



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109563346 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 201780048652.4
 (22) 申请日 2017.06.08
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109563346 A
 (43) 申请公布日 2019.04.02
 (30) 优先权数据
 2016-157496 2016.08.10 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.02.02
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2017/021344 2017.06.08
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/029966 JA 2018.02.15
 (73) 专利权人 信越化学工业株式会社
 地址 日本东京
 (72) 发明人 高田有子 多和田华子
 生方早央里
 (74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
 有限公司 11038
 代理人 何杨
 (51) Int.Cl.
 C08L 83/04 (2006.01)
 C08L 83/12 (2006.01)
 C08L 101/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP H01210028 A, 1989.08.23
 JP H07330630 A, 1995.12.19
 JP 2003024707 A, 2003.01.28

JP 2002068941 A, 2002.03.08
 WO 2016111225 A1, 2016.07.14
 JP 2000234058 A, 2000.08.29
 WO 2016014609 A1, 2016.01.28
 EP 1336644 A1, 2003.08.20
 US 6426379 B1, 2002.07.30
 CN 1864792 A, 2006.11.22
 CN 1731970 A, 2006.02.08
 CN 101557795 A, 2009.10.14
 CN 105148571 A, 2015.12.16
 CN 101472979 A, 2009.07.01
 CN 101225171 A, 2008.07.23
 CN 104722102 A, 2015.06.24
 CN 101053797 A, 2007.10.17
 JP H0379669 A, 1991.04.04
 WO 0191708 A1, 2001.12.06
 JP 2002303956 A, 2002.10.18
 Li Yang等.Synthesis of Waterborne
 Polyurethane Modified by Nano-SiO2
 Silicone and Properties of the WPU Coated
 RDX.《CHINA PETROLEUM PROCESSING &
 PETROCHEMICAL TECHNOLOGY》.2015,第71卷(第2
 期),第54-93页.
 窦尹辰.不同结构聚醚改性硅油的制备与消
 泡性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据
 库 工程科技I辑》.2014,第B014-76页.
 周宇鹏等.聚氧化烯醚改性聚硅氧烷消泡剂
 的合成及性能研究.《日用化学品科学》.2000,
 (第S1期),第75-77页.

审查员 郭孟莹

权利要求书2页 说明书31页

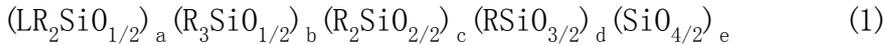
(54) 发明名称
 有机聚硅氧烷乳化组合物和树脂组合物
 (57) 摘要
 通过配合特定结构的聚氧化烯改性有机
 (聚)硅氧烷化合物作为乳化剂或乳化助剂,从而
 能够容易地将高聚合度的有机聚硅氧烷乳化,得

到的有机聚硅氧烷乳化组合物对于DMF等极性溶
 剂,耐溶剂性优异,另外在水中分散,因此在使用
 了有机溶剂的溶剂型、水性型的任何树脂组合
 物中配合的情况下都不会发生排斥、白化,能够
 给予滑动性、耐磨损性、光泽性。

1. 有机聚硅氧烷乳化组合物,其特征在于,含有:

(A) 由下述通式 (1) 表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物:1~50质量份,

[化1]



式中,L为由下述通式 (2) 表示的一价的有机基团,R可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基,a为2~4的整数,b为0~2的整数,c为100~1,000的整数,d为0或1,e为0或1,

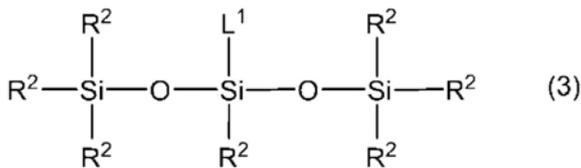
[化2]



式中,EO表示氧亚乙基,AO表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基, R^1 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基, $r1$ 为0~10的整数, $s1$ 为1~100的整数, $t1$ 为0~150的整数, $s1+t1$ 为15以上,

(B) 由下述通式 (3) 表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物:1~50质量份,

[化3]



式中, L^1 为由下述通式 (4) 表示的一价的有机基团, R^2 可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基,

[化4]



式中,EO表示氧亚乙基,AO表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基, R^3 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基, $r2$ 为0~10的整数, $s2$ 为1~15的整数, $t2$ 为0~15的整数, $s2+t2$ 为3~20,

(C) 表面活性剂:0~50质量份,

(D) 由下述平均组成式 (12) 表示的25℃下的粘度为1,000,000mPa·s以上的有机聚硅氧烷:100质量份,

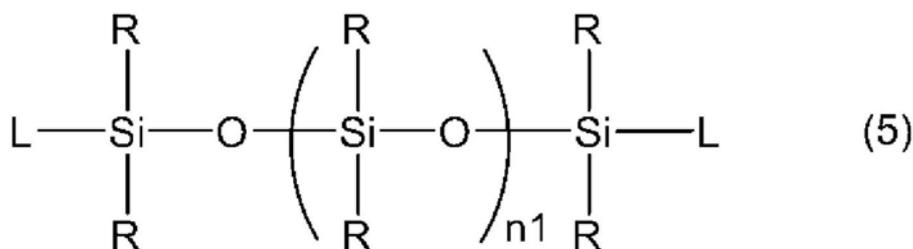


式中, R^4 可相同或不同,为氢原子、羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或卤素原子、羟基、氨基或氨基烷基氨基取代的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数7~20的芳烷基,f为1.8~2.2的正数,

(E) 水:0~10,000质量份。

2. 根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷乳化组合物,其中,(A) 聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物为由下述通式 (5) 表示的在两末端具有一价的有机基团L的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物,

[化5]



式中,L、R与上述相同,n1为100~1,000的整数。

3. 根据权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷乳化组合,其中,(D)有机聚硅氧烷的25℃下的粘度为5,000,000mPa·s以上。

4. 根据权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷乳化组合,其中,乳化组合中的乳化物的平均粒径为20μm以下。

5. 根据权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷乳化组合,其中,在(D)有机聚硅氧烷中,式(12)的R⁴为甲基、苯基或羟基。

6. 树脂组合,其通过在选自聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂中的树脂的有机溶剂或水分散物中配合权利要求1~5中任一项所述的有机聚硅氧烷乳化组合而成。

有机聚硅氧烷乳化组合物和树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及配合了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物作为乳化剂或乳化助剂的有机聚硅氧烷乳化组合物及包含该乳化组合物的树脂组合物。

背景技术

[0002] 聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂等的树脂组合物分为为了使造膜性变得良好而使用了有机溶剂的溶剂型的树脂组合物和担心环境污染等而不含有机溶剂的水性型的树脂组合物。溶剂型的树脂组合物由于担心在干燥工序中有机溶剂挥发,对作业者的健康产生不良影响,因此多数情况下使用了N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)等沸点高的有机溶剂。

[0003] 采用溶剂型和水性型的树脂组合物进行了内添处理或表面处理的人造皮革、合成皮革已在汽车的仪表板、家具、衣料服装等用途中使用,要求光泽、滑动性、流平性等。为了满足滑动性、耐磨损性的要求,配合高聚合度的聚二甲基硅氧烷,为了使得在溶剂型、水性型的任何树脂组合物中都能够配合聚二甲基硅氧烷,需要进行乳化等以使聚二甲基硅氧烷在DMF、水中都能够分散。但是,如果将用非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂乳化的聚二甲基硅氧烷的乳化组合物配合到DMF等的溶剂型的树脂组合物中,则没有均匀地分散,不再能够维持乳化的状态,聚二甲基硅氧烷析出。另外,如果将高聚合度的聚二甲基硅氧烷乳化组合物配合于聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂等的树脂组合物中,则在树脂组合物中发生排斥、白化,有时在由树脂组合物形成的人造皮革或合成皮革等的外观上产生问题。因此,寻求高聚合度的聚二甲基硅氧烷的乳化组合物,其既能在水中也能在DMF等极性溶剂中分散,在配合于聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂时,不会在被膜中产生排斥、白化,赋予优异的滑动性、光泽。

[0004] 目前为止进行了对于溶剂稳定的乳化组合物的开发。以下示出与包含醇等极性溶剂的乳化组合物关联的专利。

[0005] 在专利文献1:日本专利第3023250号公报中,提出了包含环状有机硅、表面活性剂、高聚合度的侧链聚氧化烯改性有机硅、乙醇和氧化钛的油包水型乳化化妆料。使用了用短链型的聚氧化烯基对有机硅的侧链进行了改性的聚氧化烯改性有机硅,结构与本发明的乳化组合物中所含的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物不同。另外,是对于环状有机硅的乳化组合物的记载,并不是以高聚合度的有机聚硅氧烷的乳化为目的。

[0006] 在专利文献2:日本专利第3417567号公报中,提出了采用侧链聚氧化烯改性有机硅的油和低级醇的乳液。通过将侧链聚氧化烯改性有机硅作为乳化剂,即使含有高浓度的醇,乳液也稳定。其使用了用短链型的聚氧化烯基对有机硅的侧链进行了改性的聚氧化烯改性有机硅,结构与本发明的乳化组合物中所含的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物不同。另外,例示了基础油为液体石蜡、高级醇、硅油等的乳化组合物,并不是以高聚合度的有机聚硅氧烷的乳化为目的。

[0007] 在专利文献3:日本专利第3633820号公报中,提出了以化妆品为目的的包含采用两末端改性聚氧化烯改性有机硅的聚硅氧烷和防水处理粉体和乙醇的乳液。由于在本发明

的乳化组合中不含处理粉体,因此配合成分不同。另外,例示了基础油为环状硅氧烷、6cs的低粘度聚硅氧烷的乳化组合,并不是以高聚合度的有机聚硅氧烷的乳化为目的。

[0008] 在专利文献4:日本专利第5646355号公报中,提出了以化妆料为目的的包含聚二甲基硅氧烷、聚醚改性有机硅和低级醇的乳液。聚二甲基硅氧烷的粘度为 $20\sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$,与本发明的有机聚硅氧烷的粘度不同。

[0009] 另外,示出与在人造皮革或合成皮革用的聚氨酯树脂组合中配合了聚二甲基硅氧烷的树脂组合有关的专利。

[0010] 在专利文献5:日本特开2014-80713号公报中,提出了在聚氨酯树脂中配合固体的二甲基有机硅,作为合成皮革的表面处理剂使用。使用了尚未乳化的二甲基有机硅,认为不能在水性型的树脂组合中配合。因此,并非是在溶剂型和水性型的树脂组合中分散,与本发明的乳化组合不同。

[0011] 在专利文献6:日本特开2007-314919号公报中,提出了在聚氨酯树脂中含有多异氰酸酯系交联剂、有机硅化合物和填料的水性树脂组合。所谓有机硅化合物,是聚醚改性有机硅,与本发明的将高聚合度的有机聚硅氧烷乳化而成的乳化组合不同。

[0012] 进而,示出与配合了聚二甲基硅氧烷和聚亚烷基改性有机聚硅氧烷的涂料有关的专利。

[0013] 在专利文献7:日本专利第5186079号公报中,提出了涂料添加剂,其为单末端聚醚改性有机硅与非离子表面活性剂的混合物,以能够对涂布膜表面持续地赋予微亲水性、长期地发挥对于水中生物的防污性能为目的。本发明是以对汽车、皮包中使用的合成皮革、人造皮革等给予滑动性、耐磨损性为目的而开发的,组成和用途与本发明不同。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本专利第3023250号公报

[0017] 专利文献2:日本专利第3417567号公报

[0018] 专利文献3:日本专利第3633820号公报

[0019] 专利文献4:日本专利第5646355号公报

[0020] 专利文献5:日本特开2014-80713号公报

[0021] 专利文献6:日本特开2007-314919号公报

[0022] 专利文献7:日本专利第5186079号公报

发明内容

[0023] 发明要解决的课题

[0024] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供可在DMF等有机溶剂中也可在水中分散的高聚合度的有机聚硅氧烷乳化的有机聚硅氧烷乳化组合;以及配合该组合而成的树脂组合,其在汽车、皮包中使用的合成皮革、人造皮革等中不会产生排斥、白化,可用作给予滑动性、耐磨损性的表面处理剂或内添处理剂。

[0025] 用于解决课题的手段

[0026] 本发明人为了实现上述目的,反复认真研究,结果发现:通过配合特定结构的聚氧化烯改性有机(聚)硅氧烷化合物作为乳化剂或乳化助剂,从而能够容易地将高聚合度的有

机聚硅氧烷乳化,得到的有机聚硅氧烷乳化组合物对于DMF等极性溶剂,耐溶剂性优异,另外在水中分散,因此在使用了有机溶剂的溶剂型、水性型的任何树脂组合物中配合的情况下都不会发生排斥、白化,能够给予滑动性、耐磨损性、光泽性,完成了本发明。

[0027] 因此,本发明提供下述的有机聚硅氧烷乳化组合物和树脂组合物。

[0028] [1]有机聚硅氧烷乳化组合物,其特征在于,含有:

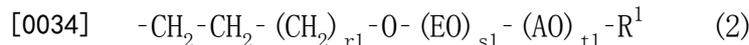
[0029] (A)由下述通式(1)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物:1~50质量份,

[0030] [化1]



[0032] [式中,L为由下述通式(2)

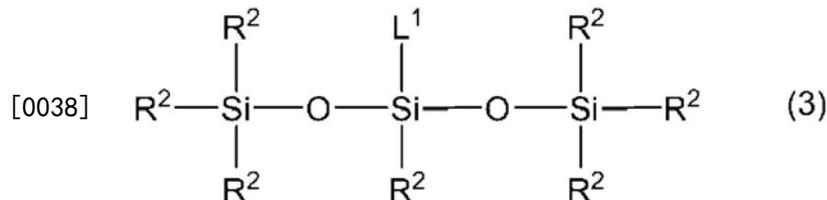
[0033] [化2]



[0035] (式中,EO表示氧亚乙基,AO表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。 R^1 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基。 r_1 为0~10的整数, s_1 为1~100的整数, t_1 为0~150的整数, s_1+t_1 为15以上。)表示的一价的有机基团,R可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。 a 为2~4的整数, b 为0~2的整数, c 为100~1,000的整数, d 为0或1, e 为0或1。]

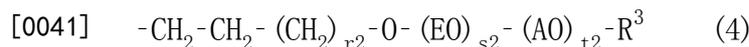
[0036] (B)由下述通式(3)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物:1~50质量份,

[0037] [化3]



[0039] [式中, L^1 为由下述通式(4)

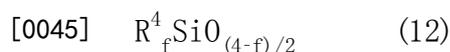
[0040] [化4]



[0042] (式中,EO表示氧亚乙基,AO表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。 R^3 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基。 r_2 为0~10的整数, s_2 为1~15的整数, t_2 为0~15的整数, s_2+t_2 为3~20。)表示的一价的有机基团, R^2 可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。]

[0043] (C)表面活性剂:0~50质量份,

[0044] (D)由下述平均组成式(12)表示的25℃下的粘度为1,000,000mPa·s以上的有机聚硅氧烷:100质量份,



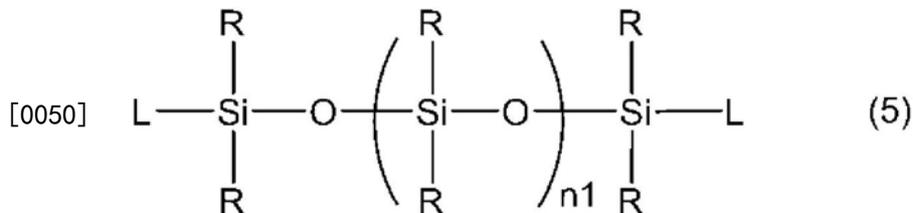
[0046] (式中, R^4 可相同或不同,为氢原子、羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或卤素原子、羟基、氨基或氨基烷基氨基取代的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6

~20的芳基、或碳原子数7~20的芳烷基。f为1.8~2.2的正数。)

[0047] (E)水:0~10,000质量份。

[0048] [2][1]所述的有机聚硅氧烷乳化组合物,其中,(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物为由下述通式(5)表示的在两末端具有一价的有机基团L的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物。

[0049] [化5]



[0051] (式中,L、R与上述相同。n1为100~1,000的整数。)

[0052] [3][1]或[2]所述的有机聚硅氧烷乳化组合物,其中,(D)有机聚硅氧烷的25℃下的粘度为5,000,000mPa·s以上。

[0053] [4][1]~[3]中任一项所述的有机聚硅氧烷乳化组合物,其中,乳化组合物中的乳化物的平均粒径为20μm以下。

[0054] [5][1]~[4]中任一项所述的有机聚硅氧烷乳化组合物,其中,在(D)有机聚硅氧烷中,式(12)的R⁴为甲基、苯基或羟基。

[0055] [6]树脂组合物,其通过在选自聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂中的树脂的有机溶剂或水分散物中配合[1]~[5]中任一项所述的有机聚硅氧烷乳化组合物而成。

[0056] 发明的效果

[0057] 本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物既可在水中也可在DMF等极性溶剂中分散。如果将有机聚硅氧烷乳化组合物在使用了有机溶剂的溶剂型或水性型的树脂组合物中配合,作为合成皮革或人造皮革的表面处理剂或内添处理剂使用,则不会发生排斥、白化,可赋予滑动性、光泽。

具体实施方式

[0058] 以下对本发明详细地说明。

[0059] [有机聚硅氧烷乳化组合物]

[0060] 本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的特征在于,含有:

[0061] (A)后述的通式(1)所示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物:1~50质量份,

[0062] (B)后述的通式(3)所示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物:1~50质量份,

[0063] (C)表面活性剂:0~50质量份,

[0064] (D)后述的平均组成式(12)所示的25℃下的粘度为1,000,000mPa·s以上的有机聚硅氧烷:100质量份,

[0065] (E)水:0~10,000质量份。

[0066] [(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物]

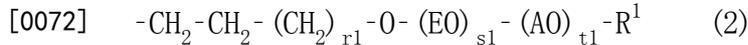
[0067] 作为(A)成分的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物由下述通式(1)表示。

[化6]



[0070] [式中,L为由下述通式(2)

[化7]



[0073] (式中,E0表示氧亚乙基,A0表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。 R^1 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基。 r_1 为0~10的整数, s_1 为1~100的整数, t_1 为0~150的整数, s_1+t_1 为15以上。)表示的一价的有机基团,R可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。 a 为2~4的整数, b 为0~2的整数, c 为100~1,000的整数, d 为0或1, e 为0或1。]

[0074] 通过使(A)成分的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物成为后述的(D)有机聚硅氧烷的乳化助剂或乳化剂,从而能够容易地将高聚合度的有机聚硅氧烷乳化,能够使乳化物的粒径变细。特别是在(D)有机聚硅氧烷中2,000万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上的有机聚硅氧烷只凭借(C)表面活性剂难以乳化,通过包含(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物,从而能够容易地进行乳化。本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物通过包含(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物,从而显现出耐溶剂性、耐盐性的效果。

[0075] 上述式(1)中,R可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。作为碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等烷基、氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基等,作为碳原子数6~20的芳基,可列举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等,作为碳原子数7~20的芳烷基,可列举出苄基、苯基乙基、苯基丙基等,作为碳原子数1~20的烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等。作为R,优选为碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、或碳原子数6~20的芳基,从通用性的观点出发,更优选为甲基或苯基。

[0076] a 为2~4的整数, b 为0~2的整数, c 为100~1,000的整数,优选为150~800的整数,更优选为200~600的整数, d 为0或1, e 为0或1。

[0077] L为由上述式(2)表示的一价的有机基团。

[0078] 上述式(2)中, R^1 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基,作为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等烷基、氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基,作为碳原子数2~10的酰基,例如可列举出乙酰基、辛酰基等。作为 R^1 ,优选为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、或氢原子,从合成的容易性出发,更优选为氢原子。

[0079] E0为氧亚乙基,A0为碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。作为A0,能够例示氧亚丙基、氧亚丁基、氧四亚甲基等。

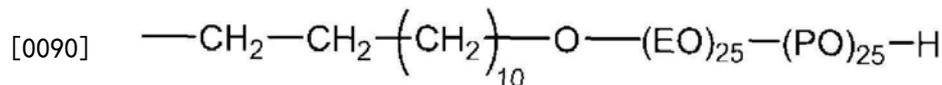
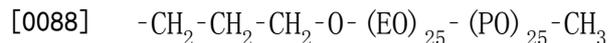
[0080] r_1, s_1, t_1 为 $r_1=0\sim 10$ 的整数、 $s_1=1\sim 100$ 的整数、 $t_1=0\sim 150$ 的整数,为 $s_1+t_1 \geq$

15. 优选为 $s_1=1\sim 80$ 的整数、 $t_1=0\sim 100$ 的整数,更优选为 $s_1=3\sim 50$ 的整数、 $t_1=3\sim 50$ 的整数。如果 s_1 比100大或 t_1 比150大,则(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的粘度过度升高,变得难以处理。另外,一分子中的平均结构式中的 s_1+t_1 的合计为15以上,优选15以上且250以下,更优选25以上且180以下。如果不到15,则配合了(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的耐溶剂性降低,在醇、酮等极性溶剂中使有机聚硅氧烷乳化组合物分散的情况下,有机聚硅氧烷乳化组合物破坏,有机硅成分析出。另外,如果比25大,则将本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物在聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂中配合时,被膜的光泽提高。

[0081] E0、A0可以为嵌段,也可为无规。 r_1 只要满足上述的值即可,但从通用性的观点出发,最优选 $r_1=1$ 。

[0082] 作为式(2)的一价的有机基团,可列举出由下述通式表示的有机基团,但并不限定于这些。

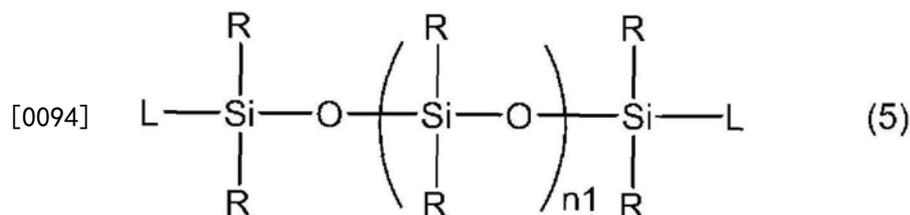
[0083] [化8]



[0091] (式中,E0表示环氧乙烷,P0表示环氧丙烷,B0表示环氧丁烷。E0、P0、B0可以为无规,也可以为嵌段。)

[0092] 作为(A)成分,在由上述式(1)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物中,优选为由下述通式(5)表示的在两末端具有一价的有机基团L的直链状的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物。

[0093] [化9]



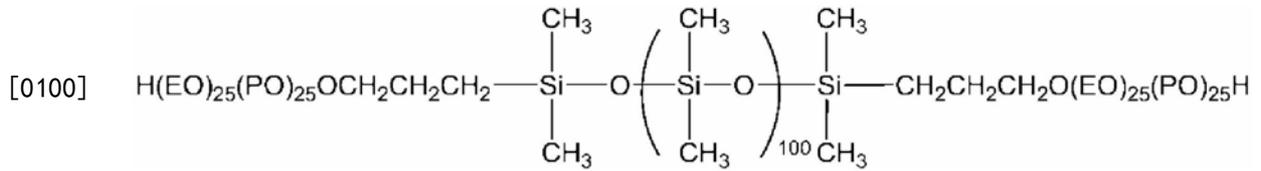
[0095] (式中,L、R与上述相同。 n_1 为100~1,000的整数。)

[0096] 上述式(5)中, n_1 为100~1,000的整数,优选为150~800的整数,更优选为200~600的整数。如果 n_1 比100小,则包含(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的耐溶剂性降低,另外,包含本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽、滑动性降低。如果比1,000大,则(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的粘度升高,变得难以处理,另外,(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的乳化力降低,本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中的乳化物的平均粒径没有变细。

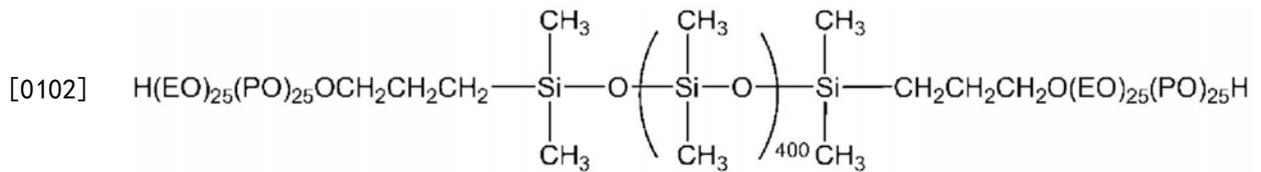
[0097] 再有,即使在将2种以上的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物混合的情况下,只要平均结构式满足上述规定的范围即可。

[0098] 作为(A)成分的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物,可列举出由下述式表示的化合物,但并不限于这些。

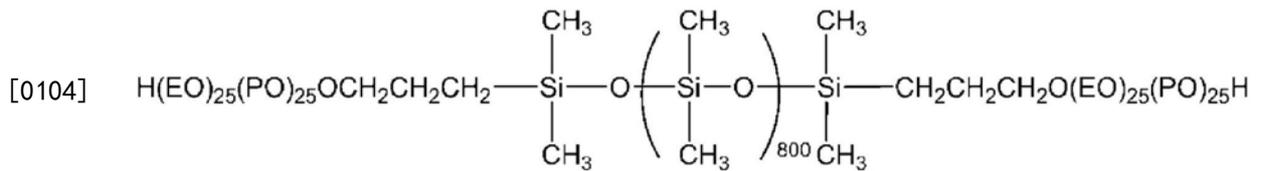
[0099] [化10]



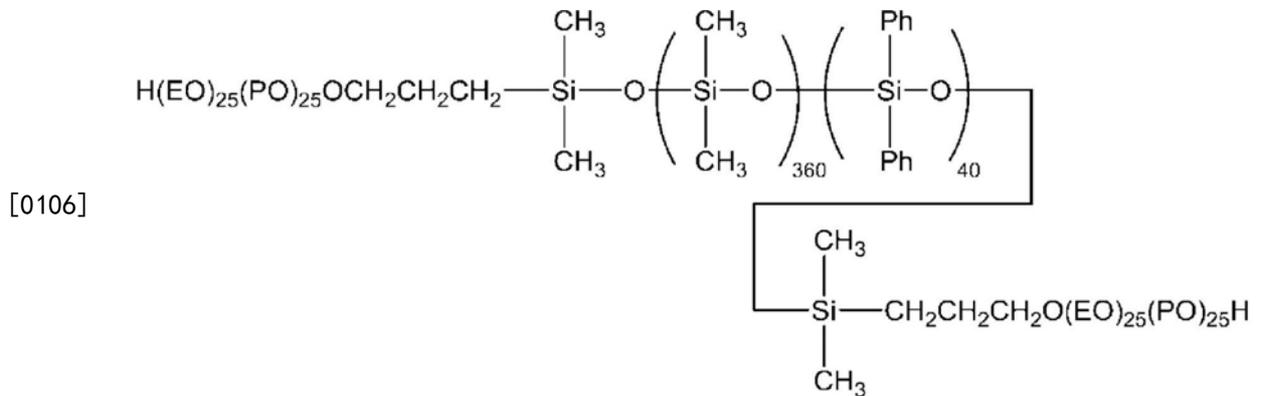
[0101] [化11]



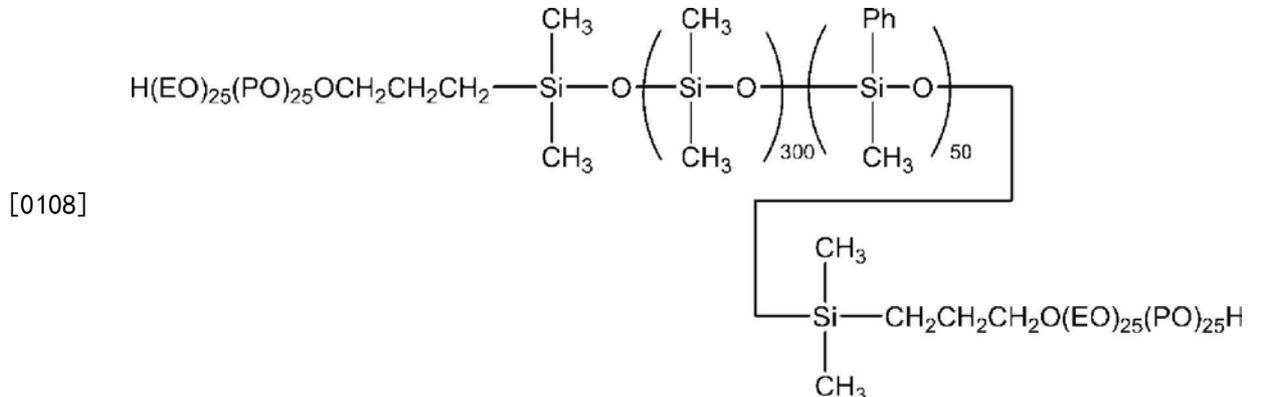
[0103] [化12]



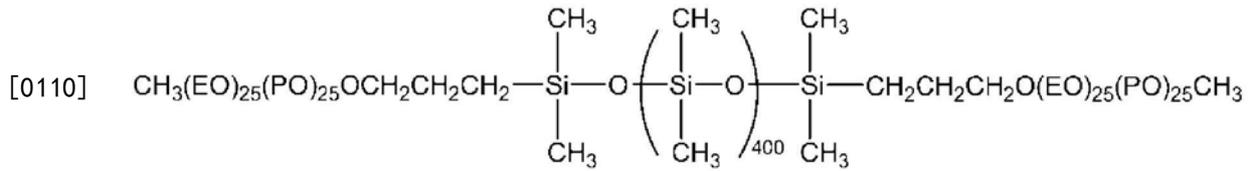
[0105] [化13]



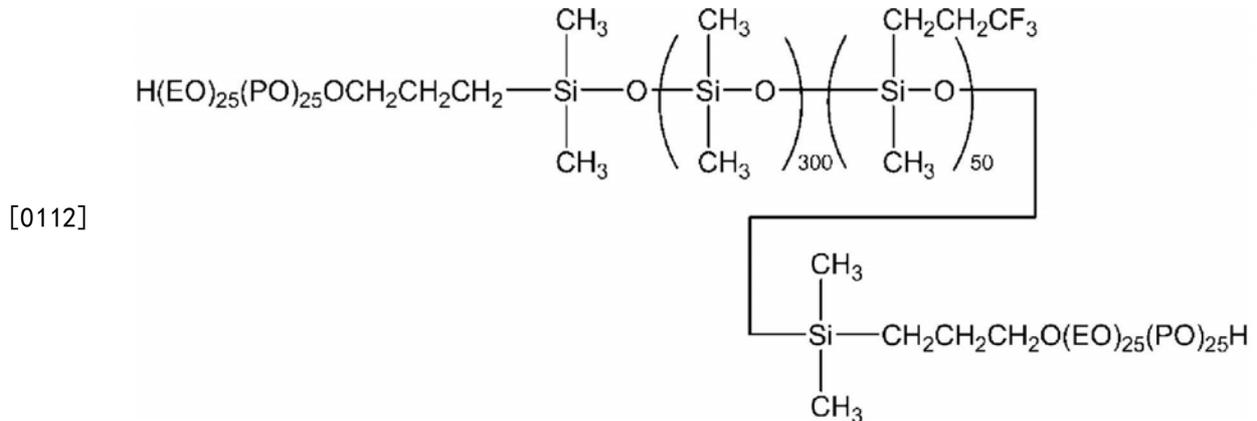
[0107] [化14]



[0109] [化15]



[0111] [化16]



[0113] (式中, Ph为苯基。EO表示环氧乙烷, PO表示环氧丙烷。EO、PO可以为无规, 也可以为嵌段。另外, 用括弧括起来的硅氧烷单元可无规地结合。)

[0114] (A) 聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的分子量优选为8,500~100,000, 更优选为10,000~90,000, 进一步优选为25,000~90,000。在分子量不到8,500的情况下, 包含(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的耐溶剂性有可能降低, 如果比100,000大, 粘度高, 有时处理变得困难。其中, 分子量为根据GPC(TOSOH制HLC8220、四氢呋喃(THF)溶剂)的聚苯乙烯换算的重均分子量的值(下同)。

[0115] (A) 聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的粘度优选为5,000mPa·s以上, 更优选为10,000mPa·s以上, 进一步优选为50,000mPa·s以上。(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物在上述式(5)中的n1、式(2)中的s1或t1的值大的情况下, 为脂状或固体状。如果粘度不到5,000mPa·s, 则包含(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的耐溶剂性降低, 另外, 包含本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽有可能降低。应予说明, 粘度为采用BM型或BH型旋转粘度计测定的25℃下的值(下同)。

[0116] 另外, 在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的分子内, 如由式(1)表示那样, 不仅可含有 $[\text{LR}_2\text{SiO}_{1/2}]$ 单元、 $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 单元、 $[\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 单元, 也能够含有 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 单元、 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 单元, 通过在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的分子内含有 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 单元、 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 单元, 从而包含本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的耐磨损性有可能提高。

[0117] (A) 聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的制造方法可采用公知的方法进行。

[0118] 例如, 在氢化硅烷化反应催化剂存在下、溶剂中或非溶剂中, 通过氢化硅烷化反应使由下述通式(6)表示的含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物与由下述通式(7)表示的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物反应, 合成聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物。

[0119] <含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物>

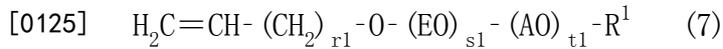
[0120] [化17]



[0122] (式中,R、a、b、c、d、e与上述相同。)

[0123] <含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物>

[0124] [化18]



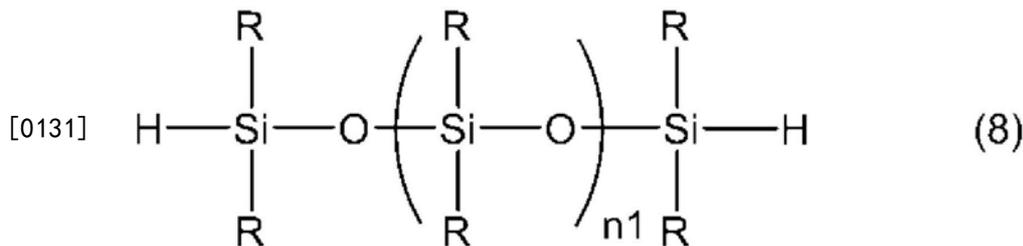
[0126] (式中,EO、AO、R¹、r1、s1、t1与上述相同。)

[0127] 在含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物中,即使在将2种以上的含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物混合的情况下,只要平均结构式满足上述式(6)中规定的范围即可。

[0128] 再有,在式(6)的含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物的分子内,不仅可含有[HR₂SiO_{1/2}]单元、[R₃SiO_{1/2}]单元、[R₂SiO_{2/2}]单元,也可含有[RSiO_{3/2}]单元、[SiO_{4/2}]单元,通过含有[RSiO_{3/2}]单元、[SiO_{4/2}]单元,从而包含含有得到的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的耐磨损性有可能提高。

[0129] 由上述式(6)表示的含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物特别优选为由下述通式(8)表示的在两末端含有硅原子结合氢原子的直链状的有机聚硅氧烷化合物。

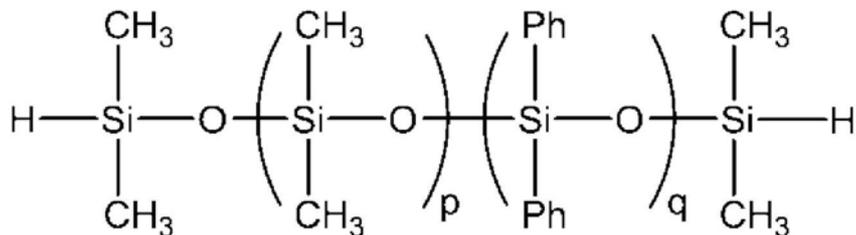
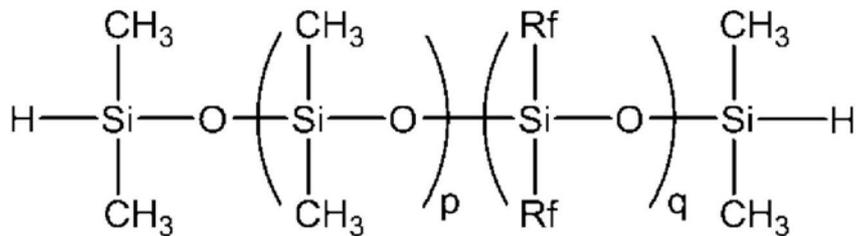
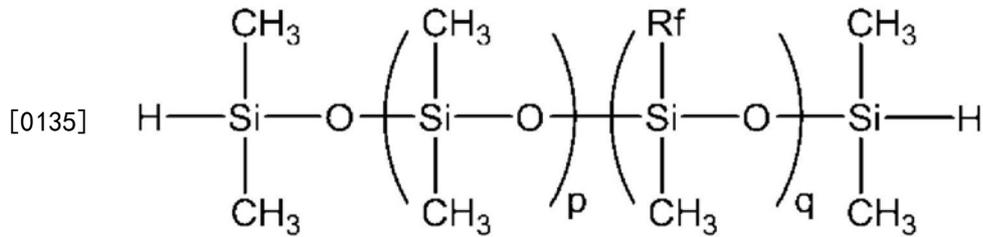
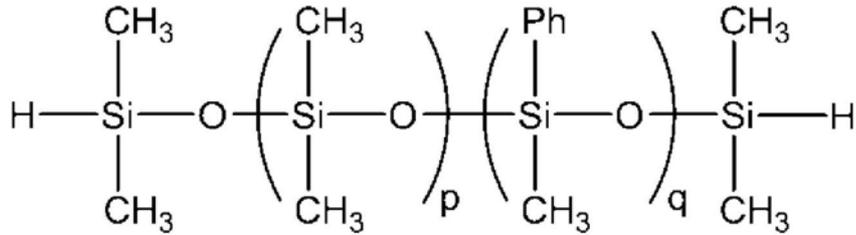
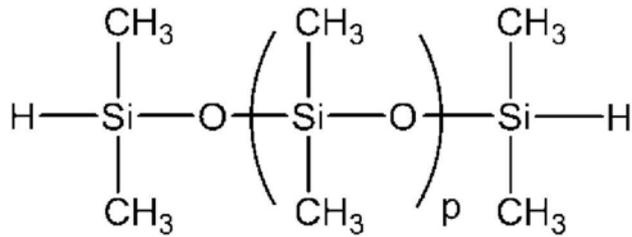
[0130] [化19]



[0132] (式中,R、n1与上述相同。)

[0133] 作为式(8)的在两末端含有硅原子结合氢原子的直链状的有机聚硅氧烷化合物,可列举出由下述式表示的有机聚硅氧烷化合物,但并不限于这些。

[0134] [化20]



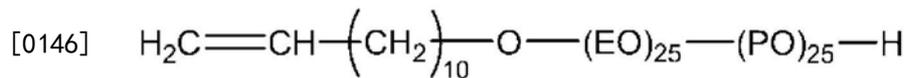
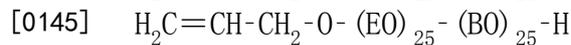
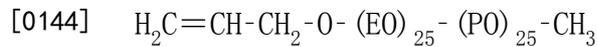
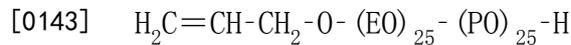
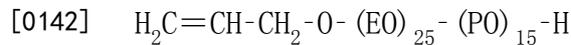
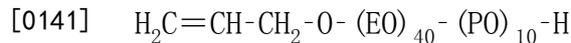
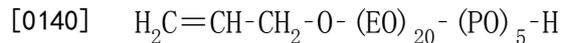
[0136] (式中,Ph为苯基,Rf为三氟丙基。p、q各自为0以上的整数,p+q为100~1,000,用括弧括起来的硅氧烷单元可以无规地结合。)

[0137] 另外,在含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物中,也可将2种以上的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物混合而使用。将2种以上的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物混合时,只要混合的化合物的平均结构式满足上述的通式(7)的范围即可。

[0138] 作为式(7)的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物,可列举出由下述式表示的聚氧

化烯化合物,但并不限于这些。

[0139] [化21]



[0147] (式中,E0表示环氧乙烷,P0表示环氧丙烷,B0表示环氧丁烷.E0、P0、B0可以为无规,也可为嵌段。)

[0148] 式(7)的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物的不饱和烃基的摩尔数优选为式(6)的含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物的硅原子结合氢原子的摩尔数的0.7当量以上且2.0当量以下,更优选为1.0当量以上且2.0当量以下。如果不到0.7当量,则(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的亲水性降低,有可能不再作为乳化剂或乳化助剂发挥功能。另外,如果比2.0当量多,制造(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物时未反应的式(7)的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物大量存在,有可能对(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的乳化特性等产生影响。在式(6)中的硅原子结合氢原子的摩尔数比式(7)中的不饱和烃基的摩尔数多、在氢化硅烷化反应后氢原子残存的情况下,通过添加己烯、庚烯等烯烃,进一步使其进行氢化硅烷化反应,从而能够减少残存硅原子结合氢原子。

[0149] 用于氢化硅烷化反应的氢化硅烷化反应催化剂是用于促进氢化硅烷化反应的催化剂,可例示铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂,优选为铂系催化剂。作为该铂系催化剂,可例示氯铂酸、醇改性氯铂酸、铂的烯烃络合物、铂的酮络合物、铂的乙烯基硅氧烷络合物、四氯化铂、铂微粉末、使固体状铂负载于氧化铝或二氧化硅的载体的产物、铂黑、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物、铂的羰基络合物,从稳定性、通用性出发,优选氯铂酸或铂的乙烯基硅氧烷络合物。

[0150] 就催化剂的含量而言,只要为有效量,则并无特别限定,优选为如下量:相对于含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物和含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物的合计质量,催化剂金属用质量表示,成为0.1~1,000ppm的范围内,特别优选为成为0.5~100ppm的范围内的量。

[0151] 作为用于氢化硅烷化反应的溶剂,例如可以列举出甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、己烷、辛烷等烃系溶剂、二丁基醚、二噁烷、四氢呋喃(THF)等醚系溶剂、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯系溶剂、甲乙酮(MEK)等酮系溶剂、乙醇、异丙醇、1-丁醇等醇系溶剂、氯代烃系溶剂等有机溶剂。

[0152] 就溶剂的含量而言,将含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物与含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物的合计设为100质量份时,为0~1,000质量份。在使用的情况下,优选为30质量份以上。如果溶剂的含量少,有时氢化硅烷化反应的进行变缓,另一方面,如果溶剂的含量多,溶剂的废弃物增加,存在成为环境污染的原因的问题。

[0153] 再有,在使用醇系溶剂的情况下,为了防止乃至抑制脱氢反应,优选使用醋酸钾等pH调节剂(参照日本特公昭62-34039号公报)。

[0154] 氢化硅烷化反应的反应温度优选为50~150℃的范围。如果反应温度比50℃低,反应速度有可能降低,在反应温度比150℃高的情况下,不饱和烃发生内部重排,氢化硅烷化反应有可能不再进行。作为反应时间,优选2~15小时。

[0155] 对于(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的制造中的氢化硅烷化反应进行详述。在氮气氛下将含有末端硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷化合物、含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物和异丙醇溶剂加热,使内部温度成为75℃。接下来,通过加入铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而合成(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物。

[0156] 进而,通过进行加热和减压,从而能够将异丙醇溶剂馏除。此时,如果温度比120℃高,烷基醚部位有可能氧化,因此优选在120℃以下进行。

[0157] 进而,在上述的方法中,在氢化硅烷化反应后可通过采用酸性物质的烯丙基醚基的除去或者采用氢化反应的烷基化来进行无味化。另外,可在得到的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物中添加生育酚、BHT(二丁基羟基甲苯)作为抗氧化剂。

[0158] (A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物根据结构而成为糊状、凝胶状、固体状,有时不具有流动性。在制造不具有流动性的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物时,为了有效率地进行氢化硅烷化反应,在有机溶剂中制造。

[0159] 另外,如果(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物为不具有流动性的糊状、凝胶状或固体状,进行乳化时没有有效地将其分散,有时不再能将(D)有机聚硅氧烷乳化。在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物不具有流动性的情况下,作为(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液、或(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或后述的(C-1)非离子表面活性剂的溶解液使用。

[0160] (A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液只要使用将(A)成分溶解的有机溶剂即可,能够直接使用制造(A)成分时的有机溶剂。

[0161] 另外,(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物溶解液、(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(C-1)非离子表面活性剂溶解液、或(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂的溶解液能够通过上述(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液中配合后述的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C-1)非离子表面活性剂,进行加热和减压,将有机溶剂除去而制造。

[0162] 其中,在制成(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂的溶解液的情况下,在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液中配合(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物并将有机溶剂除去后配合(C-1)非离子表面活性剂的情形、在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液中配合(C-1)非离子表面活性剂并将有机溶剂除去后配合(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的情形和在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液中配合(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂并将有机溶剂除去的情形下,(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂的溶解液的粘度等有可能改变。

[0163] 如果上述(A)、(B)、(C-1)成分的溶解液的粘度等改变,则对将(D)成分乳化时的乳化物的粒径的大小产生影响,另外,在制造上述(A)、(B)、(C-1)成分的溶解液时,容易处理性有可能改变。作为其对策,可列举出确定要制造的配方,经常采用相同的方法制作,例如,如果确定了将(A)成分和(B)成分混合、将有机溶剂除去、然后配合(C-1)成分这样的制造方法,则一定采用该方法制造时,能够得到同等的粘度的溶解液。

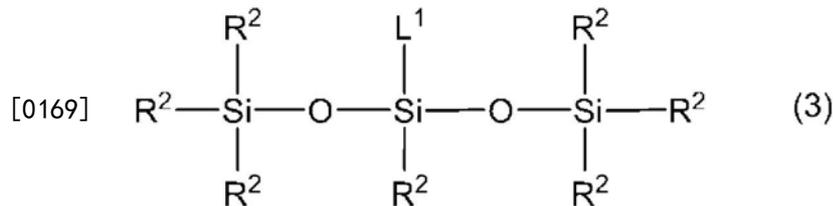
[0164] 再有,使(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的溶液成为(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C-1)非离子表面活性剂的溶解液时,需要选择比有机溶剂的蒸汽压低低的蒸汽压的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂,以致没有将(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C-1)非离子表面活性剂馏除而只将有机溶剂馏除。

[0165] (A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C-1)非离子表面活性剂的溶解液的制造方法如下所述。通过在(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的有机溶剂溶液中加入后述的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C-1)非离子表面活性剂,减压至3~50mmHg,加热到室温(20℃)~120℃,从而将有机溶剂馏除,将有机溶剂置换为(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C-1)非离子表面活性剂。此时的加热温度优选不到120℃。如果温度比120℃高,则烷基醚部位有可能氧化。在将有机溶剂馏除时发生起泡这样的情况下也可添加消泡剂。

[0166] [(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物]

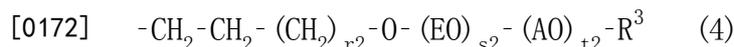
[0167] (B)成分为由下述通式(3)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物。

[0168] [化22]



[0170] [式中,L¹为由下述通式(4)

[0171] [化23]



[0173] (式中,EO表示氧亚乙基,AO表示碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。R³为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基。r₂为0~10的整数,s₂为1~15的整数,t₂为0~15的整数,s₂+t₂为3~20。)表示的一价的有机基团,R²可以相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。]

[0174] 通过将(B)成分的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物配合于有机聚硅氧烷乳化组合合物中,从而配合了本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽、流平性提高。另外,将有机聚硅氧烷乳化组合合物在水中分散时,稀释稳定性提高,有机聚硅氧烷的析出、水的表面的干涉膜等变得难以发生。

[0175] 上述式(3)中,R²可相同或不同,为羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基、或碳原子数1~20的烷氧

基。作为碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等烷基、氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基等,作为碳原子数6~20的芳基,可列举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等,作为碳原子数7~20的芳烷基,可列举出苄基、苯基乙基、苯基丙基等,作为碳原子数1~20的烷氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等。作为 R^2 ,优选为碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或取代的烷基、或碳原子数6~20的芳基,从通用性的观点出发,更优选为甲基或苯基。

[0176] L^1 为由上述式(4)表示的一价的有机基团。

[0177] 上述式(4)中, R^3 为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、氢原子、羧基、碳原子数2~10的酰基、或苯基,作为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等烷基、氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基,作为碳原子数2~10的酰基,例如可列举出乙酰基、辛酰基等。作为 R^3 ,优选为碳原子数1~10的直链或分支链的未取代或取代的烷基、或氢原子,从合成的容易性出发,更优选为氢原子。

[0178] $E0$ 为氧亚乙基, $A0$ 为碳原子数3~10的直链或分支链的氧亚烷基。作为 $A0$,可以例示氧亚丙基、氧亚丁基、氧四亚甲基等。

[0179] r_2 、 s_2 、 t_2 为 $r_2=0\sim 10$ 的整数、 $s_2=1\sim 15$ 的整数、 $t_2=0\sim 15$ 的整数, s_2+t_2 为3~20。优选为 $s_2=1\sim 10$ 的整数、 $t_2=0\sim 10$ 的整数,更优选为 $s_2=3\sim 10$ 的整数、 $t_2=3\sim 10$ 的整数。如果 s_2 比15大或者 t_2 比15大,则包含本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的流平性降低。另外,一分子中的平均结构式中的 s_2+t_2 的合计为3~20,优选为5~15。如果不到3,则配合了本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽、流平性降低。另外,如果比20大,则树脂组合物的被膜的流平性降低。

[0180] $E0$ 、 $A0$ 可以为嵌段,也可以为无规。 r_2 只要满足上述的值即可,但从通用性的观点出发,最优选 $r_2=1$ 。

[0181] 另外,上述式(3)的HLB优选8以上,更优选为10以上且17以下。如果HLB不到8,则将配合了本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂混合物在水中稀释时的稳定性有可能降低。HLB的值采用格里芬式算出。

[0182] (B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的分子量优选为500~5,000,更优选为600~3,000,进一步优选为600~1,000。在分子量不到500的情况下,有可能发生配合了包含(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽的降低。另一方面,如果分子量比5,000大,则在将配合了包含(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂混合物涂布时流平性有可能降低。

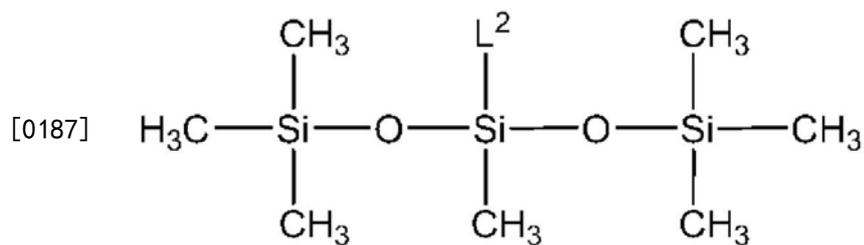
[0183] (B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的粘度优选为不到1,000mPa·s,更优选为200mPa·s以下,进一步优选为100mPa·s以下,下限优选为10mPa·s以上。如果粘度为1,000mPa·s以上,则配合了包含由通式(3)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的流平性降低,有可能发生排斥。

[0184] (B)成分可将2种以上的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物混合,混合的产物只要满足上述通式(3)中规定的范围即可。

[0185] 作为(B)成分的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物,可列举出以下所示的化合物,但

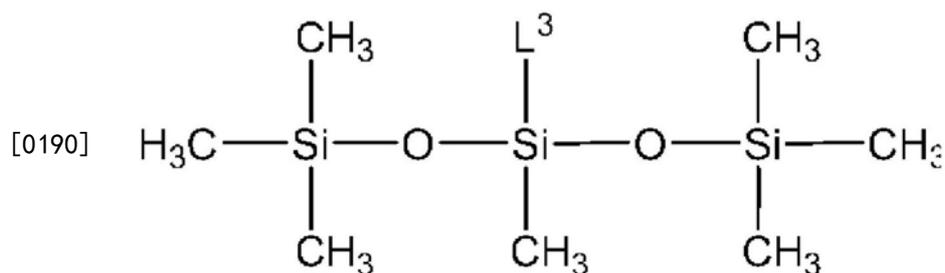
并不限于这些。

[0186] [化24]



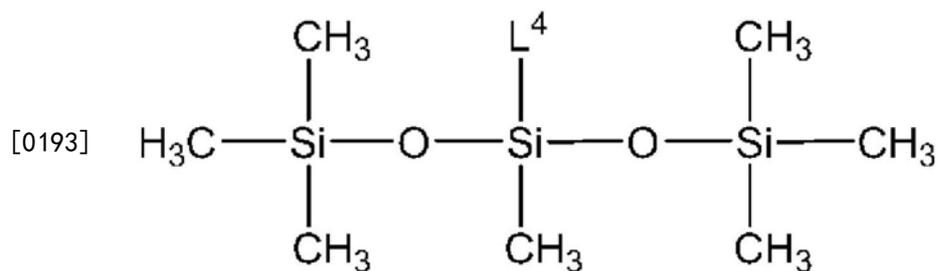
[0188] $\text{L}^2: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_8\text{COCH}_3$

[0189] [化25]



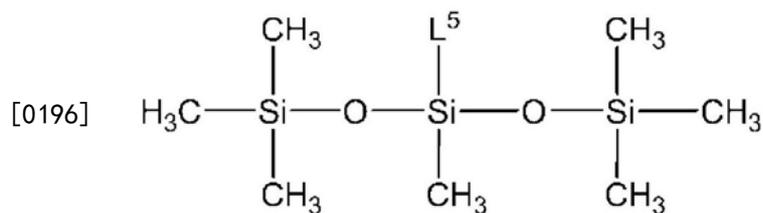
[0191] $\text{L}^3: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_8\text{H}$

[0192] [化26]



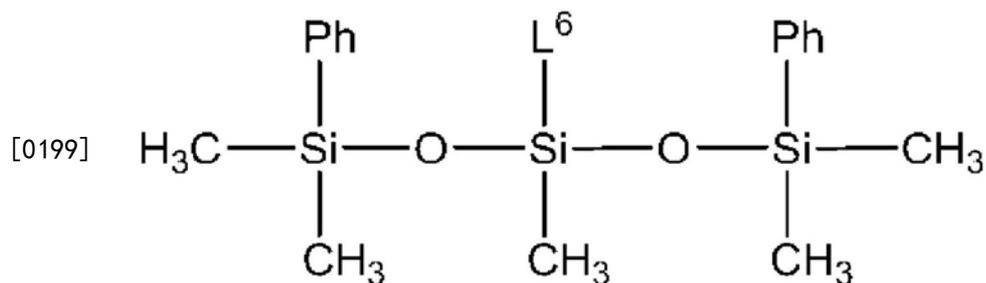
[0194] $\text{L}^4: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_{10}\text{H}$

[0195] [化27]



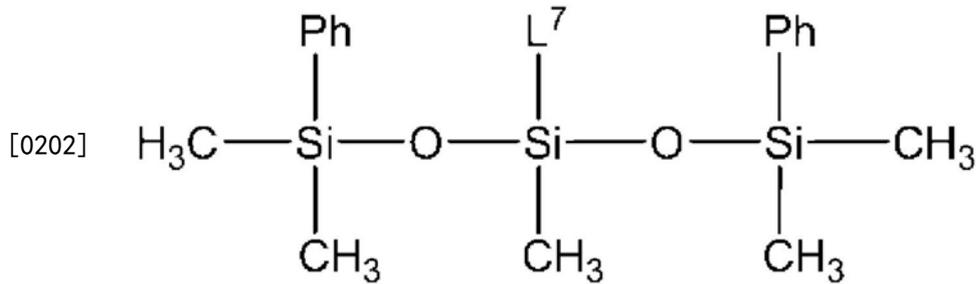
[0197] $\text{L}^5: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_{10}(\text{PO})_2\text{H}$

[0198] [化28]



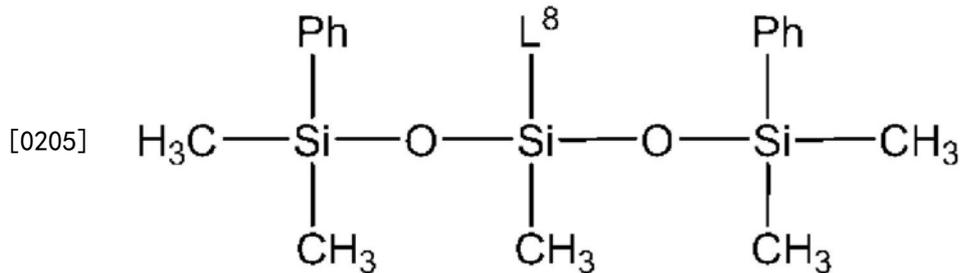
[0200] $L^5: -CH_2CH_2CH_2O(EO)_{10}(PO)_2H$

[0201] [化29]



[0203] $L^7: -CH_2CH_2CH_2O(EO)_{15}(PO)_2H$

[0204] [化30]



[0206] $L^8: -CH_2CH_2CH_2O(EO)_{10}CH_3$

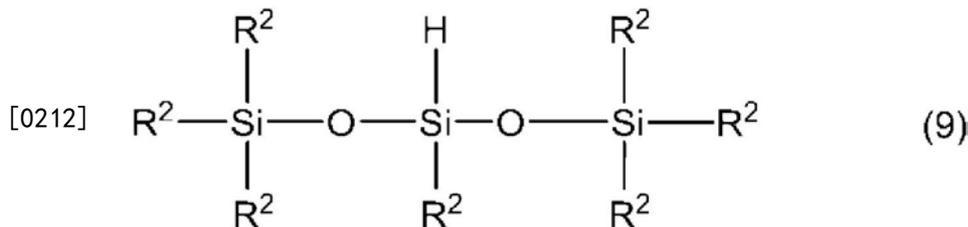
[0207] (式中, Ph为苯基。EO表示环氧乙烷, PO表示环氧丙烷。EO、PO可以为无规, 也可以为嵌段。)

[0208] 由通式(3)表示的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物可采用公知的方法制造。具体地, 能够采用以下的方法制造。

[0209] 在氢化硅烷化反应催化剂存在下、在溶剂中或非溶剂中, 采用氢化硅烷化反应使由下述通式(9)表示的含有硅原子结合氢原子的有机硅氧烷化合物与由下述通式(10)表示的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物反应, 合成聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物。

[0210] <含有硅原子结合氢原子的有机硅氧烷化合物>

[0211] [化31]



[0213] (式中, R^2 与上述相同。)

[0214] <含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物>

[0215] [化32]

[0216] $H_2C=CH-(CH_2)_{r_2}-O-(EO)_{s_2}-(AO)_{t_2}-R^3 \quad (10)$

[0217] (式中, EO、AO、 R^3 、 r_2 、 s_2 、 t_2 、 s_2+t_2 与上述相同。)

[0218] 在上述氢化硅烷化反应中, 式(10)的含有不饱和烃基的聚氧化烯化合物的不饱和烃基的摩尔数优选为式(9)的含有硅原子结合氢原子的有机硅氧烷化合物的硅原子结合氢

原子的摩尔数的0.7当量以上且2.0当量以下,更优选为1.0当量以上且1.5当量以下。

[0219] 另外,就用于氢化硅烷化反应的氢化硅烷化反应催化剂和溶剂而言,能够例示与上述的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的制造方法中例示的氢化硅烷化反应催化剂和溶剂同样的氢化硅烷化反应催化剂和溶剂,也能够使它们的含量是同样的。

[0220] 氢化硅烷化反应的反应温度优选为50~150°C的范围。如果反应温度比50°C低,则反应速度有可能降低,在反应温度比150°C高的情况下,不饱和烃发生内部重排,氢化硅烷化反应有可能不再进行。作为反应时间,优选2~15小时。

[0221] 进而,通过进行加热和减压,从而能够将溶剂等馏除。

[0222] [(C)表面活性剂]

[0223] 作为(C)成分即表面活性剂,可列举出非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂。

[0224] 就非离子表面活性剂而言,可以列举出聚氧乙烯烷基醚等聚氧化烯烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯这样的非离子表面活性剂等。作为它们的具体例,可列举出聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯辛基醚、聚氧乙烯壬基醚、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯十三烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚等。另外,也可使用具有官能团的反应性的表面活性剂。

[0225] 就阴离子表面活性剂而言,可列举出月桂基硫酸盐等烷基硫酸盐、烷基苯磺酸及其盐、单烷基聚氧乙烯醚类的硫酸酯盐、单烷基聚氧乙烯醚类的醋酸酯盐、烷基萘磺酸及其盐、碱金属磺基蓖麻油酸盐、碱金属磺基琥珀酸盐、烷基磷酸及其盐、单烷基聚氧乙烯醚类的磷酸酯盐、脂肪酸的磺化甘油酯、烷基硫酸碱金属盐和硫酸酯类等。作为它们的具体例,可列举出月桂基硫酸、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸铵、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯月桂基醚醋酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚氧乙烯磺基琥珀酸月桂酯二钠、二辛基磺基琥珀酸钠、聚氧乙烯月桂基醚磷酸酯钠、烷基萘磺酸钠等。另外,也可使用具有官能团的反应性的表面活性剂。

[0226] 就阳离子表面活性剂而言,可列举出烷基胺盐、季铵盐、铈盐、磷盐和醋酸盐等。作为它们的具体例,可列举出硬脂胺乙酸盐、月桂基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、烷基苄基二甲基氯化铵等。

[0227] 就两性表面活性剂而言,可以列举出烷基甜菜碱、烷基咪唑啉等。作为它们的具体例,可列举出月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、月桂基二甲基氧化胺、2-烷基-N-羧基甲基-N-羟基乙基咪唑啉鎓甜菜碱等。

[0228] 阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂由于在分子内具有电荷,因此有时用途受到限制,有时表面活性剂中所含的硫、氮这样的原子使催化剂中毒而阻碍反应。在担心表面活性剂的电荷、催化剂中毒的用途中配合本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物,可只使用非离子表面活性剂。就非离子表面活性剂而言,从乳化性的观点出发,优选为聚氧化烯烷基醚或聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

[0229] [(C-1)非离子表面活性剂]

[0230] 对非离子表面活性剂进行详述。本发明中适合使用的非离子表面活性剂是25°C下

为液态的非离子表面活性剂,能够将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物溶解。可以列举出聚氧乙烯烷基醚等聚氧化烯烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯这样的非离子表面活性剂等。作为它们的具体例,可列举出聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯辛基醚、聚氧乙烯壬基醚、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯十三烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚等。上述的非离子表面活性剂中,从乳化性的观点出发,优选为聚氧化烯烷基醚或聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯,其中优选环氧乙烷的加成摩尔数为2~15,更优选HLB为7.5~15。HLB根据格里芬式。可将2种以上的非离子表面活性剂混合使用,混合的表面活性剂的HLB只要满足上述的值即可。

[0231] [(D)有机聚硅氧烷]

[0232] (D)成分为由下述平均组成式(12)表示的25℃下的粘度为1,000,000mPa·s以上的有机聚硅氧烷。应予说明,(D)成分不包含聚氧化烯改性有机聚硅氧烷。

[0233] $R^4_f SiO_{(4-f)/2}$ (12)

[0234] (式中, R^4 可相同或不同,为氢原子、羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或卤素原子、羟基、氨基或氨基烷基氨基取代的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数7~20的芳烷基。 f 为1.8~2.2的正数。)

[0235] 上述式(12)中, R^4 可以相同或不同,为氢原子、羟基、碳原子数1~20的直链或分支链的未取代或卤素原子、羟基、氨基或氨基烷基氨基取代的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数7~20的芳烷基,具体地,可例示氢原子、羟基、由甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基等碳原子数1~20的直链或分支链的烷基构成的饱和脂肪族烃基、由乙烯基、丙烯基、己烯基等碳原子数2~20的烯基构成的不饱和脂肪族烃基、由苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等碳原子数6~20的芳基、苄基、苯基乙基、苯基丙基等碳原子数7~20的芳烷基构成的芳香族烃基、以及上述烷基中的氢原子的一部分或全部被氟、溴、氯等卤素原子取代而成的氯甲基、氯丙基、三氟丙基、被羟基取代而成的羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基、被氨基取代而成的氨基丙基、被氨基烷基氨基取代而成的氨基乙基氨基丙基等。就该 R^4 而言,优选全部 R^4 中的70摩尔%以上为甲基,更优选 R^4 中的90摩尔%以上为甲基。另外,从通用性的观点出发,优选为甲基、苯基、羟基。

[0236] 有机聚硅氧烷的25℃下的粘度为1,000,000mPa·s以上,优选为2,000,000~100,000,000mPa·s,更优选为5,000,000~100,000,000mPa·s。如果粘度比1,000,000mPa·s低,滑动性等降低,另外,包含本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的光泽降低。如果粘度比100,000,000mPa·s高,进行乳化时对装置施加大的负荷,另外,进行乳化需要大量的时间。

[0237] 就(D)成分而言,可将2种以上的有机聚硅氧烷混合,只要混合的有机聚硅氧烷的粘度满足上述范围即可。应予说明,(D)有机聚硅氧烷的粘度是采用作为流变仪的HAAKE MARS40(ThermoFisher Scientific公司)的稳定流粘度测定模式测定的值。

[0238] 在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中,就(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的含量而言,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,为1~50质量份,优选为5~

40质量份,更优选为10~35质量份。如果(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的含量不到1质量份,由于乳化性的降低,有时(D)有机聚硅氧烷不乳化。另外,有机聚硅氧烷乳化组合物的耐溶剂性、耐盐性有可能降低。另一方面,如果(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物比50质量份多,则包含有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的透明性有可能降低。

[0239] 在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合中,就(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的含量而言,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,为1~50质量份,优选为5~40质量份,更优选为10~25质量份。如果(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的含量不到1质量份,则本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的流平性有可能降低,与树脂配合时的光泽有可能降低。另一方面,如果(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物比50质量份多,则担心有机聚硅氧烷乳化组合物的粒径难以变细。

[0240] 在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合中,就(C)表面活性剂的含量而言,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,为0~50质量份,优选为3~40质量份,更优选为5~35质量份。在只用(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物和(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物就能够将(D)有机聚硅氧烷乳化的情况下,也可不配合(C)表面活性剂。如果(C)表面活性剂比50质量份多,有可能妨碍本发明的树脂组合物的被膜的耐磨损性。

[0241] 在使用(C)表面活性剂的情况下,对(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物与(C)表面活性剂的质量比率并无指定,质量比率((A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物/(C)表面活性剂)优选为0.1以上,特别优选为0.2~10,尤其优选为0.5~5。

[0242] 另外,对(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物与(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的质量比率也无特别指定,质量比率((A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物/(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物)优选为0.1以上,特别优选为0.2~10,尤其优选为0.5~5。

[0243] 进而,对(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物和(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C)表面活性剂的合计量并无特别指定,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,为5~100质量份,优选为10~75质量份,更优选为35~75质量份。在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,如果(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物和(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C)表面活性剂的合计量不到5质量份,有可能不能进行(D)有机聚硅氧烷的乳化或者有机聚硅氧烷乳化组合不稳定,另一方面,如果超过100质量份,则配合了有机聚硅氧烷乳化组合物的树脂组合物的被膜的耐磨损性有可能降低。

[0244] [(E)水]

[0245] 在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合中,从自乳化型、乳液型等所要求的制品的形态或乳化性等的观点出发,可根据需要配合(E)水。因此,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,(E)水的含量为0~10,000质量份,优选为0~5,000质量份,更优选为0~1,000质量份。在配合(E)水的情况下,在将(D)有机聚硅氧烷的含量设为100质量份时,优选为10质量份以上。如果比10,000质量份多,则稳定性降低,有可能大幅地分离。只要(E)水的含量为上述的范围内,粒径就不会经时地变化。

[0246] 在采用(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(C)表面活性剂可以进行(D)有机聚硅氧烷的乳化时,不需要配合(E)水。

[0247] 即,在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合中,在不含作为(E)成分的水的情况下,

(D)成分在(A)成分、(B)成分和(C)成分中分散,进行乳化。另外,在包含作为(E)成分的水的情况下,(D)成分在(E)成分、(A)成分、(B)成分和(C)成分中分散,进行乳化。

[0248] [组合物的制备]

[0249] 本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的具体的乳化方法主要如以下所示。

[0250] 第一是在将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂和(D)有机聚硅氧烷的混合物乳化后配合(E)水的方法。

[0251] 第二是将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷和(E)水的混合物乳化的方法。

[0252] 第三是在将(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷和(E)水的混合物乳化后配合(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的方法。

[0253] 第四是在将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(D)有机聚硅氧烷和(E)水的混合物乳化后配合(C)表面活性剂的方法。

[0254] 第五是在将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和(D)有机聚硅氧烷的混合物乳化后配合(C)表面活性剂和(E)水的方法。

[0255] 第六是在将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷和(E)水的混合物乳化后配合(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物的方法。

[0256] 以下对本发明的乳化方法进行详述。

[0257] 第一乳化方法如下所述。采用作为利用2片或3片桨叶的公转运动和自转运动的搅拌机的行星式混合机,将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷的混合物乳化。搅拌了2~180分钟直至成为规定的粒径后,加入(E)水,采用行星式混合机、作为利用齿形的叶片的旋转的搅拌机的分散混合机或作为利用定子内的转子的旋转的搅拌机的均相混合机进行稀释,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0258] 第二乳化方法如下所述。采用行星式混合机将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷、(E)水的混合物乳化。搅拌2~180分钟直至成为规定的粒径,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0259] 第三乳化方法如下所述。采用行星式混合机或分散混合机将(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷、(E)水的混合物乳化。搅拌了2~180分钟直至成为规定的粒径后,配合(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物,采用行星式混合机、分散混合机或均相混合机进行搅拌,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0260] 第四乳化方法如下所述。采用行星式混合机或分散混合机将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(D)有机聚硅氧烷、(E)水的混合物乳化。搅拌了2~180分钟直至成为规定的粒径后,加入(C)表面活性剂,采用行星式混合机、分散混合机或均相混合机进行稀释,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0261] 第五乳化方法如下所述。采用行星式混合机或分散混合机将(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物、(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物、(D)有机聚硅氧烷的混合物乳化。搅拌了2~180分钟直至成为规定的粒径后,加入(C)表面活性剂和(E)水,采用行星式混合机、分散混合机或均相混合机进行稀释,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0262] 第六乳化方法如下所述。采用行星式混合机或分散混合机将(A)聚氧化烯改性有

机聚硅氧烷化合物、(C)表面活性剂、(D)有机聚硅氧烷和(E)水的混合物乳化。搅拌了2~180分钟直至成为规定的粒径后,加入(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物,采用行星式混合机、分散混合机或均相混合机进行稀释,制备有机聚硅氧烷乳化组合物。

[0263] 另外,在上述乳化方法中,也能够将(A)成分和(B)成分和/或(C)成分作为上述的(A)聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的(B)聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物和/或(C)表面活性剂的溶解液使用。

[0264] 即使不使用(C)表面活性剂和(E)水,也可制造本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物。另外,在非极性溶剂系中分散的树脂中配合有机聚硅氧烷乳化组合物的情况下,有可能(E)水没有变得均匀而分离,因此优选在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中不含(E)水。

[0265] 本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中的(D)有机聚硅氧烷的浓度优选为1~90质量%的范围。如果不到1质量%,则在乳化组合物的稳定性上存在问题,在比90质量%大的情况下,乳化物的粘度高,变得难以处理。另外,根据有机聚硅氧烷乳化组合物的组成,有时经时地分离。这种情况下,通过减少有机聚硅氧烷乳化组合物中所含的(E)水的配合量,有时能够抑制分离。

[0266] 关于进行乳化时的温度,优选为0~80℃,更优选为0~60℃。如果是不到0℃的温度或比80℃高的温度,有时不乳化,制造的乳化物有可能变得不稳定。进行乳化时,压力不仅是常压,也可以是减压或加压。在减压或加压下进行乳化的情况下,有时泡变得难以混入,能够有效地乳化。使其为减压时的压力比原料的蒸汽压高,注意使得原料不挥发。另外,就乳化时间而言,并无特别指定,在成为了目标的粒径的时刻,优选设为2~600分钟,特别优选设为2~360分钟。

[0267] 就进行乳化时的乳化机而言,需要选择能够对原料、乳化组合物进行搅拌的乳化机。如果使用作为利用2片或3片桨叶的公转运动和自转运动的搅拌机即行星式混合机的框式混合机(井上制作所株式会社)、HIVIS MIX (PRIMIX Corporation)、作为利用2片桨叶的公转运动和自转运动以及齿形的叶片的高速旋转的搅拌机的HIVIS DISPER MIX 3D-5型 (PRIMIX Corporation)等,则能够有效地进行乳化。另外,也可使用具有由转子和定子组成的搅拌部的胶体磨(IKA公司、PUC公司、日本精机制作所、イワキ公司)、高剪切混合机(silverson公司、PRIMIX Corporation)等。另外,也可使用HOMO DISPER (PRIMIX Corporation)、AGI HOMO MIXER (PRIMIX Corporation)、作为将均相混合机和HOMO DISPER和锚式混合机组合而成的三螺杆型分散混炼机的COMBI MIX (PRIMIX Corporation)、作为具有同方向螺杆或异方向螺杆的双螺杆混合机的HAAKE Mini LabII (Thermo scientific 公司)、MC15、MC5 (レオ・ラボ公司)等。在使用三螺杆型分散混炼机COMBI MIX (PRIMIX Corporation)、HIVIS DISPER MIX (PRIMIX Corporation)的情况下也可只用锚式混合机进行乳化。

[0268] 在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中,在不损害本发明的目的的范围内,除了表面活性剂以外,作为保护胶体剂或增稠剂,可配合聚乙烯醇、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、海藻酸盐、黄原胶、丙烯酸聚合物等水溶性高分子。进而,可配合噁唑啉系化合物、芳香族羧酸盐等抗菌剂或防腐剂、香料、抗氧化剂、防锈剂、染料、填充剂、固化催化剂、有机粉体、无机粉体等。

[0269] 对本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物的乳液(乳化物)的平均粒径并无指定,但优

选为20 μm 以下,更优选为15 μm 以下。如果平均粒径比20 μm 大,则使有机聚硅氧烷乳化组合物在水、二甲基甲酰胺等溶剂中分散的情况下,有时立即发生分离。在本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物中乳化物的平均粒径为1.5 μm 以上时,能够采用贝克曼库尔特公司制 Multisizer3 进行测定,在乳化物的平均粒径不到1.5 μm 时,能够采用(株)堀场制作所制 LA920或LA960、或者贝克曼库尔特公司制N4PLUS进行测定。应予说明,上述平均粒径是在测定时将有机聚硅氧烷乳化组合物用水稀释而测定的。另外,对平均粒径的下限并无特别限定,通常为0.1 μm 以上,特别是为0.5 μm 以上。

[0270] [树脂组合物]

[0271] 本发明的有机聚硅氧烷乳化组合物可作为合成皮革、人造皮革的表面处理剂或内添处理剂使用。通过在包含丙烯酸系树脂、聚氨酯树脂这样的树脂和将该树脂分散的溶剂的树脂组合物中配合有机聚硅氧烷乳化组合物,从而能够赋予良好的滑动性。

[0272] 就该树脂组合物中使用的树脂而言,可列举出聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂等热固性树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚四氟乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂、丙烯腈苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂等热塑性树脂等。从通用性的观点出发,优选地,可列举出聚氨酯树脂或丙烯酸系树脂。

[0273] 另外,作为将树脂分散的溶剂,可以例示水、或DMF、甲苯、二甲苯、乙基苯、矿油精、甲基异丁基酮、醋酸乙基、醋酸丁基、醋酸异丁基、异丙醇、丁醇、二甘醇单丁基醚等有机溶剂。

[0274] 使树脂在溶剂等中分散而使用。对在溶剂中的分散方法并无特别指定,例如可列举出通过在上述的溶剂中合成丙烯酸系树脂等树脂从而使树脂在溶剂中分散的方法等。

[0275] 在包含树脂和将该树脂分散的溶剂的树脂组合物中配合有机聚硅氧烷乳化组合物时,可直接将有机聚硅氧烷乳化组合物配合到树脂组合物中,使其均匀分散,另外,也可使有机聚硅氧烷乳化组合物在水或DMF、MEK等有机溶剂等溶剂中暂时分散后配合到树脂组合物中。在将有机聚硅氧烷乳化组合物均匀混合到树脂组合物中时,可使用公知的搅拌机,例如均相混合机、佐竹搅拌机、静态混合机、罗斯混合机、胡贝特混合机、亨舍尔混合机、桨板混合机、螺条混合机等。

[0276] 就相对于树脂组合物的有机聚硅氧烷乳化组合物的配合量而言,相对于树脂的固体成分,乳化组合物的有效成分(固体成分)为0.01~30质量%。优选为0.1~20质量%,更优选为0.2~10质量%。如果配合量比0.01质量%少,有时不能获得滑动性,另外,如果比30质量%多,有时光泽性、流平性降低。

[0277] 作为将本发明的树脂组合物作为表面处理剂在人造皮革、合成皮革的表面上涂布而成膜的方法,可列举出以下的方法。可列举出直接进行喷射的喷涂法、采用照相凹版涂布机、刮刀涂布机、缺角轮涂布机、气刀涂布机等直接涂布法等,但从通用性、树脂组合物的稳定性的观点出发,最优选采用照相凹版涂布机的直接涂布法。另外,就涂布量而言,优选干燥后的涂膜量成为3~100g/m²的范围,更优选成为5~30g/m²的范围。在涂膜量不到3g/m²或超过100g/m²的情况下,变得难以形成均匀的树脂层,有可能在光泽性、流平性上产生不均。

[0278] 就本发明的树脂组合物的涂布后的干燥条件而言,只要树脂组合物中的水或有机

溶剂蒸发,根据需要发生树脂的交联反应,则并无特别限制,通常为20~150℃下10秒~5分钟左右的加热,更优选为80~130℃下30秒~3分钟左右的加热。

[0279] 作为配合本发明的树脂组合物作为内添处理剂来制造人造皮革的方法,可列举出以下的方法。将本发明的树脂组合物和各种高分子化合物给予人造皮革的原料即极细纤维为主体的非织造片状物,通过加热干燥等来制造人造皮革。就向非织造片状物的给予方法而言,可采用浸渍法、喷涂法、涂覆法等任意的方法进行。就加热干燥的方法而言,可列举出热风干燥、红外线加热、高频加热等,如果从设备投资额、维护管理的容易性等考虑,一般是热风干燥机。干燥温度为20~150℃。如果在比150℃高的温度下加热,有可能发生树脂的耐热性的降低、纤维的劣化。

[0280] 根据本发明,通过配合上述(A)、(B)成分即特定结构的聚氧化烯改性有机(聚)硅氧烷化合物作为乳化剂或乳化助剂,从而能够将高聚合度的有机聚硅氧烷乳化,该有机聚硅氧烷乳化组合物在使用了有机溶剂的溶剂型、水性型的任何树脂组合物中都可稳定地配合。另外,由树脂组合物形成的被膜不会发生排斥、白化,给予良好的滑动性。因此,本发明的树脂组合物可用作汽车的仪表板、皮包等的合成皮革、人造皮革的表面处理剂或内添处理剂。

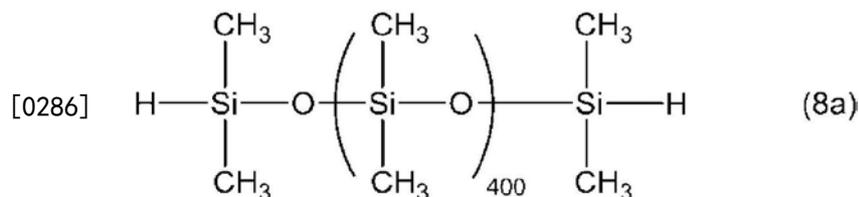
[0281] 实施例

[0282] 以下示出实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不受下述的实施例限制。应予说明,在下述的例子中,粘度是采用BM型或BH型旋转粘度计或奥氏粘度计测定的25℃下的值。进而,重均分子量是采用GPC(TOSOH制HLC8220)测定的THF溶剂的通过聚苯乙烯换算得到的重均分子量的值。

[0283] [实施例1]

[0284] 在氮气氛下加入由下述通式(8a)

[0285] [化33]

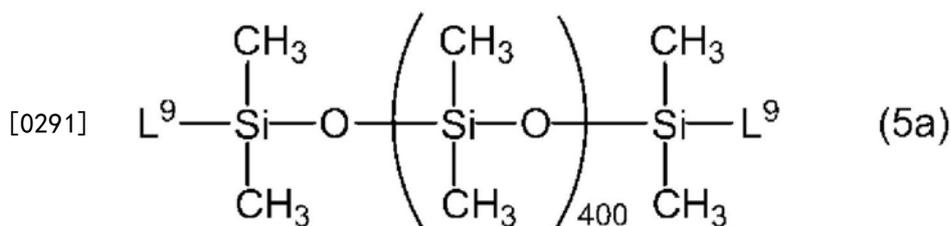


[0287] 表示的含有硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷(粘度2,800mm²/s、与硅原子结合的氢原子的量0.00625mol/100g)79质量份(79g)、由下述通式(7a)

[0288] [化34]

[0289] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_{35}\text{H}$ (7a)表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物21质量份(21g)和异丙醇250质量份(250g)后,加热,使内部温度成为75℃。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了由下述通式(5a)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物A(采用GPC得到的重均分子量为50,000)(聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物A为29质量%异丙醇溶液。)。式(7a)的化合物的烯基与式(8a)的化合物的SiH基的摩尔比为式(7a)/(8a)=1.1。

[0290] [化35]

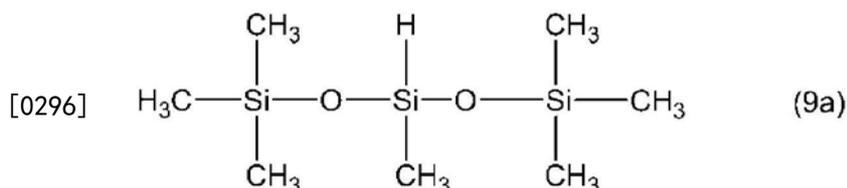


[0292] $L^9: -C_3H_6O(CH_2CH_2O)_{25}(CH_2CHCH_3O)_{35}H$

[0293] 在聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物A(29质量%异丙醇溶液)350质量份(350g)中添加非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6(陶氏化学公司制造、聚氧乙烯烷基醚90质量%水溶液、HLB13.1)60质量份(60g),在10~15mmHg、50℃的条件下将异丙醇和非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6中所含的水减压馏除,得到了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-1。

[0294] 加入了由下述通式(9a)

[0295] [化36]



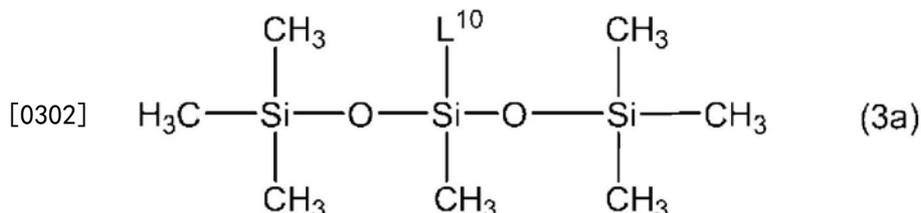
[0297] 表示的含有硅原子结合氢原子的有机硅氧烷(粘度 $1\text{mm}^2/\text{s}$ 、与硅原子结合的氢原子的量 $0.48\text{mol}/100\text{g}$)29质量份(29g)、由下述通式(10a)

[0298] [化37]

[0299] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H} \quad (10a)$

[0300] 表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物71质量份(71g)和异丙醇50质量份(50g)后,加热,使内部温度成为75℃。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物。在10~15mmHg、50℃的条件下将异丙醇减压馏除,得到了由下述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a(采用GPC得到的重均分子量为800)。式(9a)的化合物的SiH基与式(10a)的化合物的烯基的摩尔比为式(10a)/(9a)=1.1。

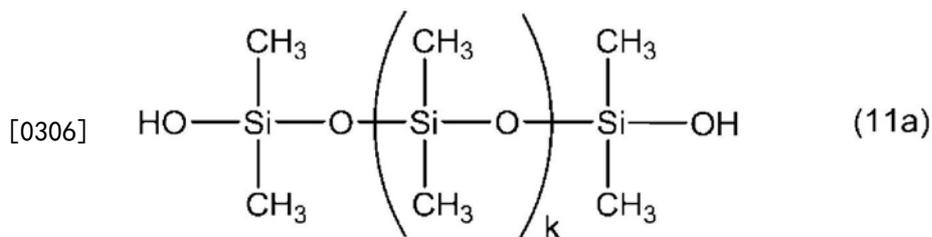
[0301] [化38]



[0303] $L^{10}: -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$

[0304] 接着,将由下述通式(11a)

[0305] [化39]



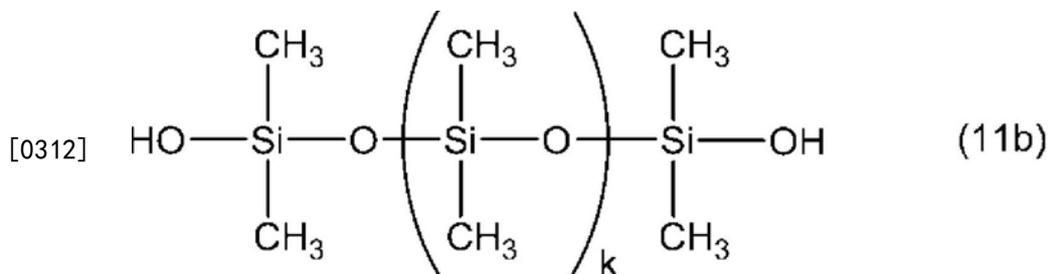
[0307] (k表示使其成为下述粘度的数。)

[0308] 表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度700万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) 30质量份(30g)、上述得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-1 15质量份(15g)和由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 5质量份(5g)采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造)以35rpm在20~60℃下搅拌180分钟,得到了乳化组合物A。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为8.5 μm 。

[0309] [实施例2]

[0310] 将由下述通式(11b)

[0311] [化40]



[0313] (k表示使其成为下述粘度的数。)

[0314] 表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度3,000万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) 30质量份(30g)、上述实施例1中得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-1 15质量份(15g)和实施例1中得到的由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 5质量份(5g)采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造)以35rpm在20~60℃下搅拌180分钟,得到了乳化组合物B。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为10.5 μm 。

[0315] [实施例3]

[0316] 在实施例1中得到的由上述通式(5a)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物A(29质量%异丙醇溶液)(采用GPC得到的重均分子量50,000) 350质量份(350g)中添加非离子表面活性剂Sannonic SS120(三洋化成工业公司制造、聚氧乙烯烷基醚、HLB14.5) 50质量份(50g),在10~15mmHg、50℃的条件下将异丙醇减压馏除,得到了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-2。

[0317] 接着,将由上述通式(11b)表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度3,000万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$) 30质量份(30g)、上述得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-2 15质量份(15g)和实施例1中得到的由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 5质量份(5g)采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造)以35rpm在20~60℃下搅拌180分钟,得到了乳化组合物C。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定平均粒径,结果为12.5 μm 。

[0318] [实施例4]

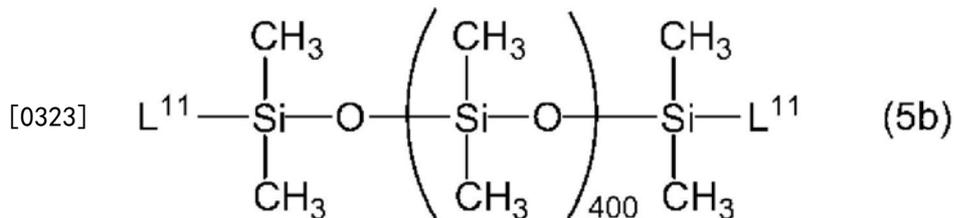
[0319] 在氮气氛下加入由上述通式 (8a) 表示的含有硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷 (粘度 $2,800\text{mm}^2/\text{s}$ 、与硅原子结合的氢原子的量 $0.00625\text{mol}/100\text{g}$) 79质量份 (79g)、由下述通式 (7b)

[0320] [化41]



表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物21质量份 (21g) 和异丙醇250质量份 (250g) 后,加热,使内部温度成为 75°C 。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了由下述通式 (5b) 表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物B (采用GPC得到的重均分子量为50,000) (聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物B为29质量%异丙醇溶液。)。式 (7b) 的化合物的烯基与式 (8a) 的化合物的SiH基的摩尔比为式 (7b) / (8a) = 1.1。

[0322] [化42]



[0325] 在聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物B (29质量%异丙醇溶液) 350质量份 (350g) 中添加非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6 (陶氏化学公司制造、聚氧乙烯烷基醚90质量%水溶液、HLB13.1) 60质量份 (60g) 和实施例1中得到的由上述通式 (3a) 表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 50质量份 (50g),在 $10\sim 15\text{mmHg}$ 、 50°C 的条件下将异丙醇和非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6中所含的水减压馏除,得到了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物B。

[0326] 接着,将由上述通式 (11b) 表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷 (粘度 $3,000\text{万mPa}\cdot\text{s}$) 30质量份 (30g) 和上述得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物B 20质量份 (20g) 采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造) 以35rpm在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌180分钟,得到了乳化组合物D。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为 $6.5\mu\text{m}$ 。

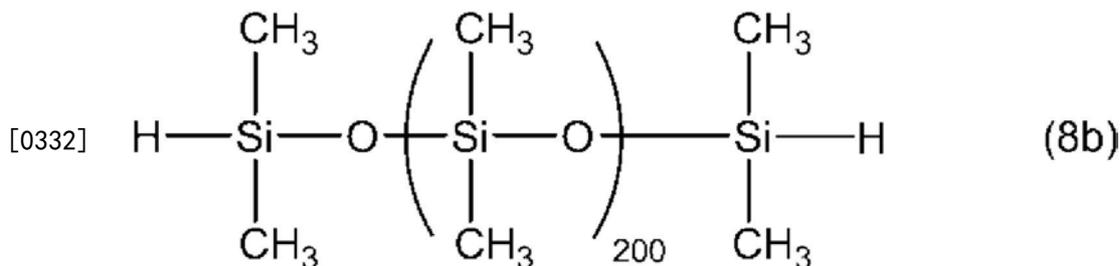
[0327] [实施例5]

[0328] 在实施例4中得到的乳化组合物D 45质量份 (45g) 中加入水5质量份 (5g),采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造) 以 $20\sim 30\text{rpm}$ 在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌30分钟,得到了乳化组合物E。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为 $6.3\mu\text{m}$ 。

[0329] [实施例6]

[0330] 在氮气氛下加入了由下述通式 (8b)

[0331] [化43]



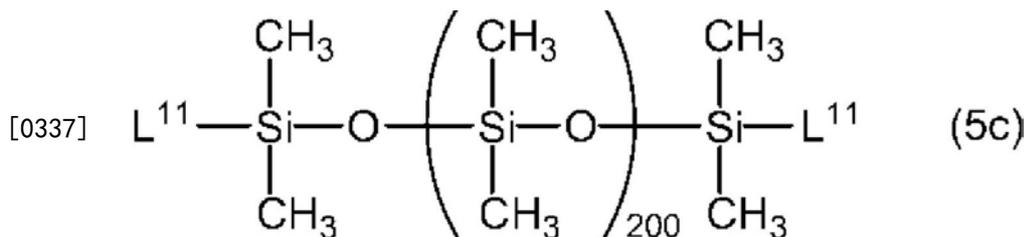
[0333] 表示的含有硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷(粘度 $450\text{mm}^2/\text{s}$ 、与硅原子结合的氢原子的量 $0.014\text{mol}/100\text{g}$) 57质量份(57g)、由下述通式(7b)

[0334] [化44]



表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物43质量份(43g)和异丙醇200质量份(200g)后,加热,使内部温度成为 75°C 。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了由下述通式(5c)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物C(采用GPC得到的重均分子量为30,000)(聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物C为33质量%异丙醇溶液。)。式(7b)的化合物的烯基与式(8b)的化合物的SiH基的摩尔比为式(7b)/(8b)=1.1。

[0336] [化45]



[0339] 在聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物C(33质量%异丙醇溶液)300质量份(300g)中添加非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6(陶氏化学公司制造、聚氧乙烯烷基醚90质量%水溶液、HLB13.1)60质量份(60g)和实施例1中得到的由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 50质量份(50g),在 $10\sim 15\text{mmHg}$ 、 50°C 的条件下将异丙醇和非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6中所含的水减压馏除,得到了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物C。

[0340] 接着,将由上述通式(11b)表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度 $3,000\text{万Pa}\cdot\text{s}$)30质量份(30g)和上述得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物C 20质量份(20g)采用HIVIS MIX(PRIMIX Corporation制造)以 35rpm 在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌180分钟,得到了乳化组合物F。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为 $5.8\mu\text{m}$ 。

[0341] [比较例1]

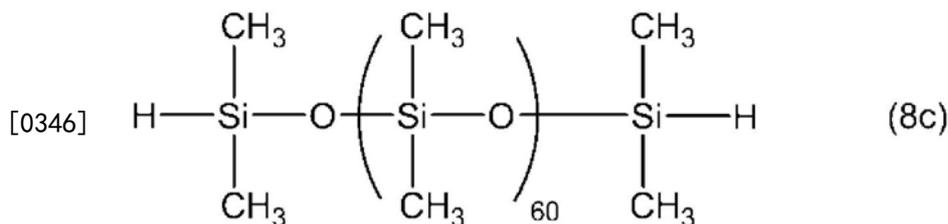
[0342] 将由上述通式(11b)表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度 $3000\text{万Pa}\cdot\text{s}$)35质量份(35g)和上述实施例1中得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-115质量份(15g)采用HIVIS MIX(PRIMIX Corporation制造)以 35rpm 在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌180分钟,得到了乳化组合物G。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒

径,结果为5.5 μm 。

[0343] [比较例2]

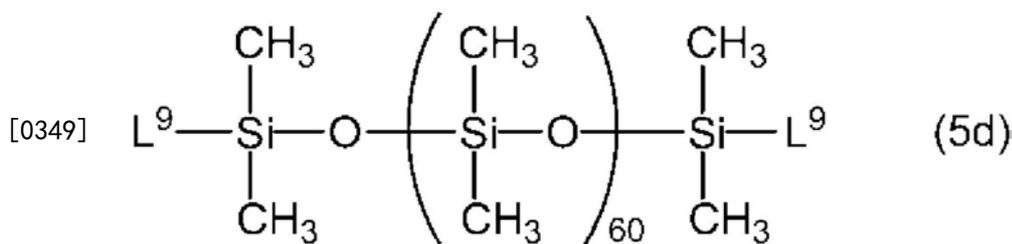
[0344] 在氮气氛下加入了由下述通式 (8c)

[0345] [化46]



[0347] 表示的含有硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷(粘度75 mm^2/s 、与硅原子结合的氢原子的量0.05 $\text{mol}/100\text{g}$) 33质量份(33g)、由上述通式(7a)表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物67质量份(67g)和异丙醇250质量份(250g)后,加热,使内部温度成为75 $^{\circ}\text{C}$ 。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了由下述通式(5d)表示的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物D(采用GPC得到的重均分子量为16,000)(聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物D为29质量%异丙醇溶液。)式(7a)的化合物的烯基与式(8c)的化合物的SiH基的摩尔比为式(7a)/(8c)=1.1。

[0348] [化47]



[0350] $\text{L}^9: -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_{35}\text{H}$

[0351] 在聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物D(29质量%异丙醇溶液) 350质量份(350g)中添加非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6(陶氏化学公司制造、聚氧乙烯烷基醚90质量%水溶液、HLB13.1) 60质量份(60g),在10~15 mmHg 、35~40 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下将异丙醇和非离子表面活性剂TERGITOL-TMN6中所含的水减压馏除,得到了聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物D。

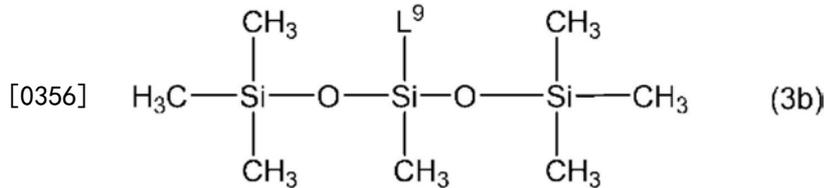
[0352] 接着,将由上述通式(11b)表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度3,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 30质量份(30g)、上述得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物D 15质量份(15g)和实施例1中得到的由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 5质量份(5g)采用HIVIS MIX(PRIMIX Corporation制造)以20~35 rpm 在20~60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌180分钟,得到了乳化组合物H。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为3.5 μm 。

[0353] [比较例3]

[0354] 在氮气氛下加入了由上述通式(9a)表示的含有硅原子结合氢原子的有机聚硅氧烷(粘度1 mm^2/s 、与硅原子结合的氢原子的量0.48 $\text{mol}/100\text{g}$) 5.0质量份(5.0g)和由上述通式(7a)表示的含有不饱和基团的聚氧化烯化合物95.0质量份(95.0g)后,加热,使内部温度

成为75℃。接下来,以铂金属计,相对于硅氧烷,加入5质量ppm的铂的乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液,搅拌8小时,从而以90%以上的反应率合成了由下述通式(3b)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物b(采用GPC得到的重均分子量7,000)。式(7a)的化合物的烯基与式(9a)的化合物的SiH基的摩尔比为式(7a)/(9a)=1.1。

[0355] [化48]



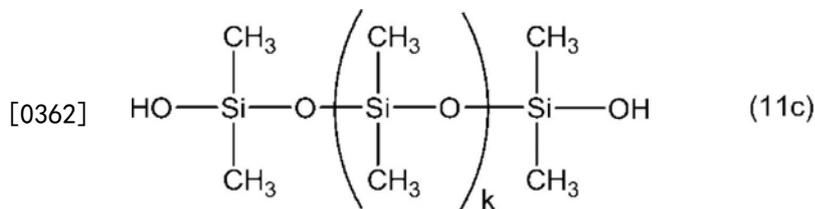
[0357] $\text{L}^9: -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_{35}\text{H}$

[0358] 接着,将由上述通式(11b)表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度3,000万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)30质量份(30g)、上述实施例1中得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-1 15质量份(15g)和由上述通式(3b)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物b5质量份(5g)采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制)以35rpm在20~60℃下搅拌180分钟,得到了乳化组合物I。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为4.5 μm 。

[0359] [比较例4]

[0360] 将由下述通式(11c)

[0361] [化49]



[0363] (k表示使其成为下述粘度的数。)

[0364] 表示的两末端羟基二甲基聚硅氧烷(粘度10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)30质量份(30g)、上述实施例1中得到的聚氧化烯改性有机聚硅氧烷化合物的表面活性剂溶解化合物A-1 15质量份(15g)和实施例1中得到的由上述通式(3a)表示的聚氧化烯改性有机硅氧烷化合物a 5质量份(5g)采用HIVIS MIX (PRIMIX Corporation制造)以20~35rpm在20~60℃下搅拌180分钟,得到了乳化组合物J。采用贝克曼库尔特公司制Multisizer3测定了平均粒径,结果为4.5 μm 。

[0365] 对于上述实施例、比较例,进行了水稀释稳定性、溶剂稀释稳定性、白化和流平性的评价。将它们的结果示于表1、2中。

[0366] 水稀释稳定性:

[0367] 对于乳化组合物A~J进行了稀释稳定性试验。

[0368] 将乳化组合物A~J 0.5g和离子交换水9.5g放入玻璃瓶中,振动后,静置1天,观察外观,用下述标准进行了评价。

[0369] ○:几乎没有有机聚硅氧烷的析出,乳化组合物在水中分散

[0370] ×:有机聚硅氧烷的一部分析出或在水的表面产生干涉膜,一部分的乳化组合物

在水中分散

[0371] 溶剂稀释稳定性:

[0372] 对于乳化组合A~J进行了耐溶剂性试验。

[0373] 将乳化组合A~J 0.5g和DMF(二甲基甲酰胺) 9.5g放入玻璃瓶中,振动,观察溶液的状态,用下述标准进行了评价。

[0374] ○:几乎没有有机聚硅氧烷的析出,乳化组合在DMF中分散

[0375] ×:有机聚硅氧烷的一部分析出,乳化组合的一部分在DMF中分散

[0376] 白化1和流平性1:

[0377] 对于乳化组合A~J进行了白化1和流平性1的试验。

[0378] 将乳化组合A~J用水稀释以致成为20质量%水溶液。接下来,将水性丙烯酸系树脂(40-418EF(DIC公司制造))10g和乳化组合A~J的20质量%水溶液0.25g放入玻璃瓶中,振动,使其均匀混合。在直径6cm的铝皿中放入配合了乳化组合的水性丙烯酸系树脂1.5g,全面地铺展。在105℃下加热3分钟后,通过目视确认外观,用以下的标准评价了白化和流平性。

[0379] 白化1

[0380] ○:在被膜中几乎没有白浊、透明的状态

[0381] △:被膜稍微白浊的状态

[0382] ×:被膜白浊的状态

[0383] 流平性1

[0384] ○:在被膜中无凹凸、均匀的状态

[0385] ×:在被膜中有凹凸的状态

[0386] 白化2和流平性2:

[0387] 对于乳化组合A~J进行了白化2和流平性2的试验。

[0388] 将乳化组合A~J用DMF稀释以致成为20质量%DMF溶液。将DMF溶剂系聚氨酯树脂(SANPRENE LQ-258(三洋化成工业公司制造))10g和乳化组合A~J的20质量%DMF溶液0.25g放入玻璃瓶中,振动,均匀混合。在直径6cm的铝皿中放入配合了乳化组合的DMF溶剂系聚氨酯树脂1.5g,全面地铺展。在50℃下加热了30分钟后,通过目视确认外观,用以下的标准评价了白化和流平性。

[0389] 白化2

[0390] ○:在被膜中几乎没有白浊、透明的状态

[0391] △:被膜稍微白浊的状态

[0392] ×:被膜白浊的状态

[0393] 流平性2

[0394] ○:在被膜中无凹凸、均匀的状态

[0395] ×:在被膜中有凹凸的状态

[0396] [表1]

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
乳化组合物	A	B	C	D	E	F
水稀释稳定性	○	○	○	○	○	○
[0397] 溶剂稀释稳定性	○	○	○	○	○	○
白化 1	○	○	○	○	○	○
流平性 1	○	○	○	○	○	○
白化 2	○	○	○	○	○	○
流平性 2	○	○	○	○	○	○

[0398] [表2]

	比较例			
	1	2	3	4
乳化组合物	G	H	I	J
水稀释稳定性	×	○	×	○
[0399] 溶剂稀释稳定性	○	○	○	○
白化 1	○	△	○	△
流平性 1	○	×	×	○
白化 2	○	△	○	△
流平性 2	○	×	×	○