えば、ジアルコキシシラン又はトリアルコキシシラン)を使用することによって鎖が伸長され得る。

20

【0017】

上記連鎖伸長反応で使用される金属を含有する触媒は、特定の反応にとって固有であることが多い。しかしながら、この様な触媒は、当該技術分野において知られている。一般にそれらは、白金、ロジウム、スズ、チタン、銅、鉛等の金属を含有する物質である。

【0018】

本発明の好ましい実施態様において、ポリシロキサンは、脂肪族不飽和基を少なくとも1つ有する、好ましくは末端基を有しており、オルガノシリコン物質は、ヒドロシリル化触媒の存在下で、Si-H基を少なくとも1つ有する、好ましくは末端基を有する、シロキサン又はポリシロキサンである。脂肪族不飽和基を少なくとも1つ有するポリシロキサンは、構造(I)を有している(式中、R、R'及びnは上記に定義される通りであるが、但し、平均で、ポリマー当たり、脂肪族不飽和基からなるR又はR'基が1～2(1と2を含む)存在している。)。

30

【0019】

代表的な脂肪族不飽和基としては、ビニル、アリル、ヘキセニル及びシクロヘキセニル、又は、R"CH=CHR'基(式中、R"はケイ素原子に結合した2価の脂肪族鎖を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。)等が挙げられる。Si-H基を少なくとも1つ有するオルガノシリコン物質は、上記構造(I)を有しているのが好ましい(式中、R、R'及びnは上記に定義される通りであるが、但し、平均で、水素原子からなるR又はR'基が1～2(1と2を含む)存在しており、nは、0又は正数である。)。この物質は、ポリマーであっても、低めの分子量の物質、例えばシロキサン(例えば、ジシロキサン又はトリシロキサン)であってもよい。

40

【0020】

脂肪族不飽和基を少なくとも1つ有するポリシロキサン、及び、Si-H基を少なくとも1つ有するオルガノシリコン物質は、ヒドロシリル化触媒の存在下で、反応する。この様な触媒は、当該技術分野において知られており、例えば、白金やロジウムを含有する物質

50

が挙げられ得る。これらの触媒は、シリカゲル又は粉末状の木炭等の担体上に担持された白金又はロジウム、若しくは、塩化白金、白金と塩化白金酸との塩等の他の適当な化合物等のいかなる公知の形態をとってもよい。好ましい物質は、オルガノシリコン系に分散が容易であり、混合物の色に影響を与えないので、一般に入手可能な6水和物又は無水の形態のどちらかの、塩化白金酸である。白金又はロジウムの錯体もまた使用され得り、例えば、塩化白金酸・6水和物とジビニルテトラメチルジシロキサンから調製される。一般に、これらの触媒は、組成物(I)の重量を基準にして、約0.0001~10wt%の量で使用される。

【0021】

本発明の第2の好ましい実施態様において、ポリシロキサンは、Si-OH基を少なくとも1つ、好ましくは末端基を有しており、オルガノシリコン物質は、金属を含有する触媒の存在下で、アルコキシ基を少なくとも1つ有する、好ましくはSi-OR基を少なくとも1つ有するシロキサン、又は、アルコキシ基を少なくとも2つ有するアルコキシシランを有する。この場合において、Si-OH基を少なくとも1つ有するポリシロキサンは、構造(I)を有している(式中、R、R'及びnは上記に定義される通りであり、平均で、ヒドロキシル基(OH)からなるR又はR'基が1~2(1と2を含む)存在している。)。アルコキシ基を少なくとも1つ有するオルガノシリコン物質は、構造(I)を有し得る(式中、R、R'及びnは上記に定義される通りであり、平均で、例えば構造(OR)の(式中、Rは上記に定義される通りである。))アルコキシ基からなるR又はR'基が1~2(1と2を含む)存在しており、nは0又は正数である。)。代わりに、オルガノシリコン物質は、構造 $R_m Si(OR)_{4-m}$ (式中、Rは上記に定義される通りであり、mは0~2である。))のシランであり得る。アルコキシ基を含有する他の物質(例えば、アルコキシ-アルコキシ)もまた、本発明中で使用され得る。

【0022】

Si-ORとSi-OHとの反応のための様々な金属触媒が、当該技術分野において知られており、例えば、有機スズ塩、チタン酸塩、若しくは、チタンキレート又は錯体等の有機金属化合物等が使用され得る。触媒の例としては、オクタン酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ、ジメトキシジブチルスズ、トリセロチン酸イソブチルスズ、ジブチル酸ジメチルスズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ、酒石酸トリエチルスズ、オレイン酸スズ、ナフテン酸スズ、ブチル酸スズ、酢酸スズ、安息香酸スズ、セバシン酸スズ、琥珀酸スズ、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラフェニル、チタン酸テトラオクタデシル、ナフテン酸チタン、チタン酸エチルトリエタノールアミン、チタニウムジイソプロピルジエチルアセトアセテート、チタニウムジイソプロポキシジアセチルアセトナート、及び、チタニウムテトラアルコキサイド(但し、アルコキサイドはブトキシ又はプロポキシである。))等が挙げられる。一般に、これらの触媒は、組成物(I)の重量を基準にして、約0.0001~10wt%の量で使用される。

【0023】

限られた数の化合物しか例示されていないが、少なくとも1つのポリシロキサン、該ポリシロキサンと連鎖伸長反応によって反応する少なくとも1つのオルガノシリコン物質、及び、連鎖伸長反応の金属を含有する触媒を含む、いかなる組成物も、本発明では使用され得る。

エマルジョンを形成させるために使用される混合物はまた、界面活性剤(II)を少なくとも1つ含有している。これは、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、アルキルポリサッカライド、両性界面活性剤等であり得る。

【0024】

非イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、及びポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びジエチレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

陽イオン界面活性剤の例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシル - トリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、タロートリメチルアンモニウムヒドロキシド及びココトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の、水酸化第 4 級アンモニウム、並びに、これらの物質の対応する塩、脂肪酸アミン及びアミド、並びにそれらの誘導体、及び、脂肪族脂肪酸アミン等の脂肪酸アミンとアミドの塩、並びにそれらの誘導体、脂肪鎖を有する芳香族アミンの同族体、脂肪族ジアミンから誘導される脂肪族アミド、二置換されたアミンから誘導される脂肪族アミド、エチレンジアミンの誘導体、アミノアルコールのアミド誘導体、長鎖の脂肪酸のアミン塩、二置換されたジアミンの脂肪族アミドから誘導される第 4 級アンモニウム塩基、ベンズイミダゾリンの第 4 級アンモニウム塩基、ピリジンの塩基性化合物、及び、その誘導体、スルホニウム化合物、ベタインの第 4 級アンモニウム化合物、エチレンジアミンのウレタン、ポリエチレンジアミン及びポリプロパノールポリエタノールアミン等が挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

適する陰イオン界面活性剤の例としては、硫酸ラウリル等の硫酸アルキル、アクリル酸エステル / アクリル酸アルキル (C 1 0 ~ 3 0) クロスポリマー等のポリマー、ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、及び、ミリスチルベンゼンスルホン酸等の、アルキルベンゼンスルホン酸、及び、塩；モノアルキルポリオキエチレンエーテルの硫酸エステル；アルキルナフチルスルホン酸；アルカリ金属のスルホレシネート、スルホン化されたココナッツ油酸のモノグリセリド等の、スルホン化された脂肪酸のグリセリルエステル、スルホン化された 1 価のアルコールエステルの塩、アミノスルホン酸のアミド、脂肪酸ニトリルのスルホン化された生成物、スルホン化された芳香族炭化水素、ホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸の縮合生成物、オクタヒドロアントラセンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸のアルカリ金属、スルホン酸エステル、及びスルホン酸アルカリル等が挙げられる。

20

【 0 0 2 7 】

適するアルキルポリサッカライドの例としては、例えば、構造 $R^1 - O - (R^2 O)_m - (G)_n$ の物質が挙げられる。式中、 R^1 は、直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルケニル基、又はアルキルフェニル基を表し、 R^2 はアルキレン基を表し、G は還元糖を表し、m は 0 又は正数を表し、n は上記した通り正数を表し、例えば、米国特許第 5 0 3 5 8 3 2 号明細書に記載されている。

30

【 0 0 2 8 】

適する両性界面活性剤の例としては、ベタインコカミドプロピル及びヒドロキシ硫酸コカミドプロピル等が挙げられる。

上記界面活性剤は、個々に使用してもよいし、組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 2 9 】

エマルジョン中のシリコーンの粒径は、因子の中で、使用される界面活性剤の量及びタイプに依存する。使用される界面活性剤の量は、界面活性剤に依存して変わりうるが、一般には、組成物 (I) の全重量を基準にして、約 1 ~ 3 0 w t % の量で使用される。本発明のエマルジョンを形成させるのに使用される、最後の物質は、エマルジョンの連続相を形成し、シリコーンの油滴が分散される水である。

40

【 0 0 3 0 】

望む場合は、他の物質を、エマルジョンのいずれかの相に添加してもよい。例えば、連鎖伸長反応を助ける物質 (例えば他の連鎖伸長剤)、従来の抑制剤、香料、着色剤、増粘剤、保存剤、可塑剤、活性成分 (例えば、薬) 等を、本発明で使用する事ができる。

【 0 0 3 1 】

50

本発明によると、組成物（Ⅰ）、界面活性剤（ⅠⅠ）及び水（ⅠⅠⅠ）は、単に攪拌することによって、混合させられて、粗大な油中水混合物を形成させる。次いで、この混合物を乳化させる。乳化の間、粗大な油中水混合物は、細かい水中シリコンエマルジョンに転化させられる。乳化は、パッチ混合機、コロイドミル又はラインミキサー等の従来の手段によって、なし遂げられ得る。この様に、乳化工程は簡単で早い。

【 0 0 3 2 】

組成物（Ⅰ）、界面活性剤（ⅠⅠ）及び水（ⅠⅠⅠ）は、全てを一度に混合してもよいし、その代わりに、物質を、なんらかの順序で混合してもよい。しかしながら、組成物（Ⅰ）のポリシロキサン、オルガノシリコン物質、及び、金属を含有する触媒を混合すると、重合反応が始まる。この様なので、組成物（Ⅰ）の成分の１つを、最後に混合するのが好ましいであろう。例えば、金属を含有する触媒、若しくは、ポリシロキサン又はオルガノシリコン物質のどちらかを、混合物に最後に混合するのが好ましい。

10

【 0 0 3 3 】

我々は、陰イオン界面活性剤は、ヒドロシリル化触媒の存在下での、脂肪族不飽和基を少なくとも１つ有するポリシロキサンと、 Si-H 基を少なくとも１つ有するオルガノシリコン物質との間の連鎖伸長反応の速度を増加させることが多いことを見出した。この様なので、これらの反応物が使用される本発明の好ましい実施態様においては、不飽和基を含有するポリシロキサンと、金属を含有する触媒（例えば、白金）を初めに混合し、次いで陰イオン界面活性剤とオルガノシリコン物質（例えば、 Si-H 物質）の混合物中に混合するのが好ましいことが多い。この代わりに、重合抑制剤を添加して、反応速度を制御してもよい。

20

【 0 0 3 4 】

上記物質を混合した後、次いで水を添加して、シリコン相を転化させて、上記に記載される通り、水中にシリコンの小滴を形成させる。添加後、連鎖伸長反応は、全ての物質が反応するか、反応が抑制されるまで、シリコン小滴中で続けられる。

【 0 0 3 5 】

最初の相転化工程で使用される、水及び／又は界面活性剤の量は、最終のエマルジョンの粒径に影響を与え得る。例えば、２つの例で、エマルジョンが、同量の水を用いて形成される場合、しかし、第１の場合は、大量の水が、相転化工程前に混合され、第２の場合は、少量の水が相転化工程前に混合され、引き続いて、残りの更なる水を相転化後に混合する場合、第１のエマルジョンは一般に、第２のエマルジョンよりも、大きい粒径のものになるであろう。

30

【 0 0 3 6 】

どのように水が添加（即ち、転化の前及び後）されようが、使用される水のトータル量は一般に、エマルジョンの重量を基準にして、約１～９９ｗｔ％、好ましくは約６～約９９ｗｔ％である。

【 0 0 3 7 】

小滴内のシリコンは、シリコンがバルクで混合されたが如く（即ち、非乳化）、一般に同じ粘度を有するという事実によって示される通り、本発明の重合は、連鎖伸長によって、油滴の内部で起こる（即ち、 o/w 界面ではない）。この様なので、重合度は、小滴サイズによって制御されないが、連鎖伸長に使用される物質の比によって制御される。これにより、代わりに、高粘度のポリシロキサンを含有する広範囲にわたる単分散の小滴サイズの製造が可能になる。更に、この技術により、シリコンの体積留分が高いエマルジョンの製造が可能になる。

40

【 0 0 3 8 】

本発明の方法の他の利点は、熱、並びに、酸又は塩基触媒を用いずに、比較的短時間で、広範囲の界面活性剤を使用して、行われ得ることである。

【 0 0 3 9 】

本発明のエマルジョンは一般に、約１～約９４ｗｔ％の範囲の、シリコンが装填され得る。シリコンの分子量は、２５で約１ mm^2/s ～２５で１０^８ mm^2/s を超過

50

する範囲であり得る。エマルジョンの平均粒径は、約 $0.3 \sim 100$ を超過するマイクロメートルで変わり得る。特に、この方法では、平均粒径が約 0.3 マイクロメートルの範囲で、シリコンの粘度が $10^5 \text{ mm}^2/\text{s}$ より大きい、これまでに知られていないエマルジョンが製造されるという、事実が適切である。特に、我々は、平均粒径が約 0.3 マイクロメートル、好ましくは $1 \sim 100$ マイクロメートルの範囲で、シリコンの粘度が $10^6 \sim 10^8 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲のエマルジョンを見出した。

【0040】

本発明のエマルジョンはまた、多くの他の実用的な利点を有している。例えば、本発明のエマルジョンは、小滴中の高分子量のシリコンを、容易に取扱可能にする。同様に、本発明の小滴中のシリコンは一般に、シリコンがバルクで混合されたが如く、同様の粘度を有するので、エマルジョンの前に、シリコンの粘度を決定することができる。また、これにより、エマルジョン中のシリコン上で、品質のチェックを容易に行うことが可能になる。

【0041】

本発明のエマルジョンは、シリコン系エマルジョンの標準的な用途で有用である。従って、それらは、毛髪、皮膚、粘膜、歯等の、個人のケア用途で有用である。これらの用途において、シリコンは潤滑性があり、スキนครリーム、スキンケアローション、保湿剤、ざ瘡又は皺の除去等のフェイシャルトリートメント、パーソナル及びフェイシャル洗顔剤、バスオイル、香料、香水、オーデコロン、香粉、日焼け止め剤、プレシェイプ及びアフターシェイプローション、ひげ剃り用石鹸、及び、ひげ剃り用石鹸の泡の特性を向上させるであろう。それは、同様に、ヘアーシャンプー、ヘアーコンディショナー、ヘアスプレー、ムース、パーマメント、除毛剤、及び、キューティクルコーティング剤に使用され得り、調節利益を与える。化粧品では、メーキャップ、着色化粧品、ファンデーション、頬紅、口紅、アイライナー、マスカラ、油除去剤、着色化粧品除去剤及びパウダーにおいて、顔料用の、レベリング剤及び展着剤として、それは機能する。同様に、ビタミン、有機系日焼け止め剤、セラミド、医薬品等の、油溶性及び水溶性物質用の、送達系として有用である。スティック、ジェル、ローションエアゾール、及びロールオンに混合する場合、本発明のエマルジョンは、乾燥した絹の様な滑らかさを与える。

【0042】

個人用ケア製品に使用する場合、それらは一般に、個人用ケア製品の約 $0.01 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 25$ 重量%の量で混合される。それらは、選択されたその個人用ケア製品のための、従来の成分に添加される。従って、沈殿ポリマー (deposition polymer)、界面活性剤、洗浄剤、抗菌剤、抗ふけ剤、気泡促進剤、プロテイン、保湿剤、懸濁剤、乳白剤、香料、着色剤、植物抽出物、ポリマー及び他の従来のケア成分と共に、それらは混合され得る。

【0043】

個人用ケア以外でも、本発明のエマルジョンは、織物繊維処理剤、皮革用潤滑油、繊維柔軟剤、剥離剤、水がベースのコーティング剤、オイルドラッグリダクション (oil drag reduction)、潤滑油、セルロース物質の切断の簡便化等の多くの他の用途、及び、シリコンが従来使用されている多くの他の分野で有用である。

【0044】

以下の実施例は、当業者がより容易に本発明を理解するために、提供される。他のことわりがない限り、全ての部及び%は重量によるものであり、全ての粘度は 25°C のものである。

【0045】

【実施例】

実施例 1 ~ 3

1) 粘度が 25°C で約 $7000 \sim 12000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の、ジメチルビニルシロキシ末端のポリジメチルシロキサン 29 部; 平均一般式 $\text{Me}_2\text{HSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}\text{SiMe}_2\text{H}$ (式中、Me はメチル基を表し、 $0.16 \sim 0.20\% \text{ SiH}$ を含有している。

）を有する、液状のオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.9 部；及び、白金触媒物質中の白金 0.015 部を混合した。

【0046】

2) 上記したのと同じジメチルビニルシロキシ末端のポリジメチルシロキサン 2.9 部；上記したのと同じオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1 部；及び、上記したのと同じ白金 0.015 部を混合した。

【0047】

3) 上記したのと同じジメチルビニルシロキシ末端のポリジメチルシロキサン 2.9 部；上記したのと同じオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.15 部；及び、上記したのと同じ白金 0.015 部を混合した。

【0048】

上記混合物のそれぞれに、Laureth 3 を 0.75 部及び Laureth 23 を 1 部添加した。最後に、以下の量の水を、それぞれの添加後攪拌しながらその混合物に 5 段階で添加した：1.5 部、2.5 部、5 部、6 部及び 4 部。

得られたエマルジョンの平均粒径は、それぞれの場合で、0.45 マイクロメートルであり、小滴中のシリコーンの粘度は以下の通りであった：

実施例 1 = $1.25 \times 10^6 \text{ mm}^2 / \text{s}$

実施例 2 = $5.2 \times 10^6 \text{ mm}^2 / \text{s}$

実施例 3 = $7.5 \times 10^6 \text{ mm}^2 / \text{s}$

【0049】

実施例 4

水を、以下の量で、2 段階で添加した以外は、実施例 1 ~ 3 を繰り返した。：7 部及び 5 部。

得られた物質の平均粒径は、それぞれの場合で、8.5 ミクロンであった。

【0050】

実施例 5

水 1.2 部を、1 段階で添加した以外は、実施例 1 ~ 3 を繰り返した。得られた物質の平均粒径は、それぞれの場合で、60 ミクロンであった。

【0051】

実施例 6

この実施例は、異なる界面活性剤の使用を示す。

粘度が 2.5 で約 $7000 \sim 12000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の、ジメチルビニルシロキシ末端のポリジメチルシロキサン 2.9 部；実施例 1 で使用したのと同じ、オルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.05 部；及び、実施例 1 と同様の白金 0.015 部を混合した。

この混合物の一部に、下記に示された界面活性剤と水を添加した。

【0052】

A. ラウリルエーテル 3 硫酸ナトリウム (陰イオン) 2 部

水 2 部

粘度 - $9 \times 10^6 \text{ mm}^2 / \text{s}$

平均粒径 - 5 マイクロメートル

B. アクリル酸エステル / アクリル酸アルキル (C10 ~ 30)

のクロスポリマー 4 部

転化前に水 4.5.2 部

転化後に水 3.4.8 部

粘度 - $14.4 \times 10^6 \text{ mm}^2 / \text{s}$

平均粒径 - 1.3 マイクロメートル

C. デシルグリコシド 3 部

転化前に水 2 部

転化後に水 3.4.8 部

粘度 - $2.03 \times 10^7 \text{ mm}^2 / \text{s}$

10

20

30

40

50

平均粒径 - 2 . 2 マイクロメートル

D . ヘキサデシルアンモニウムクロライド (陽イオン) 6 部
水 3 4 . 8 部

粘度 - $1 . 5 5 \times 1 0 ^ { 7 } \text{ mm } ^ { 2 } / \text{ s }$

平均粒径 - 5 . 1 5 マイクロメートル

E . スルホコハク酸二ナトリウムリシノールアミノモノエチルアミン
(両性) 2 部

転化前に水 6 部

転化後に水 3 4 . 8 部

粘度 - $1 . 3 4 \times 1 0 ^ { 7 } \text{ mm } ^ { 2 } / \text{ s }$

平均粒径 - 1 2 . 2 マイクロメートル

フロントページの続き

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 フレデリック・ダル

ベルギー国、1950 クラーイネン、クロ・デ・フロール 17

(72)発明者 レオン・マルトー

ベルギー国、1160 ブリュッセル、クロ・デュ・ベルゴージュ 35

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平06-145524(JP,A)

特開平06-234918(JP,A)

特開平07-173294(JP,A)

特開平04-178429(JP,A)

英国特許出願公開第02303857(GB,A)

特開平04-183727(JP,A)

特開平04-183726(JP,A)

特開平05-059284(JP,A)

特開平07-060008(JP,A)

特開昭63-265924(JP,A)

特開平04-198321(JP,A)

特開平09-278626(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62

C08L 83/00- 83/16

A61K 8/00- 8/99

CA/REGISTRY(STN)