

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4619540号
(P4619540)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 101/00 (2006. 01)	CO8L 101/00
AO1N 25/04 (2006. 01)	AO1N 25/04 I O I
AO1N 25/10 (2006. 01)	AO1N 25/10
AO1N 25/30 (2006. 01)	AO1N 25/30
AO1N 43/16 (2006. 01)	AO1N 43/16 A
請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-586658 (P2000-586658)	(73) 特許権者	500450325
(86) (22) 出願日	平成11年11月19日 (1999. 11. 19)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2002-531642 (P2002-531642A)		アメリカ合衆国・ミシガン・48611・
(43) 公表日	平成14年9月24日 (2002. 9. 24)		アーバン・ウエスト・サルツバーグ・ロード・2200
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/027459	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02000/034206		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成12年6月15日 (2000. 6. 15)	(74) 代理人	100108578
審査請求日	平成18年6月29日 (2006. 6. 29)		弁理士 高橋 詔男
(31) 優先権主張番号	09/209, 521	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成10年12月10日 (1998. 12. 10)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100101465
(31) 優先権主張番号	09/323, 325		弁理士 青山 正和
(32) 優先日	平成11年6月1日 (1999. 6. 1)	(74) 代理人	100094400
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 三義
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 安定な、一定の粒子サイズの、非極性シリランの、撥水性施工における使用に適した水性エマルジョン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 水を含む連続相；
 B) 少なくとも1の非極性アルコキシシリランを含む不連続相であって、当該不連続相は当該連続相中において分散した粒子を形成する不連続相；及び
 C) 乳化剤系であって、
 (i) 一次界面活性剤であって、当該一次界面活性剤は、HLBが13を超える非イオン性乳化剤であり、且つエマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり0.5乃至3分子を提供する濃度で存在する一次界面活性剤；
 (ii) 共界面活性剤であって、当該共界面活性剤は、8.6以下のHLBを有する非イオン性乳化剤であり、且つ当該共界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり1.5乃至15分子を提供するのに十分な濃度で存在する共界面活性剤
 を必須としてなる乳化剤系；
 を含む水性エマルジョンであって、且つ前記非極性アルコキシシリランが2.50重量%以下の不純物しか含まない水性エマルジョン。

【請求項 2】

I) A) 水を含む連続相；
 B) 少なくとも1の非極性アルコキシシリランを含む不連続相であって、当該不連続相は水中に分散した粒子を形成する不連続相；及び

C) (i) 一次界面活性剤であって、当該一次界面活性剤は、HLBが13を超える非イオン性の乳化剤であり、且つエマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり0.5乃至3分子を提供する濃度で存在する一次界面活性剤；及び
(ii) 共界面活性剤であって、当該共界面活性剤は、8.6以下のHLBを有する非イオン性乳化剤であり、且つ当該共界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり1.5乃至15分子を提供するのに十分な濃度で存在する共界面活性剤

を必須としてなる乳化剤系

を含む組成物を乳化する工程；及び

II) 共界面活性剤を必須としてなる吸着内層を、当該不連続相と、当該一次界面活性剤及び当該共界面活性剤の組合せを必須としてなる外層との間に形成する工程であって、当該外層が、当該水相と接触する工程を含み、且つ当該非極性アルコキシシランが、2.50重量%以下の量の不純物しか含まない、

得られるエマルジョン中の前記粒子の経時の粒子サイズの増加を最小化させる方法。

【請求項3】

石工用の撥水性組成物であって、当該組成物が、

A) 水を含む連続相；

B) 少なくとも1の、分子量が1,000未満のアルキルアルコキシシランを含む不連続相であって、当該不連続相は、当該連続相中に分散した粒子を形成する不連続相；及び

C) (i) 一次界面活性剤であって、当該一次界面活性剤は、HLBが13を超える非イオン性の乳化剤であり、且つ当該一次界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり0.5乃至3分子を提供する濃度で存在する一次界面活性剤；及び

(ii) 共界面活性剤であって、当該共界面活性剤は、8.6以下のHLBを有する非イオン性乳化剤であり、且つ当該共界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり1.5乃至15分子を提供するのに十分な濃度で存在する共界面活性剤

を必須としてなる乳化剤系；

D) 緩衝液、を含み、

且つ当該アルキルアルコキシシランが2.50重量%以下の量の不純物しか含まない、
水性シランエマルジョンを含む、撥水性組成物。

【請求項4】

石工基質を撥水性にする方法であって、

(I) 石工基質をエマルジョンに浸漬する工程であって、当該エマルジョンが、

A) 水を含む連続相；

B) 少なくとも1の、分子量が1,000未満のアルキルアルコキシシランを含む不連続相であって、当該不連続相が、当該エマルジョンの5乃至65重量%を占め、且つ当該不連続相が、当該連続相中に分散した粒子を形成する不連続相；及び

C) (i) 一次界面活性剤であって、当該一次界面活性剤は、HLBが13を超える非イオン性の乳化剤であり、且つ当該一次界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり0.5乃至3分子を提供する濃度で存在する一次界面活性剤；及び

(ii) 共界面活性剤であって、当該共界面活性剤は、8.6以下のHLBを有する非イオン性乳化剤であり、且つ当該共界面活性剤は、エマルジョン中において、当該粒子の表面積100平方オングストローム当たり1.5乃至15分子を提供するのに十分な濃度で存在する共界面活性剤

を必須としてなる乳化剤系；及び

D) 緩衝液；

を含む、工程；

(II) 当該アルコキシシランを加水分解及び縮合させる工程を含み、

10

20

30

40

50

且つ当該アルキルアルコキシシランが2.50重量%以下の量の不純物しか含まない、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、撥水施工に使用できる水性シランエマルジョンに関する。より具体的には本発明は、水性シランエマルジョンであって、経時的に相分離を起さず、そして経時的に平均粒子サイズが顕著には増大しないものに関する。

【0002】

【従来の技術】

以前は、有機溶媒中に溶解したオルガノシラン及びオルガノシリコン化合物が、石工用及びその他の基体を撥水性にするために使用されていた。例えば、Seilerの米国特許第3,772,065号は、石工構造物を防水性にする方法を開示している。この方法は、石工構造物に、加水分解済アルキルトリアルコキシシラン及びそのより低級なオリゴマーの、アルコール溶液又は炭化水素溶液をしみ込ませることを含む。Puhlingerの欧州特許第0 075 962号は、多孔性の建築材料用の含浸剤であって、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、又はアリールトリアルコキシシラン、界面活性剤、脂肪族系溶媒、及び適宜、縮合反応触媒を含むものを開示している。Puhlingerの米国特許第4,937,104号は、鉱物性の基体に疎水性を付与する方法を開示している。この方法は、少なくとも1のシラン、シランの加水分解生成物、縮合生成物、又はこれらの組合せを、界面活性剤及び水/有機アルコールの混合物と混合することを含む。得られるエマルジョンは鉱物性の基体に適用される。しかしながら、例えばアルコール及び炭化水素等の有機溶媒は、可燃性で、高価であり、そして環境的及び生理的に有害な影響がある。

【0003】

DePasqualeらの米国再特許第RE 33,759号は、石工表面を撥水性にするための、シランを含む水性エマルジョンを開示している。このシステムは、加水分解性のシラン、及びそのオリゴマー；親水性-親油性バランス(HLB)が4乃至15の界面活性剤；並びに水を必須としてなる。加水分解性シランは、式： $R_nSiR'_{(4-n)}$ [式中、nは1又は2であり、Rは独立に、1乃至20の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基、及び炭化水素基から選択され、R'は、1乃至3の炭素原子を有するアルコキシ基、ハライド基、アミノ基、及びカルボキシル基より選択される。界面活性剤は、非イオン性、両性、イオン性、又はこれらの組合せとすることができる。好ましい界面活性剤としては、界面活性剤SPAN(商標)(HLB値が、4.3乃至8.6の範囲にある)、及びTWEEN(商標)61並びにTWEEN(商標)81(HLB値はそれぞれ9.6、及び10.0である)がある。しかしながら、当該エマルジョンのpH及び粒子サイズは開示されていない。粒子サイズの経時変化も開示されていない。

【0004】

ともにWilsonらの米国特許第4,877,654号、及び第4,990,377号は、多孔性基体を撥水性にするための水性エマルジョンを開示している。当該エマルジョンは、加水分解性シラン、HLBが1.5乃至20の乳化剤、緩衝液、及び水を含む。当該シランは、式： $R_nSiR'_{4-n}$ [式中、Rは独立に、1乃至30の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基及び炭化水素基から選択され；nは、1又は2であり、そしてR'は、1乃至6の炭素原子を有するアルコキシ基、ハライド基、アミノ基、又はカルボキシル基である]を有する。非イオン性、カチオン性、アニオン性、及び両性の乳化剤が適する。当該エマルジョンは、6-8のpHを有する。しかしながら当該エマルジョンの安定性及び粒子サイズは開示されていない。当該エマルジョンの粒子サイズの経時変化は開示されていない。

【0005】

Suzukiの米国特許第5,226,954号は、オルガノシリコン組成物であって、モノアルキルトリアルコキシシラン及び/又はその縮合物、アニオン性乳化剤と非イオン性乳化剤との乳化剤混合物、及び水を含むものを開示している。当該組成物は、乳化するとエマルジョンを形成する。ここで定義する「乳化」は、当該アルキルアルコキシシラン及び当該乳化剤

10

20

30

40

50

を混合し、そして不透明な上層が形成され、更に少量の水が分離して、当該上層に比較してより透明な下層を形成する場合に達成される。Suzukiの'954特許は、当該エマルジョンの粒子サイズを開示していない。Suzukiの'954特許は、経時の粒子サイズの増大も開示していない。

【0006】

Suzukiの米国特許第5,746,810号は、アルキルアルコキシシラン、界面活性剤、及び水の、水性エマルジョンを開示している。Suzukiの'810特許は、当該エマルジョンは安定であり、2乃至10 μ mの範囲内の粒径を有することを開示している。Suzukiの'810特許では、「安定である」とは、貯蔵後に、ある程度の部分が、シラン濃縮エマルジョンの不透明層と、水からなる無色の透明層に分離することは、当該物質が容易に再乳化できる場合には許容されるということの意味するものとしている。当該エマルジョンは、7.5-9のpHを有する。

10

【0007】

Toagosei社の英国特許公開公報GB2 301 102 Aは、アルコキシシラン及びアルキルハロゲンシランからなる群より選択されるシランを、酸触媒と少量の水の存在下で加熱して加水分解して、シランとそのオリゴマーとの混合物を形成させ、次いで当該混合物を水及び乳化剤と乳化させることにより調製される水性エマルジョンを開示している。当該アルコキシシランは、式： $R_nSiR'_{4-n}$ [式中、Rは独立に、アルキル基、置換アルキル基、アリール基より選択され；nは、1又は2であり、そしてR'は、1乃至6の炭素原子を有するアルコキシ基である]を有する。乳化剤は、非イオン性、アニオン性、又はカチオン性とすることができる。当該エマルジョンの粒子サイズは、1 μ m以下である。粒子サイズが1 μ mよりも大きい、Toagoseiのようにして調製したエマルジョンは、不安定である傾向があり、そして相分離しやすい。

20

【0008】

共にGoebelらの米国特許第5,458,923号及び米国特許第5,314,533号は、オルガノシリコン化合物の水性エマルジョンを開示している。当該エマルジョンは、アルコキシシラン、イオン性界面活性剤、オルガノシリコン界面活性剤、及び水を含む。当該エマルジョンは、6乃至9のpHで数週間安定である。「安定である」とは、1：相分離を全く起さず、そしてクリーム相を一切形成しないエマルジョン、又は2：クリーム層が生じた場合には、当該エマルジョンは、単純な攪拌によって、効果を全く失わずに得られると定義される。

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの特許の何れも、経時の粒子サイズの増大の問題を述べていない。これは一般にはオストワルド熟成 (Ostwald Ripening) として知られるプロセスによるものであるが、それによると、低分子量の乳化したシラン化合物は、十分な水溶性があり、水性相を介して小型の粒子からより大きな粒子へと広がる。これにより、当該エマルジョンの平均サイズの経時の純増加が生じる。これにより、商業的に使用されるエマルジョンについての首尾一貫しない挙動及び性能が引き起こされるが、それは当該エマルジョンの経時の特性変動のためである。

40

【0010】

更に、アルコキシシランを当該エマルジョン中においてシラン化合物として使用する場合、時間とともに当該アルコキシシランは、水相と接触すると反応するようになる。当該アルコキシシランは、加水分解及び縮合を行うことができ、それによってシロキサンを形成してアルコールを分離するが、これにより当該エマルジョンが破壊されうる。

【0011】

従って本発明の一の目的は、エマルジョンの経時の粒子サイズの増加を防止又は最小化する方法を提供し；これによって、及び低分子量シランの安定なエマルジョンを提供する特性を提供することである。「低分子量」とは、分子量(MW)が1000未満のことを意味する。

【0012】

サイズの増大する粒子は、より迅速にクリーム状 (cream up) になるが、これはエマルジ

50

オン中の粒子のクリーム化速度についてのストークスの法則に沿うものである。逆に、粒子が十分に小型であるならば、ブラウン運動によるランダムな粒子移動の速度は、クリーム化を防止するのに十分であろう。シラン化合物相又は水相中へ添加剤を使用して、当該シラン化合物と水との間の密度差を、ほぼ0にまで減少させることは、クリーム化を最小にする技術の一つである。しかしながら、これはしばしば望ましくないものであるが、それはエマルジョンの製造コストを上昇させるものであり、そしてある適用における使用においては有害な影響を与えるからである。クリーム化を低減するために、米国特許第5,746,810号に開示されるようにアルギン酸塩等の増粘剤で水相の粘度を増大させることや、又は油性粒子と水相との間の界面領域の量に対してより多くの量の乳化剤を使用することも可能である。このように大量の乳化剤を使用すると、粒子表面上で、例えば液晶等の乳化剤構造が形成され、粘性の水性相になる。過剰量の乳化剤を使用することは、シランエマルジョンにより提供される撥水性に対して一般的には有害である。

10

【0013】

従って、顕著なクリーム化を呈さず、シラン濃度が経時的に、本質的に安定であるために十分に小さい粒子サイズを有するシランのエマルジョンを製造することが本発明の更なる目的である。この目的に対して、本発明は、10マイクロメートル未満の平均粒子サイズを有するエマルジョンを提供することを目標とする。

【0014】

エマルジョンが、分散した油性粒子で濃縮されており、容器全体にわたってすでにクリームとなっている場合には、当該エマルジョンはクリーム化によっては均一性が変化しない。同じ直径の硬球の最大パッケージングは74容量%である。従って理論上は、多分散性粒子サイズエマルジョン中のシラン相の濃度が、この濃度に近づくか又は越える場合、エマルジョンはかなり粘性を帯び、そしてクリーム化により非均一性を呈しそうにないが、それはすでに本質的にクリーム状にあるからである。このようなエマルジョンの、粘性のある、ペースト様の性質のため、これを商業的使用においてくみ出したり、取り扱うことは難しい。

20

【0015】

よって、取り扱いが容易であるように低粘度であり、一定の粒子サイズを有する安定なシランエマルジョンを提供することが、本発明の更なる目的である。本発明のエマルジョンは、約65重量%以下のシラン濃度を有し、そしてその低粘度のために、例えばそそい

30

【0016】

【課題を解決するための手段】

従って本発明は、水性シランエマルジョン、及びその調製方法に関する。当該エマルジョンは、アルコキシシラン、少なくとも二つの乳化剤を必須としてなる乳化剤系、及び水を含む。一の乳化剤は、一次乳化剤であり、これは、HLBが13を越える、非イオン性の乳化剤である。二次乳化剤は、非イオン性の共界面活性剤(cosurfactant)であり、これは11未満のHLB値を有する。当該エマルジョンは、アルコキシシランのエマルジョンが経時の相分離を呈さないという点において、改善された安定性を有している。当該エマルジョンは、不連続相が経時の粒子サイズの増大を一切示さないか、又は最小であるという点において均一性を有している。

40

【0017】

本発明の水性シランエマルジョンは、安定であり一定の粒子サイズを有している。「安定である」とは、エマルジョンが相分離して水相とシラン(油)相とに、時間とともに分離しないことを意味する。「一定の」とは、エマルジョンの粒子サイズが、時間とともに顕著には変化しないことを意味する。好ましくは粒子サイズは、エマルジョンを約25°Cで少なくとも14日間貯蔵した後に、10%を越えては増加しない。これらのエマルジョンはその低粘度のために、例えばそそい

50

達するであろう。5乃至1,000 sq mm/sの範囲の粘度のエマルジョンは、容易に注いだりくみ出せる。

【0018】

具体的には本発明は、

A)水を含む連続相；

B)少なくとも1の非極性シランを含む不連続相であって、連続相中に分散した粒子を形成するもの；及び

C)乳化剤系であって、

(i)一次界面活性剤、及び

(ii)共界面活性剤

を必須としてなるもの

を含む水性シランエマルジョンに関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

このエマルジョンは、低分子量シランを乳化して、一定の粒子サイズを有する安定なエマルジョンを形成するといった利点を有している。しかしながら、これは本発明が低分子量の非極性シランに限定されることを意味するものではない。このエマルジョンは、分子量が1,000を越える非極性シランを含むことができる。「非極性シラン」とは、少なくとも1の非極性有機官能性基が、ケイ素原子に結合していることを意味する。

【0020】

この非極性シランは好ましくは、非極性アルコキシシランである、典型的には当該非極性アルコキシシランの量は、当該エマルジョンの1乃至65重量%である。当該エマルジョンが撥水性の施工に使用される場合、非極性アルコキシシランの量は、好ましくは10乃至60重量%である。しかしながら、より希釈されたエマルジョン（即ち、非極性シランの量が5乃至10重量%である）は、ある適用の場合には適している。

【0021】

適切な非極性アルコキシシランは、一般式： $R_nSiR'_{4-n}$ [式中、それぞれのRは独立に、アルキル、ハロゲン化アルキル、アリール、及び置換アリール基からなる群より選択され、R'は、1乃至10の炭素原子を有するアルコキシ基であり、そしてnは、1又は2である]を有する。Rは好ましくは、アルキル、及びアリール基からなる群より独立に選択され、R'は好ましくは1乃至5の炭素原子を有するアルコキシ基である。しかしながら、当該エマルジョンが、撥水性の施工において使用される場合、好ましくはRは独立に、8乃至20の炭素原子を有するアルキル基であり、R'は1乃至6の炭素原子を有する。しかしながら、1乃至7の炭素原子を有するアルキル基Rもまた、このエマルジョンに使用するのに適している。

【0022】

成分(B)用に適するアルキルアルコキシシラン及びハロゲン化アルキルアルコキシシランは、DePasqualeらの米国再特許第RE 33,759号に開示されているが、適切なアルコキシシランの開示とするために、これを参照することにより本願に組み込む。好ましくは、当該アルキルアルコキシシランは、イソブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、及びn-オクチルトリメトキシシランからなる群より選択される。当該エマルジョンが撥水性の施工に使用される場合、当該アルキルアルコキシシランは好ましくは、n-オクチルトリエトキシシランである。適切なハロゲン化アルキルアルコキシシランには、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、及び6,6,6-トリフルオロヘキシルトリメトキシシランが含まれる。

【0023】

このエマルジョンは、DePasqualeらにより開示されたエマルジョンよりも有益であるが、それは高純度のシランを乳化して、一定の粒子サイズを有する安定なエマルジョンを形成することができるからである。高純度シランには典型的には、約5重量%以下の不純物が含まれる。更に、2.50重量%以下、0.63重量%以下、更には0.1重量%以下の不純物を有

10

20

30

40

50

するシランもまた、本発明のエマルジョンを調製するのに使用することができる。「不純物」とは、当該シランについての二量体、三量体、又はオリゴマーのいずれかを意味し；そしてこれには他の何れかのシロキサンポリマー、又は高分子量の油であって当該シラン中に存在するものが含まれる。

【 0 0 2 4 】

本発明のエマルジョンは、10 μ m未満のサイズの粒子で調製することができる。好ましくは粒子サイズは1 μ m未満であり、そしてより好ましくは、粒子サイズは0.5 μ m未満である。

【 0 0 2 5 】

乳化剤系は、粒子サイズの経時の増大を防止する。当該乳化剤系は、一次界面活性剤、及び共界面活性剤を含む。当該一次界面活性剤は、粒子間の立体的反発による粒子の融合を防止する。当該共界面活性剤は、粒子からのシランの拡散を防止するが、この拡散はオストワルド熟成を生じるものである。

【 0 0 2 6 】

当該乳化剤系中におけるそれぞれの界面活性剤の量は、水相と接触する外側の混合単層、及び本質的に水に不溶性の共界面活性剤の第二の内部単層を提供するのに十分な量である。当該混合単層は、両方の界面活性剤の組合せである。当該界面活性剤の二重層により、顕著なバリアが提供されて、シランが粒子から拡散するのを遅延又は防止する。当該乳化剤系は、安定性及び一定の粒子サイズを当該エマルジョンに与える。

【 0 0 2 7 】

当該一次界面活性剤は、HLBが約13.0、好ましくは15.0より大きい非イオン性界面活性剤である。当該一次界面活性剤のエマルジョン中の濃度は、当該シラン粒子の表面積100平方オングストローム当たり0.5乃至3分子である。しかしながら、相対的に大きな粒子サイズを有する、非常に希釈されたエマルジョンであって、一次界面活性剤の濃度がこれらの制限のために低いものとなるもの場合、当該乳化剤の臨界ミセル濃度(CMC)により、この量を増大させて、水相へ溶解するであろう量を調節することが必要であるかもしれない。

【 0 0 2 8 】

適切な非イオン性一次界面活性剤は、典型的にはエトキシ化オクチルフェノール、エトキシ化脂肪エステル及びオイル、エトキシ化アルコール、並びにこれらの組合せからなる群より選択される。適切な非イオン性一次界面活性剤の例は、以下の通りであり、界面活性剤の名称の後に、HLB値をカッコ内に示した。

【 0 0 2 9 】

HLBが13.0を越える適切な非イオン性一次界面活性剤は、商業的に入手可能である。例えば室温で固体の界面活性剤を使用でき、これらは、BRIJ(商標)700(18.8)、即ちポリオキシエチレンステアрилエーテルであってICI Ametias社(Wilmington, Delaware)より入手可能なもの；MAPEG(商標)S-40K(17.2)、即ち、ポリオキシエチレンモノステアレートであって、PPG/Mazer(Gurnee Illinois)より入手可能なもの；MACOL(商標)SA-40(17.4)、即ちステアレス-40であって、PPG/Mazer(Gurnee Illinois)より入手可能なもの；MACOL(商標)SA-20(15.4)、即ちステアレス-20であって、PPG/Mazer(Gurnee Illinois)より入手可能なもの；及びTERGITOL(商標)15-S-20(16.3)、即ち第二アルコールエトキシレートであって、11乃至15の炭素数を有し、Union Carbide Chem & Plastics社のIndustrial Chemicals部門(Danbury, Connecticut)より入手可能なものが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

一次界面活性剤として適切な他の非イオン性界面活性剤には、TERGITOL(商標)15-S-40(18.0)、即ちエトキシ化アルコールであってUnion Carbide社から入手可能なもの；HETSORB(商標)O-20(15.0)であって、Heterene Chemical社より入手可能なもの；TWEEN(商標)80(15.0)、即ちポリオキシエチレンソルビタンモノレートであって、ICI Americas社(Wilmington Delaware)より入手可能なもの；AP

10

20

30

40

50

G325CS (商標) Glycoside (13.0)、即ち9乃至11の炭素を有するアルキルポリサッカリドエーテルであって、Henkel社 (Ambler, Pennsylvania) より入手可能なもの ; BRIJ (商標) 35L (16.9)、即ちポリオキシエチレンラウリルエーテルであってICI Surfactant社から入手可能なもの、及びTRITON (商標) X-100 (13.5)、TRITON (商標) X-305 (17.3)、及びTRITON (商標) X-705 (17.9) (これら全ては、エトキシ化オクチルフェノールであってUnion Carbide社により産生されるもの) が含まれる。BRIJ (商標) 35Lが好ましい。

【0031】

共界面活性剤は、11未満のHLBを有する必要が有る。適切な共界面活性剤及びそのHLB値のいくつかの例としては以下のものが含まれる:

ALDO (商標) MS(3.8-3.9)、これはグリセロールモノステアレートである;

LONZEST (商標) GMO(3.0)、これはエトキシ化脂肪エステルである;

両者は、Fairlawn, New JerseyのLonza社により製造されている;

S-MAZ (商標) 60K(4.7)、これはソルピタンモノステアレートであり、Gurnee, IllinoisのPPG Industries社より入手可能である;

ARLACEL (商標) 60(4.7)、これはソルピタンステアレートであり、Wilmington, DelawareのICI Americas社より入手可能である;

オレアート、例えばソルピタンモノオレアート(4.3)、ソルピタントリオレアート(1.8)、ポリオキシエチレンソルピタンモノオレアート(10.0);

ALDO PGHMS (商標) (3.0)、これはプロピレングリコールモノステアレートであって、Fairlawn, New JerseyのLonza社より入手可能である;

MAPEG (商標) EGMS (2.9)、これはエチレングリコールモノステアレートであって、Gurnee, IllinoisのPPG/Mazer社より入手可能である;

HODAG (商標) DGS(4.7)、これはジエチレングリコールモノステアレートである;ETHOX (商標) SAM-2(4.9)、これはポリオキシエチレンステアリルアミンであって、Greenville, South CarolinaのEthox Chemicals社より入手可能である;

MACOL (商標) SA-2(4.9)、これはポリオキシエチレンステアリルエステルであって、Gurnee, IllinoisのPPG/MAZER社より入手可能である;及び

ポリオキシエチレンエーテル、例えばBRIJ (商標) 72(4.9) (これはポリオキシエチレンラウリルエーテルである)、及びBRIJ (商標) 52(4.9) (これはポリオキシエチレンセチルエーテルである)、両者はともにICI Americas社より入手可能である;

SPAN (商標) 20 (8.6)、これはソルピタンモノラウレートであって、ICI Surfactants社より入手可能である;及び

CALGENE (商標) GML (3.0)、これはグリセロールモノラウレートであり、Calgene Chemical社より入手可能である。

【0032】

ソルピタン脂肪酸エステルであってHLB値が4.3乃至8.6の範囲にあるもの、及びポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステルであってHLB値が9.6乃至10の範囲にあるものが、好ましい非イオン性界面活性剤である。好ましいソルピタン脂肪酸エステルであってHLB値が4.3乃至8.6の範囲にあるものは、SPAN (ICI Americas製造)の商標名の下、商業的に入手可能である。SPAN (商標) 20は、ソルピタンモノラウレートであり、HLBは8.6であり、そしてSPAN (商標) 40は、HLBが6.7であり、SPAN (商標) 60は、ソルピタンモノステアレートであり、HLBは4.7であり、そしてSPAN (商標) 80は、HLBが4.3である。SPAN (商標) 20が特に好ましい。ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステルであって、HLB値が9.6乃至10.0の範囲に有るものは、商標名TWEEN (ICI Americas製造)の下、商業的に入手可能である。特に好ましいものは、TWEEN (商標) 61 (このHLBは9.6である);及びTWEEN (商標) 81 (このHLBは10.0である)である。

【0033】

エマルジョン中の共界面活性剤の濃度は、シラン粒子の表面積100平方オングストローム当たり、1.5乃至15分子、好ましくは4乃至15分子である。より多い量の共界面活性剤は不

10

20

30

40

50

要であるが、これはエマルジョンの不安定化を招く可能性がある。引用するエマルジョンの粒子サイズは、動的相関分光法(光相関分光法(photon correlation spectroscopy))により測定される、「強度」加重直径である。NICOMP(商標)粒子サイズ測定装置を使用した。

【0034】

最大で100%である、水性シランエマルジョンの残り(balance)には、水及びいずれかのオプション成分が含まれる。典型的には、当該エマルジョン中の水の量は30乃至99重量%である。水性シランエマルジョンは更に、一以上の以下のオプション成分を含んでいてもよい：

(D)緩衝液、(E)殺生物剤、(F)増粘剤、(G)香料、(H)着色料、(I)起泡剤、(J)消泡剤、及び(K)さび止め剤。

10

【0035】

成分(D)は、水性シランエマルジョンのpHを、所望の範囲内に維持するのに使用されるオプションの緩衝液である。緩衝液は典型的には、有機及び無機の、酸及び塩基であり、これにはその塩が含まれる。エマルジョン中に添加する緩衝液の量は、典型的には0.01乃至5重量%である。適切な緩衝液は、米国特許第4,877,654号に開示されているが、適切な緩衝液を記載する目的のため、これを参照することにより本願に組み込む。エマルジョンが撥水施工に用いられる場合、緩衝液は好ましくは、重炭酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、及び水酸化アンモニウムと酢酸の混合物からなる群より選択される。緩衝液は好ましくは、殺生物剤が存在する場合、又はエマルジョンのpHが6乃至9の範囲外にある場合には、エマルジョンに添加される。

20

【0036】

成分(E)は、オプションの殺生物剤であって、典型的にはエマルジョンの0.1乃至5重量%の量において添加されるものである。殺生物剤は、当該技術分野においては既知であり、商業的に入手可能である。例えば、Guvaudan社により販売されている6-アセトキシ2,4-ジメチル-m-ジオキサン(GIV-GARD DXN(商標))が、本発明においては適切である。適切な殺生物剤は、米国特許第4,877,654号に開示されているが、適切な殺生物剤を記載する目的のため、これを参照することにより本願に組み込む。

【0037】

成分(F)は、オプションの増粘剤であって、水性相の粘度を適度に増加させるものである。成分(F)は、この範囲内にある、より大きな粒子サイズのエマルジョンのクリーム化を防止するために使用することができる。増粘剤は、エマルジョンの安定性及び粒子サイズに影響を与えてはいけぬ。適切な増粘剤の例としては、例えばポリアクリル酸及びポリアクリル酸塩等の水溶性ポリマー、アルギン酸塩、アルギン酸エステル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、カゼイン、マンナン、デンプン、キトサン、カルボキシメチルセルロース、及びメトキシメチルセルロースを挙げることができる。適切な増粘剤を記載する目的のため、米国特許第5,746,810号を参照することにより本願に組み込む。増粘剤は典型的には、エマルジョンの0.1乃至1重量%の量で添加される。

30

【0038】

成分(G)は、オプションの香料である。成分(H)は、オプションの着色料である。着色料は、水ベース又は油溶解性の色素とすることができる。成分(I)は、オプションの起泡剤である。成分(J)は、オプションの消泡剤である。成分(K)は、オプションのさび止め剤である。成分(K)は、例えば安息香酸ナトリウムである。

40

【0039】

本発明のエマルジョンは、種々の適用において使用することができ、これには撥水性の施工が含まれる。本発明は更に、基体を撥水性にする方法にも関する。当該方法は、基体に水性のアルコキシシランエマルジョンをしみ込ませ、そして当該アルコキシシランを加水分解及び縮合させることを含む。当該基体は、木材とすることもできるが、好ましくは石工である。「石工」とは、多孔性の無機基体の何れをも意味し、例えば建築材料等がある。石工には構造セラミックス、セメント、断熱材(insulation products)、石工板(she

50

et rock)、及びコンクリートが含まれる。適切な基体は、米国特許第4,877,654号に開示されているが、適切な基体を開示する目的のため、これを参照することにより本願に組み込む。基体に水性のアルコキシシランエマルジョンをしみ込ませるための方法は、重要ではない。例えば、エマルジョンは、基体の表面に、ブラシ被覆、ローラー被覆、又は噴霧によって適用することができる。あるいは、当該水性アルコキシシランエマルジョンは、未硬化コンクリート等の組成物と混合し、その後当該組成物を硬化して撥水性を有する基体を形成することも可能である。基体にしみ込んだ、エマルジョンの量は、基体の多孔度及び表面の状態に依存するが、典型的には0.05乃至2.0 Kg/sq mである。

【0040】

本発明は更に、本発明のエマルジョンを調製する方法にも関する。当該方法は、

10

A)水；

B)5乃至65重量%の、少なくとも1のアルコキシシラン(当該アルコキシシランは、水に分散した粒子の不連続相を形成するもの)；及び

C)乳化剤系であって、

(i)一次界面活性剤(当該一次界面活性剤は、非イオン性乳化剤であって1.3より大きいHLBを有し、そして当該一次界面活性剤は、当該エマルジョン中において、粒子の表面積100平方オングストローム当たり、0.5乃至3分子の濃度で存在する)、及び

(ii)共界面活性剤(当該共界面活性剤は、非イオン性乳化剤であって、1.1未満のHLBを有し、そして当該共界面活性剤は、当該エマルジョン中に

おいて、粒子の表面積100平方オングストローム当たり1.5乃至15分子の濃度で存在する)を必須としてなるもの

20

を含む組成物を乳化することを含む。

【0041】

エマルジョンは、所望の粒子サイズ(即ち、0.5µm未満)の不連続相で調製し、粒子上に正しい範囲の界面活性剤被覆率(surfactant coverage)を得ることができる。粒子サイズは、例えば乳化工程中のソノレーション(sonolation)圧等の剪断条件を変化させることにより変動させることができる。例えば、仮に粒子サイズ及び被覆率範囲(surface coverage)が大きすぎる場合、剪断を増大するか、又はソノレーション圧を増大させて、粒子サイズを減少させることができる。粒子の表面の被覆が小さすぎる場合、即ち粒子サイズが小さすぎる場合、剪断強度を減少させ、付加的な共界面活性剤を添加するか、又はその両方を、必要に応じて行うことができる。当業者ならば、剪断条件を変化させて粒子サイズを調節する方法を知っているであろう。

30

【0042】

実施例

本実施例は、本発明を当業者らに例示するためのものであり、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲を限定するものとして理解すべきものではない。これらの実施例中における全ての割合の記載は、特に言及しないかぎり重量%である。本実施例の目的に対しては、「n-Otes」とはn-オクチルトリエトキシシランを意味し、「i-Btes」とはイソブチルトリエトキシシランを意味する。使用する非イオン性界面活性剤は、これらの実施例中においては商標名で示す。BRIJ(商標)35Lは、ポリオキシエチレンラウリルエーテルであって、HLBが16.9のものである。TRITON(商標)X-100は、エトキシ化オクチルフェノールであって、HLBが13.5のものである。TRITON(商標)X-305は、エトキシ化オクチルフェノールであって、HLBが17.3のものである。SPAN(商標)20は、ソルビタンモノラウレートであって、HLBが8.6のものである。LONZEST(商標)GMOは、エトキシ化脂肪エステルであって、HLBが30.のものである。

40

【0043】

ガンマ()は粒子の表面積100平方オングストローム当たりの界面活性剤分子の量であり、これを計算するのに使用した式は、下記式：

$$= \% S \times D \div (9.96 \times 10^{-3} \times M \times \% \text{シラン})$$

であるが、ここでSは、エマルジョン中の乳化剤の重量%であり、Dは、シラン粒子の、ナ

50

ノメートル単位での初期粒子サイズ（直径）であり、そしてMは、乳化剤の分子量である。

【0044】

参考例1

シランのエマルジョンが、12部の水を一次界面活性剤と、当該一次界面活性剤が完全に水と混合するまで混合して調製された。次に、40部のシランを共界面活性剤と混合し、そして上記の水の混合物に添加した。得られた混合物を、1.5インチ（3.8cm）の直径のカウル刃（Cowl blade）で30分間、2000RPMで攪拌した。30分後、更に58.3部の水を添加し、そして得られた混合物を、二段階ホモジナイザーで7500/1500psi（51,700kPa / 10,300kPa）で処理した。当該混合物をホモジナイズした後、0.001部の重炭酸ナトリウムを当該混合物中に添加して、pHをほぼ7.0に維持した。

10

【0045】

得られたエマルジョンの初期粒子サイズを、NICOMP（商標）粒子サイズ分析器で測定した。粒子サイズは、以下に記載しないかぎりナノメートルで記載してある。添加された一次界面活性剤の量、及び初期粒子サイズに基づき、粒子サイズの100平方オングストローム当たりの一次界面活性剤の被覆率を上記の式に従って求めた。同様に、共界面活性剤の量、及び初期粒子サイズに基づき、粒子サイズの100平方オングストローム当たりの共界面活性剤の被覆率も、上記の式に従って求めた。

【0046】

当該エマルジョンの粒子サイズを、室温で貯蔵した後に測定した。エマルジョンの底に透明な水の層が観察された場合、当該エマルジョンは、安定性を欠くものとみなした。

20

【0047】

表1-3は、一次界面活性剤及びその使用量、共界面活性剤及びその使用量、使用したシラン、及び水の使用量を示している。表4は、一次界面活性剤及び共界面活性剤の被覆率、そしてそれぞれの試料について、安定性を欠くまでの間の経時測定した粒子サイズを示す。

【0048】

比較例1

N-オクチルトリエトキシシランのエマルジョンを、参考例1の方法により調製した。使用した界面活性剤は、Wilsonらの米国特許第4,877,654号の実施例で使用されたものと同じである。この実験に対しては、TRITON（商標）X-305（HLB=17.3）を一次界面活性剤とし、TRITON（商標）X-100（HLB=13.5）を共界面活性剤とした。TRITON（商標）X-305の量は、0.48重量部であった。TRITON（商標）X-100の量は、1.12重量部であった。得られたエマルジョンは、初期粒子サイズが402nmであった。添加したTRITON（商標）X-100の量と、初期粒子サイズとに基づき、100平方オングストロームの粒子サイズ当たり、1.8分子の共界面活性剤の被覆が作り出された。このエマルジョンは、室温で21日間貯蔵した後に測定した粒子サイズが、1232nmになるまでその粒子サイズが増大した。21日後、透明な水層がエマルジョンの底に観察され、当該エマルジョンは、安定性を欠くものとなった。比較試料1の処方は、表1に示してある。

30

【0049】

比較例1は、粒子表面の共界面活性剤の被覆が不十分であり、そして当該共界面活性剤のHLB値が11を越える場合には、不安定なエマルジョンが産生されることを示している。

40

【0050】

比較例2

イスブチルトリエトキシシランを、N-オクチルトリエトキシシランの代わりに使用すること以外は参考例1と同じ方法を利用して、エマルジョンを調製した。TRITON（商標）X-305を一次界面活性剤として、TRITON（商標）X-100を共界面活性剤とした。TRITON（商標）X-305の量は、0.48重量部であった。TRITON（商標）X-100の量は、1.12重量部であった。得られたエマルジョンは、初期粒子サイズが924nmであった。24時間以内に、当該エマルジョンの粒子サイズは1918nmまで増大した。24時間後、透明な水層がエマルジョンの底に

50

観察され、当該エマルジョンは、安定性を欠くものとなった。比較試料2の処方は、表1に示してある。

【 0 0 5 1 】

比較例 2 は、粒子表面の共界面活性剤の被覆が不十分であり、そして当該共界面活性剤のHLB値が11を越える場合には、不安定なエマルジョンが産生されることを示している。

【 0 0 5 2 】

比較例 3

一次界面活性剤を、1.4部のBRIJ (商標) 35Lとすること以外は参考例 1 と同じ方法を利用して、比較試料 3 を調製した。共界面活性剤は、0.59部のSPAN (商標) 20であった。当該エマルジョンは初期粒子サイズが335nmであった。この粒子サイズ、及び使用したSPAN (商標) 20の量に基づき、粒子サイズの100平方オングストローム当たり、1.4分子の共界面活性剤の被覆が産生された。

【 0 0 5 3 】

14日後、当該エマルジョンは粒子サイズが1247nmになり、透明な水層がエマルジョンの底に観察されたが、これは当該エマルジョンが安定性を欠いたことを示している。比較試料 3 の処方は、表2に示してある。

【 0 0 5 4 】

比較例 4

0.25部のSPAN (商標) 20のみを添加すること以外は比較例3と同じ方法を利用して、比較試料4を調製した。得られたエマルジョンは、初期粒子サイズが342nmであった。この粒子サイズ、及び使用したSPAN (商標) 20の量に基づき、100平方オングストロームの粒子サイズ当たり、0.62分子の共界面活性剤の被覆が産生された。

【 0 0 5 5 】

室温で14日後、当該エマルジョンは、粒子サイズが1619nmであった。、透明な水層がエマルジョンの底に観察されたが、これは当該エマルジョンが安定性を欠いたことを示している。比較試料4の処方は、表2に示してある。

比較例3及び4は、粒子上の共界面活性剤の被覆が不十分である場合、エマルジョンは数週間後に安定性を欠くことを示している。

【 0 0 5 6 】

比較例 5

比較試料5は、n-オクチルトリエトキシシランが、不純物としてその二量体を0.63重量%含むことを除き、比較例1の方法により調製した。得られるエマルジョンは、粒子サイズが396nmであった。

【 0 0 5 7 】

室温で14日後、粒子サイズは428nmであった。分離は起こらなかった。比較試料5の処方、表5に、そして粒子サイズの結果は表6に示してある。

【 0 0 5 8 】

比較例 6

比較試料 6 は、n-オクチルトリエトキシシランが、不純物としてその二量体を2.50重量%含むことを除き、比較例1の方法により調製した。

【 0 0 5 9 】

室温で14日後、粒子サイズは330nmであった。分離は起こらなかった。比較試料6の処方、表5に、そして粒子サイズの結果は表6に示してある。

【 0 0 6 0 】

比較例 1 は、その処方と結果を比較するためにそれぞれ表5及び6に含まれているが、これは高純度のアルコキシシラン (例えば不純物は0.1重量%未満でしか含まれない) を、本発明の乳化剤系を用いることなく使用する場合、当該エマルジョンは一定の粒子サイズを有することはないことを示している。比較例1、5、及び6は、アルコキシシランの純度が与える安定性及び粒子サイズへの影響を示している。比較例1においては、n-オクチルトリエトキシシランは0.1重量%未満の不純物が含まれ、そして当該エマルジョンは不安定

10

20

30

40

50

であった。粒子サイズはまた、時間とともに顕著に増大した。比較例1、5、及び6は、シランの不純物の含有量が増大すると、エマルジョンの粒子サイズの安定度もまた、増大することを示している。

【0061】

実施例1

試料1は、1.0部のSPAN(商標)20を添加すること以外は比較例3と同じ方法により調製した。当該エマルジョンは、初期粒子サイズが392nmであった。この初期粒子サイズ、及び使用したSPAN(商標)20の量に基づき、粒子サイズの100平方オングストローム当たり、2.8分子の共界面活性剤の被覆が産生された。

【0062】

室温で63日後の、平均の粒子サイズは437nmである。分離は起きなかった。試料1の処方

10

は表2に示してある。

【0063】

実施例1は、本発明の乳化剤系を使用して、一定の粒子サイズの安定なエマルジョンを産生できることを示している。

【0064】

実施例2

試料2は、2.5部のSPAN(商標)20を添加すること以外は比較例3と同じ方法により調製した。得られたエマルジョンは、初期粒子サイズが319nmであった。この初期粒子サイズ、及び使用したSPAN(商標)20の量に基づき、粒子サイズの100平方オングストローム当

20

り、5.8分子の被覆が産生された。

【0065】

室温で63日後の、平均の粒子サイズは324nmである。分離は起きなかった。試料2の処方

は表2に示してある。

【0066】

実施例2は、本発明の乳化剤系を使用すると、ほぼ室温で14日間保存した場合に、粒子サイズの増大が10%を越えないエマルジョンが得られることを示している。更に実施例1及び2は、共界面活性剤の量が増大すると、粒子サイズの変化速度が減少することを示している。

【0067】

実施例2の結果は、比較のために表6に示している。実施例2及び比較例6は、本発明の乳化剤系が、本発明において使用するのに適したアルコキシシランのものよりも高含有量の不純物を有するアルコキシシランのエマルジョンに匹敵する、安定性且つ一定の粒子サイズを有するエマルジョンを産生することを示している。比較例1及び6、並びに実施例2は、高純度シランを使用する場合、一定の粒子サイズの安定なエマルジョンを産生するには、本発明の乳化剤系を使用する必要が有ることを示している。

30

【0068】

実施例3

試料3は、参考例1の方法により調製した。シランはオクチルトリエトキシシランであった。一次界面活性剤は、1.4部のBRIJ(商標)35Lであった。、共界面活性剤は、2.0部のLONZEST(商標)GMOであった。得られたエマルジョンは初期粒子サイズが276nmであった。

40

【0069】

室温で34日後の、粒子サイズは279nmである。分離は生じなかった。試料3の処方は、表3に示す。

【0070】

実施例3は、本発明の乳化剤系を使用すると、ほぼ室温で14日間保存した場合に、粒子サイズの増大が10%を越えないエマルジョンが得られることを示している。実施例3はまた、異なる共界面活性剤を使用して、一定の粒子サイズの安定なエマルジョンを産生することも示している。

50

【 0 0 7 1 】

【表 1】

表 1		比較例	
	H L B 値	比較試料 1	比較試料 2
シラン		n-Otes 40.00%	i-Btes 40.00%
「一次」界面活性剤	17.3	TRITON(商標) X-305 0.48%	TRITON(商標) X-305 0.48%
「共」界面活性剤	13.5	TRITON(商標) X-100 1.12%	TRITON(商標) X-100 1.12%
水		58.40%	58.40%

10

【 0 0 7 2 】

【表 2】

表 2		実施例：共界面活性剤の、変化させた量			
	H L B 値	比較試料 3	比較試料 4	試料 1	試料 2
シラン		n-Otes 40.00%	n-Otes 40.00%	n-Otes 40.00%	n-Otes 40.00%
一次界面活性剤	16.9	BRIJ(商標)35L 1.40%	BRIJ(商標)35L 1.40%	BRIJ(商標)35L 1.40%	BRIJ(商標)35L 1.40%
共界面活性剤	8.6	SPAN (商標)20 0.59%	SPAN (商標)20 0.25%	SPAN (商標)20 1.00%	SPAN (商標)20 2.50%
水		58.01%	58.35%	57.60%	56.10%

20

30

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表 3		実施例：異なる共界面活性剤	
	H L B 値	試料 3	
シラン		n-Otes	40.00%
一次界面活性剤	16.9	BRIJ(商標)35 L	1.40%
共界面活性剤	3.0	LONZEST(商標)GMO	2.00%
水			56.60%

40

【 0 0 7 4 】

【表 4】

表 4	粒子サイズ及び安定性													
	Γ (一次)	Γ (界面活性剤)	初期 粒子 サイズ	24時 間後 の 粒子 サイズ	3日 後の 粒子 サイズ	7日 後の 粒子 サイズ	14日 後の 粒子 サイズ	21日 後の 粒子 サイズ	28日 後の 粒子 サイズ	35日 後の 粒子 サイズ	42日 後の 粒子 サイズ	49日 後の 粒子 サイズ	56日 後の 粒子 サイズ	63日 後の 粒子 サイズ
比較 試料 1	0.32	1.8	402	360	517	559	785.6	1232	不成功					
比較 試料 2	0.73	4.2	924	1918	3031	不成功								
比較 試料 3	0.71	1.4	335	330	357	379	1247	不成功						
比較 試料 4	0.72	0.62	342	403	562	658	1619	不成功						
試料 1	0.83	2.8	392	386	402	424	435	447		438 (36 D)	421.2	420	468 (60 D)	437
試料 2	1.5	5.8	319	316	329	311	331	327	328 (30D)	322	313.8	333	321	324
試料 3	0.58	3.9	276	277.6	271.7	266.7	274.7	252	271 (27 D)	279 (34 D)				

10

20

30

NR : 記録せず

カッコ内の数字は、表4の第一列の日にと異なる場合の、試料の試験日を示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 5 】

表 5	実施例：不純物の、変化させた量						
	HLB値	比較例 1		比較例 5		比較例 6	
シラン		n-Otes	40.00%	n-Otes	39.37%	n-Otes	37.50%
不純物 含量		二量体	<0.1%	二量体	0.63%	二量体	2.50%
一次 界面 活性剤	17.3	TRITON (商標) X-305	0.48%	TRITON (商標) X-305	0.48%	TRITON (商標) X-305	0.48%
共界面 活性剤	13.5	TRITON (商標) X-100	1.12%	TRITON (商標) X-100	1.12%	TRITON (商標) X-100	1.12%
水			58.40%		58.40%		58.40%

10

【 0 0 7 6 】

【表 6】

表 6	粒子サイズ及び安定性				
	初期粒子 サイズ	6日後の粒子 サイズ	14日後の 粒子サイズ	20日後の 粒子サイズ	84日後の 粒子サイズ
比較試料 1	402	559 (7D)	785.6	1232 (21D)	不成功
比較試料 5	396	393	428	588	不成功 (28D)
比較試料 6	318	313	330	341	314
試料 2	319	311 (7D)	331	327 (21D)	324 (63D)

20

カッコ内の数字は、表 6 の第一列の日にと異なる場合の、試料試験日を示す。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 4 B</i>	<i>41/49</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i> 41/49
<i>C 0 4 B</i>	<i>41/64</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i> 41/64
<i>C 0 4 B</i>	<i>41/84</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i> 41/84
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 3/26
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/32</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 3/32
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/00
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/092</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/092
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/1575</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/1575
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/17</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/17
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/541</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/541
<i>C 0 9 K</i>	<i>3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i> 3/18 1 0 4

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ポール・ディー・フィッシャー

アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 2・ミッドランド・イースト・アカシア・3 7 6 7

(72)発明者 ロナルド・ビー・ジー

アメリカ合衆国・ミシガン・4 8 6 4 0・ミッドランド・ストゥルジョン・クリーク・パークウェイ・6 1 0 9

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平06-234919(JP,A)

特開平09-286676(JP,A)

特開平05-059284(JP,A)

特開昭61-230733(JP,A)

特開平04-164877(JP,A)

特表2002-509973(JP,A)

特開平11-076797(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101/00

C08K 5/00