

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4480201号
(P4480201)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/04 (2006. 01)

C O 8 L 83/04

C O 8 J 3/07 (2006. 01)

C O 8 J 3/07 C F H

C O 9 D 183/04 (2006. 01)

C O 9 D 183/04

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-148135
 (22) 出願日 平成11年5月27日 (1999. 5. 27)
 (65) 公開番号 特開2000-26728 (P2000-26728A)
 (43) 公開日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)
 審査請求日 平成18年5月26日 (2006. 5. 26)
 (31) 優先権主張番号 19824187.9
 (32) 優先日 平成10年5月29日 (1998. 5. 29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesells
 chaft
 ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番
 地なし)
 D-51368 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 篠
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 懸濁物、その製造方法、およびその使用

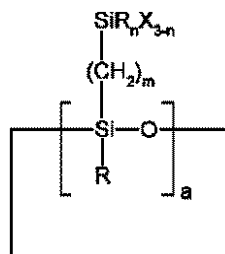
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 30 ~ 95 重量 % の水と、

(b) 式 (III)

【化 1】



(III)

〔式中、

a は 3 ~ 6 であり、

n は 0 ~ 2 であり、

m は 1 ~ 6 であり、

R は C₁ ~ C₁₈ アルキルおよび / または C₆ ~ C₂₀ アリールであり、X は OH、C₁ ~ C₄ アルコキシ、C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ、C₁ ~ C₆ アシルオキシ
および / または水素である〕

を有し、またはその縮合生成物もしくは部分縮合生成物を有する 70 ~ 5 重量 % の少なく

とも１種のシロキサンと、

(c) 0.1 ~ 30 重量%の少なくとも１種の乳化剤と、

(d) 0 ~ 20 重量%の１種またはそれ以上の添加剤および／または補助物質からなり、ただし成分(a) ~ (d)の合計は100重量%とすることを特徴とする懸濁物。

【請求項２】

成分(b)、(c)および必要に応じ(d)を水(a)に添加して混合物を生成させ、前記混合物を乳化もしくは分散させることを特徴とする請求項１に記載の懸濁物の製造方法。

【請求項３】

請求項１に記載の懸濁物を支持体に施すことを特徴とする支持体の被覆もしくは含浸方法。

10

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な懸濁物、並びにその製造および使用に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近代的ラッカー結合剤に課せられる要求は、高い硬度と同時に高い弾性、良好な耐候性および化学耐性、並びに塗布および硬化の際の揮発性有機物質のできるだけ低い放出を包含する。一方、水系有機結合剤が高度に開発される。アクリレート、ポリエステルおよびポリウレタンに基づくラッカー系は、たとえば家具ラッカー処理のための木材、並びに自動車、鉄道車両、船舶のラッカー処理における金属およびプラスチックのラッカー処理、さらに工業ラッカー処理にて使用される。ポリ有機シリコーンに基づく水性結合剤も公知である。その化学構造のため、メチル基で置換されたシリコーンは特に顕著な耐候性および撥水性を有する。その撥水性は特に、これらをたとえば建築物の外装に対する塗料の効率的成分にする。

20

DE-A 19, 711, 650号およびDE-A 19, 603, 241号に記載された多官能性カルボシランも適する被覆材料である。この種の化合物は高品質有機ラッカー結合剤の硬度および弾性と、高い耐候性およびメチルシリコーンの黄色化に対する低い傾向を兼備する。しかしながら、多官能性カルボシランの処理は困難性を有する。すなわち、これらを水性ラッカー処方物に結合剤として使用することは可能でなかった。さらに塗布に先立ち、これら結合剤は溶剤含有触媒処方物にて熟成させ、次いで所定の時間内に処理せねばならなかった。

30

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、カルボシランに基づくと共に貯蔵安定性である水性懸濁物（分散物またはエマルジョン）を提供することにある。

今回、上記課題は本発明による懸濁物（エマルジョンもしくは分散物）を用い、これらが特定のシロキサンもしくはシランと乳化剤と必要に応じ慣用の添加剤および補助物質とを特定比率にて水中に含有すれば達成しうることが突き止められた。このことは、水におけるこれら多官能性カルボシランもしくはシロキサンが順次の加水分解および縮合反応に基づき経時的に不安定となることを当業者が仮定せねばならないため驚異的である。しかしながら、本発明による懸濁物は極めて高い貯蔵安定性を示す。

40

本発明の目的で、「懸濁物」という用語はエマルジョン並びに分散物を包含する。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

従って本発明は、

(a) 30 ~ 95 重量%（好ましくは50 ~ 80 重量%）の水と、

(b) 式(I)

- (CH₂)_m Si R_n X_{3-n} (I)

50

〔式中、
 Rは $C_1 \sim C_{18}$ アルキルおよび/または $C_6 \sim C_{20}$ アリール（好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル）を示し、
 XはOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ、 $C_1 \sim C_6$ アシルオキシ
 および/または水素（好ましくはOH、メトキシもしくはエトキシ）を示し、
 mは1～6（好ましくは2もしくは3）であり、
 nは0～2である〕

に対応する少なくとも2個の基を有する70～5重量%（好ましくは60～30重量%）
 の少なくとも1種のシランもしくはシロキサンと、

（c）0.1～30重量%（好ましくは0.5～10重量%）の少なくとも1種の乳化剤

10

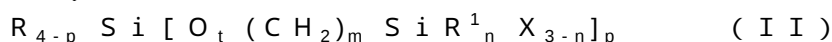
と、
 （d）0～20重量%（好ましくは0～2重量%）の1種またはそれ以上の添加剤および
 /または補助物質

からなり、ただし成分（a）～（d）の合計は100重量%とすることを特徴とする懸濁
 物を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の好適具体例において、式（I）に対応する少なくとも2個の基を有するシラン
 は式（II）



20

〔式中、

tは0もしくは1であり、

pは4、3もしくは2（好ましくは4）であり、

mは1～6（好ましくは2もしくは3）であり、

nは0～2であり、

Rは $C_1 \sim C_{18}$ アルキルおよび/または $C_6 \sim C_{20}$ アリール（好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル）を示し、

R^1 は未置換 $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素（好ましくはメチルもしくはエチル）或いは少なくとも
 O、N、Sおよび/またはPを有する $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素（好ましくはメトキシエチル）
 を示し、分子内の各 R^1 は同一もしくは異なるものであり、

30

XはOH、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ、 $C_1 \sim C_6$ アシルオキシ
 および/または水素（好ましくはOH、メトキシもしくはエトキシ）を示す〕

に対応する化合物である。

【0006】

式（II）に対応する化合物は好ましくは、対応のビニル、アリルもしくは高級アルケ
 ニル化合物をH-Si-基を有する相応に官能化されたシランにより或いはシロキサンを
 ビニル、アリルもしくは高級アルケニル基を有する相応に官能化されたシランによりヒド
 ロシリル化して作成される。

本発明の他の具体例において、シロキサンはM、DおよびT単位さらに必要に応じQ単
 位から選択される少なくとも2個の構造単位、および/またはその縮合生成物および/ま
 たは部分縮合生成物を有する。当業者に熟知された命名法においてMは $R_3SiO_{1/2}$ を
 示し、Dは $R_2SiO_{2/2}$ を示し、Tは $RSiO_{3/2}$ を示し、Qは $SiO_{4/2}$ を示し、R
 は上記の意味を有する。

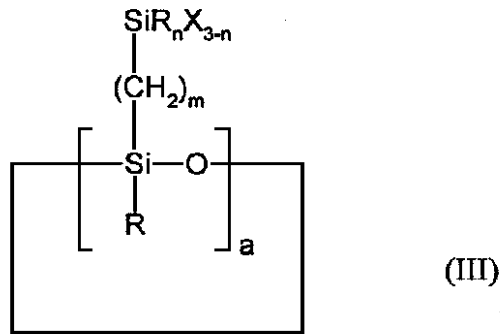
40

ここでシロキサンは308～5,000の好適分子量（数平均）を有する。

【0007】

本発明の他の好適具体例において、シロキサンは式（III）

【化2】



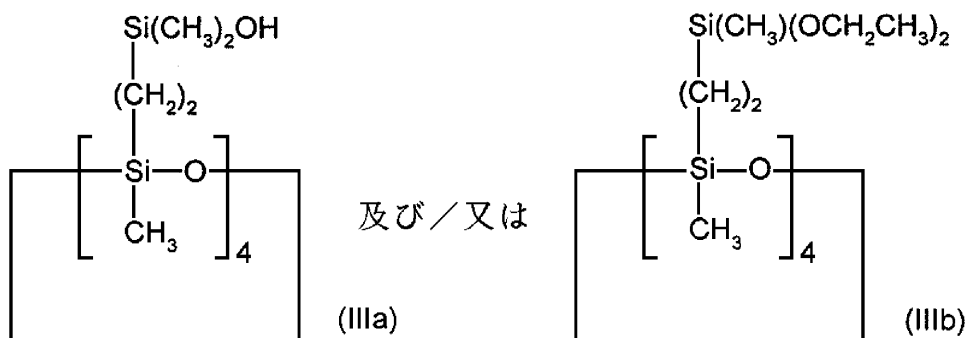
10

〔式中、aは3～6（好ましくは4）である〕
 を有するか或いはその縮合生成物もしくは部分縮合生成物に対応し、他の全ての記号n、m、RおよびXは既に上記した意味を有する。

【0008】

特に好適なシロキサンは

【化3】



20

および／またはその縮合生成物もしくは部分縮合生成物である。

【0009】

式(III)に対応する化合物（たとえば式(IIIa)および(IIIb)）は好ましくはDE-A19,603,241号またはDE19,711,650号に記載された方法により、対応のビニル化合物をクロルシランでヒドロシリル化すると共に次いで加水分解もしくはアルコールシスして作成される。

30

本発明の目的で、縮合生成物および部分縮合生成物は、たとえば一般式(I)に対応する2個の基を水もしくはアルコールを分離しながら反応させることにより生成される化合物を意味する。

【0010】

本発明の目的で、乳化剤(c)は好ましくは陰イオン型、陽イオン型もしくは中性の低分子オリゴマーもしくはポリマー乳化剤、表面活性剤もしくは保護コロイドである。

陰イオン型の低分子オリゴマーもしくはポリマー乳化剤もしくは表面活性剤の例は脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類塩、たとえば10～21個の炭素原子を有する飽和脂肪酸のナトリウム塩、12～18個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸のナトリウム塩、アルキルエーテルスルホネート、たとえばα-スルホ-ω-ヒドロキシポリエチレングリコールとたとえば1-メチルフェニル-エチルフェノール、ノニルフェノールとのエーテル、または12～18個の炭素原子を有するアルキルエーテル、たとえば直鎖もしくは分枝鎖ブチル基を有するナフタレンスルホン酸のようなアリアルアルキルスルホネート、またはアルキルサルフェート、たとえば長鎖アルキルサルフェートエステルのナトリウム塩である。

40

【0011】

陽イオン型の低分子オリゴマーもしくはポリマー乳化剤もしくは表面活性剤の例は8～22個の炭素原子を有する長鎖アルカン基を持ったアミンの塩であって、アミンは酸により

50

或いはアルキル化によりアンモニウム化合物まで変換されており、さらに同様な燐化合物および硫黄化合物である。

非イオン型のオリゴマーもしくはポリマー乳化剤もしくは表面活性剤の例はアルキルポリグリコールエーテルもしくはアルキルポリグリコールエステル、たとえば12～18個の炭素原子を有すると共に飽和もしくは不飽和結合を有するエトキシ化された長鎖アルコール、エトキシ化されたヒマシ油、エトキシ化された(ココナッツ)脂肪酸、エトキシ化された大豆油、エトキシ化された樹脂酸もしくはロジン酸、エトキシ化されると共に必要に応じプロポキシ化されたブチルジグリコール、エトキシ化されたアルキルアリールエーテル、たとえばエトキシ化された直鎖および/または分枝鎖ノニルフェノールもしくはオクチルフェノール或いはベンジル化されたp-ヒドロキシジフェニル、エトキシ化されたトリ-およびジ-グリセリドおよびアルキルポリグリコシドである。

10

【0012】

エトキシ化された長鎖アルキルアミンもしくはアルケニルアミン、レシチン、ポリエチレングリコールと長鎖アルキルイソシアネートにより改変されたジイソシアネートとの反応生成物、ナタネ油とジエタノールアミンとの反応生成物またはソルビタンと長鎖アルカンカルボン酸もしくはアルケンカルボン酸とのエトキシ化反応生成物も乳化剤もしくは表面活性剤として適している。

たとえばポリビニルアルコールのような保護コロイドまたはたとえばメチルセルロースのような水溶性セルロース誘導体も適している。

適する添加剤および補助物質(d)は好ましくは老化防止剤、殺細菌剤、殺黴剤、潤滑剤、流れ調節剤、湿潤剤および分散剤、酸化防止剤、pH安定剤、たとえばアミン(たとえばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、酢酸アンモニウム、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウム)、溶剤、たとえばアルコール(たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールおよびブタノール)、ケトン(たとえばアセトンおよびブタノン)、エーテル(たとえば酢酸ブチルおよび酢酸メトキシプロピル)、芳香族溶剤(たとえばトルエンおよびキシレン)、並びに脂肪族溶剤(たとえばヘキサン、ホワイトスピリット)などである。

20

【0013】

さらに本発明は成分(b)、(c)および必要に応じ(d)を水(a)に添加し、次いで乳化もしくは分散させる本発明による懸濁物の製造方法をも提供する。

30

成分(a)～(d)の乳化もしくは分散はたとえば振とう、ビーチング(beat ing)、攪拌、乱流混合、注入、振動およびキャビテーションによりエネルギーを混合物中へ、たとえば超音波によりコロイドミル、ホモゲナイザーまたはジェット分散器を用いて導入することにより行われる。本発明による組成物は好ましくは、成分(a)の一部および成分(b)～(d)を容器内で攪拌しながら混合し、次いで成分(a)の残部を添加し、次いで得られた懸濁物を高エネルギーの導入に適した装置にて好ましくはホモゲナイザーおよびジェット分散器により処理することにより多段階で作成される。乳化方法は当業者に公知であり、たとえば次の刊行物に記載されている：レンプ「ヘミー・レキシコン」、編集者、J.ファルベおよびM.レジッツ、G.チーメ・フェアラク、シュトゥットガルト、ニューヨーク、第2巻、第1158頁以降。

40

さらに本発明は、被覆剤および含浸剤としての本発明による懸濁物の使用をも提供する。

【0014】

【実施例】

以下、実施例により本発明の組成物の製造につき詳細に説明する。上記開示で示した本発明はこれら実施例により思想もしくは範囲のいずれにおいても限定されるものでない。以下の製造手順の条件および過程に関する公知の改変を用いて、これら組成物を作成しうることは当業者に容易に了解されよう。特記しない限り温度は全て であり、%は全て重量%である。

全実施例において粒子寸法は光散乱により測定した。

50

【 0 0 1 5 】

実施例 1

242.4 g の脱イオン水 (a) をアンカーミキサーが装着された 2 リットルの攪拌反応器に入れ、50℃まで加熱した。34.33 g のポリオキシエチレントリグリセリド (乳化剤アトラス G-1300、ICI 社) と 15.67 g のオキシエチル化されたトリデシルアルコール (乳化剤レネックス 36、ICI 社) とよりなる 80℃まで加熱された乳化剤混合物 (c) を反応器に添加すると共に、1000 rev / 1 分間の攪拌器速度にて 15 分間攪拌した。この混合物を 23℃まで冷却し、2.0 g の殺菌剤 (d) (プレバントール D2、バイエル AG 社、ドイツ国) をこれに添加した。約 50 重量 % の式 (IIIa) に対応する化合物と 50 重量 % のその高級縮合物とよりなる 75 重量 % のシロキサン混合物 (b) および 25 重量 % の n-ブタノール (d) の溶液 1000.0 g を攪拌しながら混合物に滴下し、攪拌を 30 分間続けた。次いで 705.6 g の水を滴下すると共に、攪拌をさらに 30 分間にわたり続けた。次いで得られる懸濁物をジェット分散器により 200 バールの全圧力で 1 操作にて乳化させた。得られた生成物は微細な懸濁物であって、6 ヶ月以上にわたり安定であると共に 40.1 % の固形物含有量と 0.37 μm の平均粒子寸法とを有した。

10

【 0 0 1 6 】

実施例 2

90.9 g の脱イオン水 (a) をアンカーミキサーが装着された 1 リットルの攪拌反応器に入れ、50℃まで加熱した。17.16 g のポリオキシエチレントリグリセリド (乳化剤アトラス G-1300、ICI 社) と 7.84 g のオキシエチル化されたトリデシルアルコール (乳化剤レネックス 36、ICI 社) とよりなる 80℃まで加熱された乳化剤混合物 (c) を反応器に添加し、1000 rev / 1 分間の攪拌器速度にて 15 分間攪拌した。この混合物を 23℃まで冷却すると共に、1.0 g の殺菌剤 (d) (プレバントール D2、バイエル AG 社、ドイツ国) および 5.0 g のジエタノールアミン (d) をこれに添加した。式 (IIIb) に対応する化合物をその高級縮合物と混合してなる 500.0 g のシロキサン混合物 (b) を攪拌しながら混合物に滴下し、攪拌を 30 分間続けた。次いで 378.1 g の水を滴下し、攪拌をさらに 30 分間にわたり続けた。得られた懸濁物を次いでジェット分散器により 500 バールの全圧力で 1 操作にて乳化させた。得られた生成物は微細な懸濁物であって、6 ヶ月以上にわたり安定であると共に 53.1 % の固形物含有量と 0.50 μm の平均粒子寸法とを有した。

20

30

【 0 0 1 7 】

実施例 3

116.3 g の脱イオン水 (a) をアンカーミキサーが装着された 1 リットルの攪拌反応器に入れ、50℃まで加熱した。20.9 g のポリオキシエチレントリグリセリド (乳化剤アトラス G-1300、ICI 社) と 4.10 g のオキシエチル化されたトリデシルアルコール (乳化剤レネックス 36、ICI 社) とよりなる 80℃まで加熱された乳化剤混合物 (c) を反応器に添加し、1000 rev / 1 分間の攪拌器速度にて 15 分間にわたり攪拌した。この混合物を 23℃まで冷却すると共に、1.0 g の殺菌剤 (d) (プレバントール D2、バイエル AG 社、ドイツ国) および 5.0 g のジエタノールアミン (d) をこれに添加した。500.0 g の 1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-(メトキシジメチルシリルエチル)シクロテトラシロキサンをその高級縮合物 (b) と混合して攪拌しながら混合物に滴下し、攪拌を 30 分間続けた。次いで 352.7 g の水 (a) を滴下し、攪拌をさらに 30 分間にわたり続けた。得られた懸濁物を次いでジェット分散器により 500 バールの全圧力で 1 操作にて乳化させた。得られた生成物は微細な懸濁物であって、6 ヶ月以上にわたり安定であると共に 52.6 % の固形物含有量と 1.60 μm の平均粒子寸法とを有した。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ステファン・キルヒメイヤー
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、エルンスト・ルートヴィツヒ・キルヒナ
ー・シュトラーセ 4 5
- (72)発明者 マルクス・メヒテル
ドイツ連邦共和国デー 5 0 9 3 7 ケルン、ジユルツブルクシュトラーセ 1 7 4
- (72)発明者 ミヒヤエル・マーガー
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、グルネヴァルトシュトラーセ 1 2

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 1 2 8 8 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 4 0 8 6 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 1 1 4 0 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 1 7 6 9 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 83/00- 83/16
C09D 183/00-183/16
C08G 77/00- 77/62