

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6416375号  
(P6416375)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/02 (2006. 01)

C O 8 J 3/02 C F H Z

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

C O 8 L 83/04

C O 8 L 83/08 (2006. 01)

C O 8 L 83/08

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-504702 (P2017-504702)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成27年7月24日 (2015. 7. 24)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2017-524781 (P2017-524781A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成29年8月31日 (2017. 8. 31)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/067055		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02016/016142		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)		, Germany
審査請求日	平成29年3月27日 (2017. 3. 27)	(74) 代理人	100091982
(31) 優先権主張番号	14178766.3		弁理士 永井 浩之
(32) 優先日	平成26年7月28日 (2014. 7. 28)	(74) 代理人	100091487
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) シリコン樹脂を有機溶媒系に可溶化し、80%以下のシリコン樹脂溶液濃度を得る工程であって、前記有機溶媒系が、モノアルコール、ポリアルコール、モノアルコールのエーテル、ポリアルコールのエーテル、脂肪酸エステル、ゲルベアルコール、イソパラフィン、ナフトール、グリコールエーテルからなる群から選択される単一溶媒を含んでなり、但し、前記溶媒がグリコールエーテルである場合には、前記溶媒はジエチレングリコールモノブチルエーテルではない、前記工程と、

b) 一般式 7、8、9、および 10：

$R^1_2 SiO_{(4-a-b)/2}$  (7)、

$R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  (8)、

$R^3_3 SiO_{(1/2)}$  (9)、

$R^3_2 R^4 SiO_{(1/2)}$  (10)、

[式中、

a は、値が 0 または 1 であり、

b は、値が 1 または 2 であり、

a + b は、値が 2 であり、

R<sup>1</sup> は、1 ~ 40 個の炭素原子を有し、かつハロゲンで置換されていても良い 1 価のヒドロカルビル基を表し、

R<sup>2</sup> は、

a) 一般式 11 :  
 $-R^5 - NR^6 R^7$  (11)、  
 (式中、  
 $R^5$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有する 2 価のヒドロカルビル基を表し、  
 $R^6$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有する 1 価のヒドロカルビル基、H、ヒドロキシメチル基、またはアルカノイル基を表し、かつ、  
 $R^7$  は、一般式 12 の基を表し、  
 $-(R^8 - NR^6)_x R^6$  (12)、  
 式中、  
 $x$  は、値 0 または 1 ~ 40 の整数値であり、  
 $R^8$  は、一般式 13 の 2 価の基を表し、  
 $-(CR^9_2)_y$  (13)、  
 式中、  
 $y$  は、1 ~ 6 の整数値であり、  
 $R^9$  は、H、または 1 ~ 40 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表す) のアミノアルキル基、または

10

b) 前記一般式 11 において、 $R^6$  および  $R^7$  は、窒素原子と結合して、3 ~ 8 個の  $-CH_2-$  単位を有する環状有機基を形成するが、隣接しない  $-CH_2-$  単位は、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、および  $-S-$  から選択される単位で置換されていても良い、前記アミノアルキル基、  
 のいずれかを表し、

20

$R^3$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有しハロゲンで置換されていても良いヒドロカルビル基を表し、

$R^4$  は、 $-OR$  基または  $-OH$  基を表す]、  
 の単位から選択される単位を 80 mol % 以上含んでなるアミノアルキル含有ポリオルガノシロキサン (P) であって、

前記ポリオルガノシロキサン (P) において、

前記一般式 7 および 8 の単位の総数対前記一般式 9 および 10 の単位の総数の平均比は、0.5 ~ 500 の範囲内にあり、単位 9 対 10 の平均比は、1.86 ~ 100 の範囲内にあり、前記ポリオルガノシロキサン (P) は、平均アミン数が 0.01 ミリ当量 / g 以上である、

30

前記ポリオルガノシロキサン (P) と、a) 工程からの前記シリコーン樹脂溶液とを混合して、比が 20 : 1 のアミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を得る工程と、

c) 前記アミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を周囲温度で少なくとも 6 時間熟成させる工程と、

d) 前記アミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を容器に加える工程と、

e) 追加の有機溶媒を前記アミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物に攪拌しながら加える任意の工程と、

f) 均一になるまで混合する工程と、

g) プロトン化剤を加える工程と、

40

h) ある量の水性担体をさらに加えて、所望の濃度のエマルジョンを製造する工程と、

を含んでなり、

前記エマルジョンが、前記アミノシロキサンポリマーおよび前記シリコーン樹脂ではない界面活性剤を実質的に含まない、ナノエマルジョンの製造方法。

#### 【請求項 2】

前記シリコーン樹脂が、一般式 3、4、5、6：

i)  $R_3SiO_{1/2}$  (3)、

ii)  $R_2SiO_{2/2}$  (4)、

iii)  $RSiO_{3/2}$  (5)、

50

iv)  $\text{SiO}_{4/2}$  (6)、  
 (式中、Rは、H、 $-\text{OR}^{10}$ 基、または $-\text{OH}$ 基、またはハロゲンで置換されていても良い1~40個の炭素原子を有する1価の炭化水素基から選択され、20mol%以上の前記単位は、一般式5および6の単位からなる群から選択され、 $\text{R}^{10}$ は、1~10個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、最大10重量%の前記R基は $-\text{OR}$ 基および $-\text{OH}$ 基である。)、  
 の単位からなる群から選択される単位を80mol%以上含んでなるシリコーン樹脂から選択される、請求項1に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項3】

前記プロトン化剤が、一価もしくは多価で、水溶性もしくは水不溶性の、有機酸または無機酸である、請求項1または2に記載のエマルジョンの製造方法。

10

【請求項4】

前記ゲルベアルコールが、2-エチルヘキサノール、2-ブチルオクタノール、または2-ヘキシルデカノールから選択される、請求項1~3のいずれか一項に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項5】

前記脂肪酸エステルが、ラウリン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、リノール酸イソプロピルから選択される、請求項1~4のいずれか一項に記載のエマルジョンの製造方法。

20

【請求項6】

前記グリコールエーテルが、最大8個の炭素原子を含有するエーテル部分を有するモノ-、ジ-、もしくはトリ-エチレングリコールアルキルエーテル、または最大8個の炭素原子を含有するエーテル部分を有するモノ-、ジ-、もしくはトリ-プロピレングリコールアルキルエーテルから選択される、請求項1~5のいずれか一項に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項7】

前記シリコーン樹脂が、M単位対Q単位の比が0.67:1であるMQ樹脂である、請求項1~6のいずれか一項に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項8】

30

前記プロトン化剤が、ギ酸、酢酸、硫酸、リン酸、塩酸、クエン酸、およびそれらの混合物から選択される、請求項1~7のいずれか一項に記載のエマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンの製造方法、および前記方法により製造可能なナノエマルジョンに関する。

【背景技術】

【0002】

表面から水性および油性汚れを弾くことにより表面の保護を与える処理組成物を開発しようとする幾多の試みがなされてきた。3Mが提供しているScotchgard(登録商標)に使用されているフルオロポリマーなどは、汚れを弾く分子としてよく定着している。しかしながら、フルオロポリマーは、持続的な生物濃縮および毒性の潜在性および可能性などの、環境面、健康面、並びに安全面の懸念から、好ましくない。

40

【0003】

アミノ変性シリコーンを含有し、エチレングリコールモノアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレン分枝デシルエーテルなどの非イオン性界面活性剤の両方を高濃度で含有するアミノ変性シリコーンマイクロエマルジョンは、外観が透明で粒径が小さいものとして知られており、一般に記載されている。しかしながら、これらの組成物は、所望の安定性および粒径を得るためにかなりの量の非イオン性界面活性剤を含有しているので、表面

50

に最大の疎水性を付与することが困難である。残念ながら、現在まで、表面の非フルオロポリマー保護の試みは、効率性の低さ、所望の効果を低コストかつ好ましい形式で達成することの難しさ、加工と調合の課題、および製品の不安定性を含む欠点を示し続けている。水および油性汚れを撥性などの表面にするために、堆積可能な効果を簡便で安定な形式で高い効率性で付与する非フルオロポリマー技術に対する必要性が存続している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一様の非フルオロポリマー技術を使用する試みは、溶媒系を最適化すること、効能を高め得る補助剤を添加すること、それと同時に効能を阻害し得る補助剤を除去することに加えて、加工条件自体だけでなく製造工程中の材料を添加する順序が重要であることが一般的に認識できていないため、うまくいっていない。出願人は、エマルジョンを製造し前記エマルジョンを使用して最終製品を調合する時の原材料を添加する順序を最適化することにより、エマルジョンおよび最終製品の全体的な安定性が大きく向上され得ることを明らかにした。さらに、堆積効率および全般的な汚れの撥性効果が最大化され得、その一方で、布地の着色または染み、洗濯機の残りかす、および製品の変色などの芳しくない結果に対する潜在性の最小化が、シリコーン含有組成物で多く見られる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の工程：

a) シリコーン樹脂を有機溶媒系に可溶化し、約80%以下のシリコーン樹脂溶液濃度を得る工程であって、有機溶媒系が、モノアルコール、ポリアルコール、モノアルコールのエーテル、ポリアルコールのエーテル、脂肪酸エステル、ゲルベアルコール、イソパラフィン、ナフトール、グリコールエーテルからなる群から選択される単一溶媒を含んでなり、但し、溶媒がグリコールエーテルである場合には、溶媒はジエチレングリコールモノブチルエーテルではない、工程と、

b) a)からのシリコーン樹脂溶液とアミノシロキサンポリマーとを混合し、比が約20:1のアミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を得る工程と、

c) アミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を周囲温度で少なくとも約6時間熟成する工程と、

d) アミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物を容器に加える工程と、

e) 追加の有機溶媒をアミノシロキサンポリマー：シリコーン樹脂混合物に攪拌しながら加える任意の工程と、

f) 均一になるまで混合する工程と、

g) プロトン化剤を加える工程と、

h) ある量の水性担体をさらに加えて、所望の濃度のエマルジョンを製造する工程と、

を含んでなるナノエマルジョンの製造方法を与える。

【0006】

本発明の一態様において、表面処理組成物に含有され得るアミノシリコーンナノエマルジョンの製造方法を与えることにより、本発明は、もう1つのニーズを解決しようとしている。

【0007】

本明細書で使用される場合、「the」、「a」、および「an」を含む冠詞は、特許請求の範囲または明細書で使用されるとき、クレームまたは記載されている1つ以上のものを意味するように理解される。

【0008】

本明細書で使用される場合、用語「含む(include)」、「含む(includes)」、および「含む(including)」は、非限定的であることが意図されている。

【0009】

本明細書で使用される場合、用語「を実質的に含まない (substantially free of)」または「を実質的に含まない (substantially free from)」は、示された材料が組成物に最小量で非意図的に添加され組成物の一部を形成するか、または好ましくは、分析的に検出できる程度では存在しないことを意味する。示された材料が、意図的に含まれる他の材料の1つの中の、不純物としてのみ存在する組成物を含むことを意味する。界面活性剤を実質的に含まないことは、エマルジョンが1重量パーセント以下の界面活性剤を含んでなることを意味することが好ましく、0.1重量パーセント以下の界面活性剤を含んでなることを意味することがより好ましい。

#### 【0010】

本明細書で使用される場合、用語ナノエマルジョンは、液滴直径がかなり小さい(750 nm未満、または一般に250 nm未満)、水エマルジョン中で熱力学的に安定な油を意味する。これらの材料は、光学的半透明性、非常に大きい分散相の表面積対体積率、および長期間の動力学的安定性を含む特殊な特性を有す。外観が類似していることから、半透明ナノエマルジョンは、(熱力学的に)安定性かつ光学的透明性のコロイド系の別のクラスに属するマイクロエマルジョンと時には混同される。マイクロエマルジョンは、界面活性剤、コサーファクタント、および共溶媒の混合物を用いて、油分子を「可溶化」することにより自然に形成される。マイクロエマルジョン中の界面活性剤の必要とされる濃度は、通常、ナノエマルジョン中よりも数倍高く、分散相(一般的に油)の濃度よりもはるかに高い。界面活性剤により引き起こされる多くの望ましくない副次的影響のため、これは、多くの用途に対して不都合であるか、または禁止されるものである。また、マイクロエマルジョンの安定性は、希釈、加熱、またはpH値の変化により容易に損なわれる。対照的に、本発明に係るナノエマルジョンは、シロキサンの十分な溶解を与え、ある程度の水との混和性も呈する溶媒系を賢明に選択することによって形成されるため、安定な水性エマルジョンが界面活性剤を使用せずに達成され得る。理論に拘束されることを望むものではないが、出願人は、溶媒が二極性を呈する溶媒または溶媒系を選択すると、これらの選択した溶媒が、通常界面活性剤がもたらす濡れ効果を発生させることなく、溶液中の界面活性剤と同じように挙動し得ると考えている。従って、界面活性剤が存在しない、最大の疎水性を対象面に与えることができる水中油型エマルジョンを与えることが可能である。

#### 【0011】

全ての引用される特許およびその他の文書は、関連部分において、完全に再度記載されているかのように、本明細書に参照することにより組み込まれる。あらゆる特許またはその他の文書の引用は、引用される特許またはその他の文書が、本発明に関して先行技術であることを承認するものではない。

#### 【0012】

本明細書において、特に断りが無い限り、全濃度および比は、ナノエマルジョン組成物全体の重量を基準にしたものであり、全圧力は、0.10 MPa(絶対圧)に等しく、全温度は、20℃に等しい。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

公知のアミノシロキサンポリマーマイクロエマルジョンおよびアミノシロキサンポリマーマイクロエマルジョンの製造方法は、所望のナノ粒子サイズを得るために、高濃度の溶媒および非イオン性界面活性剤(例えば、アミノシロキサンポリマー100%当り12%のエチレングリコールモノヘキシルエーテル、およびアミノシロキサンポリマー100%当り40%のポリオキシアルキレン分枝デシルエーテル)を使用し、および/または熱の形態での高いエネルギー、または高い剪断力を要する。理論に拘束されることを望むものではないが、エマルジョン中での高いレベルの溶媒および界面活性剤の存在は、被処理表面上へのアミノシロキサンポリマーの堆積を阻害し、溶媒が高濃度で界面活性剤が高濃度のエマルジョン中のアミノシロキサンポリマーの液滴は、表面上に堆積するよりも、エマルジョン中に留まる傾向があると考えられている。このことによって、高い撥水性または

撥油性などの効果は、表面にあまり与えられないことになる。このような効果は、処理した布地上で水滴消失時間の増加、処理した布地に関する乾燥時間の減少、および／または硬質表面上での接触角の増加として測定され得る。

#### 【 0 0 1 4 】

従来のアミノシロキサンポリマーマイクロエマルジョンとは対照的に、本発明のアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、溶媒および非意図的に添加された界面活性剤を低減されたレベルで含んでなり、エマルジョンを加工するための高いエネルギーを投入せずに得られ得る。さらに、本明細書で開示されるアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、対象面上への高効率の堆積を与える。この堆積に由来する効果は、概して、水性汚れおよび油性汚れなどの、水および／または水性組成物、および／または油および／または油性組成物を撥性に関する分野に応用され得る。理論に拘束されることを望むものではないが、本明細書で開示されるアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、（溶媒および界面活性剤を低減されたレベルで含有する）自己組織化した球状の正電荷を持つアミノシロキサンポリマーナノ粒子を含んでなると考えられている。これらの自己組織化した球状の正電荷を持つナノ粒子は、以下で規定される水滴消失時間の方法により測定される撥性効果を与え、表面上の構造化膜を形成すると考えられている効率的な堆積および制御された拡散を呈する。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 1 5 】

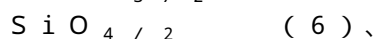
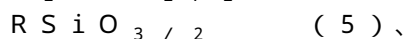
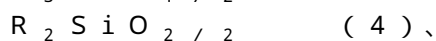
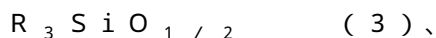
開示されるナノエマルジョンの平均粒径は、20 nm ~ 750 nm、または20 nm ~ 500 nm、または50 nm ~ 350 nm、または80 nm ~ 200 nm、または90 nm ~ 150 nmの範囲に亘る（マルバーンゼータサイザーナノシリーズ機器により測定）。開示されるナノエマルジョンは、概して外観が透明またはわずかに乳白色である。

#### 【 0 0 1 6 】

通常、本発明のアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、シリコーン樹脂を含んでなる。

#### 【 0 0 1 7 】

シリコーン樹脂の例は、ポリオルガノシロキサン - シリコーン樹脂の混合物であり、ポリオルガノシロキサン - シリコーン樹脂混合物の1種以上のシリコーン樹脂の各々は、一般式3、4、5、6：



（式中、Rは、H、-OR<sup>10</sup>基、または-OH基、またはハロゲンで置換されていても良い1~40個の炭素原子を有する1価の炭化水素基から選択され、少なくとも20 mol %の単位は、一般式5および6の単位からなる群から選択され、最大10重量%のR基は、-OR<sup>10</sup>基および-OH基である）、

の単位からなる群から選択される単位を約80 mol %以上含有する。

#### 【 0 0 1 8 】

シリコーン樹脂は、一般式3および6の単位を80 mol %以上、好ましくは単位を95 mol %以上、特に97 mol %以上含んでなるMQシリコーン樹脂（MQ）であることが好まれ得る。一般式3対6の単位の平均比は、0.25以上、特に0.5以上、好ましくは4以下、及びより好ましくは1.5以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

シリコーン樹脂は、また、一般式4および5の単位を80 mol %以上、好ましくは単位を95 mol %以上、特に97 mol %以上含んでなるDTシリコーン樹脂（DT）であることが好まれ得る。一般式4対5の単位の平均比は、0.01以上、特に0.2以上、好ましくは3.5以下、及びより好ましくは0.5以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

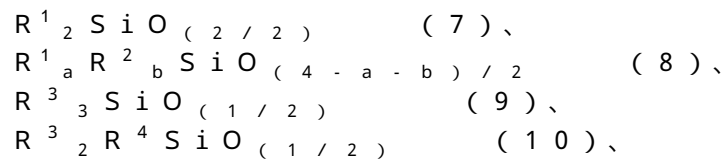
炭化水素基 R の好ましいハロゲン置換基は、フッ素および塩素である。好ましい 1 価のヒドロカルビル基 R は、メチル、エチル、フェニルである。

【 0 0 2 1 】

好ましい 1 価のヒドロカルビル基  $R^{10}$  は、メチル、エチル、プロピル、およびブチルである。

【 0 0 2 2 】

好適なアミノシロキサンポリマーは、一般式 7、8、9、および 10：



10

[ 式中、

a は、値が 0 または 1 であり、

b は、値が 1 または 2 であり、

a + b は、値が 2 であり、

$R^1$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有し、かつハロゲンで置換されていても良い 1 価のヒドロカルビル基を表し、

$R^2$  は、

a) 一般式 11：



20

( 式中、

$R^5$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有する 2 価のヒドロカルビル基を表し、

$R^6$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有する 1 価のヒドロカルビル基、H、ヒドロキシメチル基、またはアルカノイル基を表し、かつ、

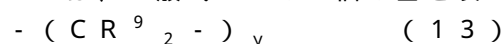
$R^7$  は、一般式 12 の基を表し、



式中、

x は、値 0 または 1 ~ 40 の整数値であり、

$R^8$  は、一般式 13 の 2 価の基を表し、



30

式中、

y は、1 ~ 6 の整数値であり、

$R^9$  は、H、または 1 ~ 40 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表す) のアミノアルキル基、または

b) 一般式 11 において、 $R^6$  および  $R^7$  は、窒素原子と結合して、3 ~ 8 個の - C H<sub>2</sub> - 単位を有する環状有機基を形成するが、隣接しない - C H<sub>2</sub> - 単位は、- C ( = O ) - 、- N H - 、- O - 、および - S - から選択される単位で置換されていても良い、アミノアルキル基、

のいずれかを表し、

$R^3$  は、1 ~ 40 個の炭素原子を有しハロゲンで置換されていても良いヒドロカルビル基を表し、

40

$R^4$  は、- O R 基または - O H 基を表す ]、

の単位から選択単位を 80 mol % 以上含んでなる 1 種以上の液状アミノアルキル含有ポリオルガノシロキサン ( P ) により表され、

ポリオルガノシロキサン ( P ) において、

一般式 7 および 8 の単位の総数対一般式 9 および 10 の単位の総数の平均比は、0.5 ~ 500 の範囲内にあり、単位 9 対 10 の平均比は、1.86 ~ 100 の範囲内にあり、ポリオルガノシロキサン ( P ) は、平均アミン数が 0.01 ミリ当量 / g 以上である。

【 0 0 2 3 】

一水酸基のヒドロカルビル基 R、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、および  $R^{10}$  は、ハロゲン

50

置換体、直鎖状、環状、分枝状、芳香族、飽和、または不飽和であっても良い。1価のヒドロカルビル基 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、および $R^{10}$ は、それぞれ、1～6個の炭素原子を有することが好ましく、特に好ましいものとして、アルキル基およびフェニル基が挙げられる。好ましいハロゲン置換基は、フッ素および塩素である。特に好ましい1価のヒドロカルビル基 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 、および $R^{10}$ は、メチル、エチル、フェニルである。

#### 【0024】

二価のヒドロカルビル基 $R^5$ は、ハロゲン置換体、直鎖状、環状、分枝状、芳香族、飽和、または不飽和であっても良い。 $R^5$ 基は、1～10個の炭素原子を有することが好ましく、特に好ましいものとして、1～6個の炭素原子を有するアルキレン基、特にプロピレンが挙げられる。好ましいハロゲン置換基は、フッ素および塩素である。

10

#### 【0025】

好ましい $R^6$ 基は、アルキル基およびアルカノイル基である。好ましいハロゲン置換基は、フッ素および塩素である。好ましいアルカノイル基は、 $-C(=O)R^{11}$ （式中、 $R^{11}$ は、 $R^1$ の意味を有し、好ましい $R^1$ の意味を有す。）である。特に好ましい置換基 $R^6$ は、メチル、エチル、シクロヘキシル、アセチル、およびHである。 $R^6$ 基および $R^7$ 基がHという意味を有することが特に好ましい。

#### 【0026】

一般式11の $R^6$ および $R^7$ から結合された窒素原子と共に形成される好ましい環状有機基は、5および6員環であり、具体的には、ピロリジン基、ピロリジン-2-オン基、ピロリジン-2,4-ジオン基、ピロリジン-3-オン、ピラゾール-3-オン基、オキサゾリジン基、オキサゾリジン-2-オン基、チアゾリジン基、チアゾリジン-2-オン基、ピペリジン基、ピペラジン基、ピペラジン-2,5-ジオン基、およびモルホリン基である。

20

#### 【0027】

特に好ましい $R^2$ 基は、 $-CH_2NR^6R^7$ 、 $-(CH_2)_3NR^6R^7$ 、および、 $-(CH_2)_3N(R^6)(CH_2)_2N(R^6)_2$ である。特に好ましい $R^2$ 基の例は、アミノエチルアミノプロピルおよびシクロヘキシルアミノプロピルである。

#### 【0028】

1mol%以上、より好ましくは5mol%以上、特に20mol%以上、かつ90mol%以下、より好ましくは70mol%以下、特に60mol%以下の $R^6$ 基および $R^7$ 基が、アセチル基であり、残りの $R^6$ 基および $R^7$ 基が、Hの意味を有する混合物(M)も、好ましいものとして挙げられる。

30

#### 【0029】

bは1であることが好ましい。a+bは、平均値が1.9～2.2であることが好ましい。

#### 【0030】

xは、値0または1～18の値であることが好ましく、1～6であることがより好ましい。

#### 【0031】

yは、値が1、2、または3であることが好ましい。

40

#### 【0032】

ポリオルガノシロキサン(P)は、少なくとも3個、特に少なくとも10個の一般式7および8の単位を含んでなることが好ましい。

#### 【0033】

液状アミノアルキル含有ポリオルガノシロキサン(P)は、一般式7、8、9、および10の単位から選択される単位を95mol%以上含んでなることが好ましく、98mol%以上、特に99.5mol%以上含んでなることがより好ましい。

#### 【0034】

ポリオルガノシロキサン(P)の他の単位は、一般式3、4、5、6の単位から選択さ

50



れる単位から例えば選択され得る。

【0035】

a 対 b の比は、ポリオルガノシロキサン (P) が好ましくはポリオルガノシロキサン (P) の 0.1 ミリ当量 / g 以上、特に 0.3 ミリ当量 / g 以上のアミン数を有するように、選択される。ポリオルガノシロキサン (P) のアミン数は、ポリオルガノシロキサン (P) の 7 ミリ当量 / g 以下であることが好ましく、4.0 ミリ当量 / g 以下、特に 3.0 ミリ当量 / g 以下であることがより好ましい。

【0036】

アミン数は、ポリオルガノシロキサン (P) 1 g を中和するのに必要な 1 N HCl の ml の数を示す。

10

【0037】

ポリオルガノシロキサン (P) の粘度は、25 において、1 mPa · s 以上、特に 10 mPa · s 以上であることが好ましく、10000 mPa · s 以下、特に 1000 mPa · s 以下であることが好ましい。

【0038】

一般式 7 および 8 対 9 および 10 の総計の単位の比は、10 以上、特に 50 以上であることが好ましく、かつ 250 以下、特に 150 以下であることが好ましい。

【0039】

単位 9 対 10 の比は、1.9 以上、特に 2.0 以上であることが好ましく、かつ 70 以下、特に 50 以下であることが好ましい。

20

【0040】

ポリオルガノシロキサン (P) は、例えば加水分解または平衡などの公知の化学過程を介して得られる。

【0041】

本発明のアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、アミノシロキサンポリマーの重量で 0.1 % ~ 50 % の 1 種以上の溶媒を含んでなる。特定の態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、アミノシロキサンポリマーの重量で 5 % ~ 30 % の 1 種以上の溶媒を含んでなる。いくつかの態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、アミノシロキサンポリマーの重量で 10 % ~ 25 % の 1 種以上の溶媒を含んでなる。他の態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、アミノシロキサンポリマーの重量で 15 % ~ 23 % または 18 % ~ 21 % の 1 種以上の溶媒を含んでなる。

30

【0042】

本発明の一態様において、溶媒系は、単一溶媒を含んでなる。単一溶媒系で用いる好適な溶媒は、モノアルコール、ポリアルコール、モノアルコールのエーテル、ポリアルコールのエーテル、脂肪酸エステル、ゲルベアルコール、イソパラフィン、ナフトール、グリコールエーテル、またはそれらの混合物から選択され、溶媒がグリコールエーテルである場合には、溶媒はジエチレングリコールモノブチルエーテルではない。いくつかの態様において、溶媒は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基を含んでなるモノ -、ジ -、もしくはトリ - エチレングリコールモノアルキルエーテル、またはそれらの混合物から選択される。好適なアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、フェニル基、およびドデシル基を含み、それぞれのアセテート基も含む。

40

【0043】

モノエチレングリコールモノアルキルエーテルの好適な例は、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールヘキシルエーテル、およびそれらの組み合わせを含む。ジエチレングリコールモノアルキルエーテルの好適な例は、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレン

50

グリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、およびそれらの組み合わせを含む。

【0044】

いくつかの態様において、溶媒は、1～12個の炭素原子を有するアルキル基を含んでなるモノ-、ジ-、もしくはトリ-プロピレングリコールモノアルキルエーテル、またはそれらの混合物から選択される。好適なアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、フェニル基、およびドデシル基を含み、それぞれのアセート基も含む。

【0045】

モノプロピレングリコールモノアルキルエーテルの好適な例は、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセート、プロピレングリコールメチルエーテルジアセート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、およびそれらの組み合わせを含む。ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルの好適な例は、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセート、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、およびそれらの組み合わせを含む。トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルの好適な例は、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールプロピルエーテル、トリプロピレングリコールブチルエーテル、およびそれらの組み合わせを含む。

【0046】

いくつかの態様において、溶媒は、8～21個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸のイソプロピルエステルなどの脂肪酸エステルから選択される。脂肪酸エステルの好適な例は、ラウリン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、リノール酸イソプロピル、およびそれらの組み合わせを含む。

【0047】

いくつかの態様において、溶媒は、直鎖状もしくは分枝状1価アルコールもしくは多価アルコール、もしくは2-エチルヘキサノール、2-ブチルオクタノール、もしくは2-ヘキシルデカノールなどのゲルベアルコール、またはそれらの混合物を含んでなる。

【0048】

いくつかの態様において、溶媒は、ナフトールまたは約8～約16個の炭素原子を有するイソパラフィンを含んでなり、イソパラフィンとしては、Isopar E (商標)、Isopar L (商標)、Isopar G (商標)、またはIsopar M (商標)の商標で販売されているイソパラフィン(テキサス州ヒューストンのエクソンモービルケミカル(ExxonMobile Chemicals)から入手可能)などがある。

【0049】

プロトン化剤は、一般的に、一価もしくは多価で、水溶性もしくは水不溶性の、有機酸または無機酸である。好適なプロトン化剤は、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、クエン酸、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、またはそれらの混合物を含む。いくつかの態様において、プロトン化剤は、ギ酸、酢酸、またはそれらの混合物から選択される。いくつかの態様において、プロトン化剤は、酢酸である。一般的に、酸を酸性水溶液の形態で加える。プロトン化剤を3.5～7.0のpHのナノエマルジョンを達成するのに必要な量で加える。特定の態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、プロトン化剤を3.5～6.5または4.0～6.0のpHを達成するのに必要な量を含んでなる。他の態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、プロトン化剤を最も好ましくは3.5～5.0のpHを達成するのに必要な量を含んでなる。

【0050】

任意の所望の濃度のナノエマルジョンを製造するために、本発明のアミノシリコーンナノエマルジョンを、水の添加によって希釈しても良い。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、保存料、香料、腐食防止剤、UV吸収剤、構造化剤、乳白剤、蛍光増白剤、および染料などの他の原料をさらに含んでも良い。保存料の例は、アルコール、ホルムアルデヒド、パラベン、ベンジルアルコール、プロピオン酸、およびそれらの塩、ならびにイソチアゾリノンである。ナノエマルジョンは、ノンシリコン含有油およびワックスなどのさらに別の添加剤をさらに含んでも良い。それらの例は、菜種油、オリーブ油、鉱油、パラフィン油、またはノンシリコン含有ワックスであり、ノンシリコン含有ワックスは、例としてカルナバワックスおよびキャンデリラワックス、初期に酸化された合成パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリビニルエーテルワックス、ならびに金属石鹸含有ワックスなどである。いくつかの態様において、アミノシロキサンポリマーナノエマルジョンは、カルナバワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、またはそれらの混合物をさらに含んでなる。ナノエマルジョンは、ナノエマルジョンの重量で約5%以下、またはナノエマルジョンの重量で0.05%~2.5%のこのような他の原料を含んでなっても良い。

10

## 【 0 0 5 2 】

本発明のアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンの製造方法は、シリコーン樹脂を有機溶媒または有機溶媒の混合物に可溶化し、80%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下、最も好ましくは55%以下の樹脂溶液濃度を得、次いで、樹脂溶液とアミノシロキサンポリマーを混合して、約20:1、好ましくは約10:1、より好ましくは約7:1、最も好ましくは約5.8:1のアミノシロキサンポリマー：樹脂比を得、混合物を室温で少なくとも約6時間熟成する工程と、次に、アミノシロキサンポリマー：樹脂混合物を少量の水を含む容器に攪拌しながら加えることによりエマルジョンを調製し、次いで、必要に応じて、水性担体にアミノシロキサンポリマー：樹脂混合物が分散するのを促進する第2の有機溶媒を加える工程と、溶媒、シリコーン、および担体の混合物が均一になったら、プロトン化剤を加え、次いで、さらなる量の担体を加えて所望の濃度でナノエマルジョンを製造する工程とを含んでなる。次に、任意の補助剤を混合物に加えて、完全に混ざるまで攪拌する。

20

## 【 0 0 5 3 】

本発明のアミノシロキサンポリマーナノエマルジョンを処理組成物または洗浄組成物に含有させても良く、組成物として、布地ケア組成物、硬質表面ケア組成物、またはホームケア組成物などがあるが、これらに限定はされない。

30

## 【 0 0 5 4 】

処理組成物の例は、洗濯スプレー処理製品、洗濯前処理製品、布地強化製品、硬質表面用処理組成物（硬質表面は、樹脂サイディング、窓、およびデッキなどの屋外の表面を含む）、カーペット用処理組成物、および家庭用処理組成物を含むが、これらに限定はされない。本開示に好適な布地ケア組成物の例は、洗濯スプレー処理製品、洗濯前処理製品、つけ洗い製品、およびすすぎ添加剤を含むが、これらに限定はされない。好適なホームケア組成物の例は、ラグマットまたはカーペット用処理組成物、硬質表面用処理組成物、フロア用処理組成物、および窓用処理組成物を含むが、これらに限定はされない。

40

## 【 0 0 5 5 】

いくつかの態様において、処理組成物は、処理用具としての不織基材と組み合わせて与えられても良い。

## 【 0 0 5 6 】

特定の態様において、組成物は、処理した表面に撥水性および/または撥油性を与え、それによって、処理した表面の堆積した水性汚れまたは油性汚れにより着色される性質を低減する。

## 【 0 0 5 7 】

「表面」とは、あらゆる表面を意味する。これらの表面は、多孔性または非多孔性で、吸収性または非吸収性の基材を含み得る。表面は、セルロース、紙、天然および/または合成繊維物繊維および布地、模造皮革および皮革を含み得るが、これらに限定はされない。

50

本発明の選択された態様は、天然および/または合成繊維繊維および布地に適用される。

#### 【0058】

「表面を処理する」とは、組成物を表面上に塗布することを意味する。硬質表面上に組成物をスプレーまたはワイピングするなど、塗布を直接的に実施しても良い。所望の効果に応じて、組成物を洗い流しても良く、洗い流さなくても良い。

#### 【0059】

##### 試験方法

水滴消失時間 (T2W) の測定方法:

布地の水滴消失時間の特性は、時間が長いほど撥水性が高いことを示す、布地の撥水性の尺度である。撥水性は、白色 6.1 オンス (165 ~ 200 gsm) ギルダンウルトラ (Gildan Ultra) 100% コットン T シャツ (ラージサイズ、商品番号 2000、サウスカロライナ州チャールストンのギルダン USA (Gildan USA)) などの布地に水滴を滴下して測定する。ギルダン (Gildan) T シャツは、清浄な洗い流し液で、AATCC 2003 標準規格準拠液体洗剤を用い、蛍光増白剤 (AATCC - 米国ノースカロライナ州リサーチ・トライアングル・パークの米国テキスタイル化学者・着色者協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists)) を用いずに、Kenmore 600 Model 110.28622701 などの北米スタイルの洗濯機である標準的なトップ・ローダーで、2 サイクル洗濯をして糊抜きをすることにより用意する。処理のために、12 枚の T シャツを標準的な洗濯機のドラムに入れ、ヘビーデューティー洗浄サイクル、17 ガロンに等しい水量レベル (スーパーロードサイズ)、温水に設定し、すすぎ 1 回のオプションを選択する。水を制御して洗浄温度を 90 °F、すすぎを 60 °F、水の硬度を 6 グレーン / ガロンに標準化する。クリーンブリーズ (Clean Breeze) の香りのタイド (Tide) 液体洗剤 (1 回 50.0 g) などの洗剤を洗浄水に加える。洗濯機の中の布地と共に、洗濯層をすすぎの水で満たす。攪拌前に、本発明の布地用処理組成物 (40 グラム) を均等に分散させ、すすぎの水を加え、その後、すすぎサイクルを完了させる。次に、Kenmore スタンダード 80 シリーズなどの標準的な乾燥機に、コットンサイクル (高熱) で、30 分間、または乾燥するまで、衣類を入れる。次に、布地を乾燥機から取り出し、低温で風通しが良く、湿度が 50% RH に設定し制御され、温度が 70 °F に制御された部屋に 24 ~ 48 時間の期間置く。水滴消失時間を測定する布地の部分を、測定前の 24 ~ 48 時間の期間、標準的な頭上の実験用照明などの UV 光にさらす。水滴消失時間の値に関して、処理された試験布地と、布地用処理組成物を加えないで試験布地と同様の方法で用意された非処理管理布地とを比べる。

#### 【0060】

水滴消失時間の値を以下のように測定する: 平坦な硬質水平面上 (例えば、卓上) で、布地の 1 つの層を測定することができるよう、大きさが 10 cm x 10 cm 以上の四角形の新しいペーパータオルを、用意した T シャツの内側に置く。次に、300 µL の脱イオン水の液滴を、目盛り付きピペットから布地表面上に分注する。液滴の吸収過程を目視でモニタリングし、秒でカウントした経過時間を記録する。異なる部位に滴下した各液滴が、隣り合う全ての液滴と離れているように、T シャツ当り 8 滴を滴下する。

#### 【0061】

各液滴について、液滴が滴下される時点と液滴が吸収される時点の間の時間差を、秒で数え、記録する。液滴が吸収される時点は、布地の表面上に残っている液滴の部分が全くないことが観察される最も早い時点であると定義される。液滴が 10 分後に残っている場合、観察を中止する。このような液滴を、時間差が 600 秒として記録する。布地上の所与の液体に関する水滴消失時間の値は、その液体 8 滴について記録された時間差の平均である。処理の効果測定のために、処理した布地から得られた平均の水滴消失時間の値と、同じ液体を使用して、非処理管理布地から得られた平均の水滴消失時間の値とを比較する。ここでは、時間が長いほど、撥水性が優れていることを示す。

#### 【0062】

マルバーンゼータサイザーナノ ZS の使用による粒径測定試験方法

10

20

30

40

50

ナノエマルジョンを含有するオルガノシリコンナノエマルジョン最終製品を、原液で、または粒径測定を実施する前に、(Gelman acrodisc LC PVDF 0.45  $\mu\text{m}$ を使用して)ろ過した脱イオン水を用いて特定の濃度(1:10、1:500、または1:1000)に脱イオン水で希釈して、測定する。サンプルが完全に水に分散した直後に、粒径測定を実施する。データを3回の読み取りの平均として記録する。

#### 【0063】

##### サンプル調製：

使用する希釈液は、サンプルの種類に依り得、シリコンエマルジョンを、1:500および1:1000の濃度で希釈し、最終製品を原液で、および、脱イオン水中で1:10の濃度に希釈して、測定する。

- ・ サンプルを希釈する前に、サンプルを数回ゆっくりと逆さにして、よく混合する。
- ・ ろ過した脱イオン水で10mlバイアルをすすいで、あらゆるごみを除き、次に、特定の量のろ過した脱イオン水、およびサンプルをバイアルにピペットで入れて、正確な濃度(1:10、1:500、または1:1000)に調整する。バイアルを数回逆さにして、確実にサンプルが完全に水中に分散するようにする。
- ・ 1mlの希釈したサンプル、またはサンプル原液を清浄なキュベットに加え、確実にサンプル中に気泡が存在しないようにする。

#### 【0064】

##### 機器の設定条件：

マルバーンゼータサイザーナノシリーズZSにより、ZEN3600モデルを用いて、固定パラメータをシリコンエマルジョンおよび最終製品用に設定して、粒径測定を実施する。

材料： シリコン  
 屈折率(RI) 1.400  
 吸収 0.001  
 分散： 水  
 温度 25  
 粘度 0.8872 cP  
 RI 1.33

全般オプション：分散剤粘度をサンプル粘度として使用

温度： 25  
 エージング時間： 0秒  
 セルタイプ： DTS0012-Disposable sizing cuvette

測定： 測定角度 173° 後方散乱(デフォルトでNIBS)  
 測定期間 手動  
 ラン回数 3  
 ラン期間 60秒  
 測定回数 3  
 測定間の遅延 0秒  
 位置決め法 最適な位置を探索  
 自動減衰の選択 はい

データ処理： 分析モデル 汎用(通常分解能)

#### 【0065】

##### 乾燥時の分析方法：

クライオ透過電子顕微鏡(cryo-TEM)を用いる、ナノ粒子の典型的な直径の範囲およびナノ粒子凝集体の存在/非存在を測定するための試験方法

組成物中に懸濁し得るナノ粒子を観察するために、試験対象の液体組成物のサンプルを顕微鏡分析用に調製した。サンプル調整は、約5 $\mu\text{l}$ の液体組成物をホーリーカーボングリッド(holey carbon grid)(米国カリフォルニア州レディングのTed Pella

10

20

30

40

50

Inc. より入手可能な Lacey Formvar Carbon on 300 mesh copper grid, P/N 01883-F、またはこれと同様のものなど) 上にピペットで滴下することを含む。過剰な液体をろ紙(米国コネチカット州フェアフィールドの GEヘルスケア/ゼネラル・エレクトリック社により製造された直径70 mmのワットマンブランド 4、またはこれと同様のものなど)でグリッドの端から吸い取る。結晶氷のないサンプルの急速凍結ガラス状薄膜を作製することができる凍結装置(制御環境ガラス化システム(Controlled Environment Vitrification System)(CEVS装置)、またはこれと同様のものなど)を使用して、グリッドに載せたサンプルを液体エタン中に素早く沈める。装置構成およびCEVS装置の使用は、the Journal of Electron Microscopy Technique volume 10 (1988) pages 87-111に記載されている。断熱容器を液体窒素で満たし、第2のより小さい容器を液体窒素に入れることによって、液体エタンを準備しても良い。注射針を通して第2の容器に吹き込まれた気体エタンは、液体エタンに凝縮する。液体窒素で予冷したピンセットを使用して、サンプルのガラス状非晶質状態を維持し、サンプル上での霜の形成を最小限にするようによく注意しながら、凍結したグリッドを素早く掴む。グリッドに載せたサンプルを、急速凍結した後、クライオトランスファーホルダー(米国オレゴン州ヒルズボロのFEI社より入手可能なTechnai G<sup>2</sup> 20モデルなどのTEM機器に取り付けられている米国ペンシルバニア州ウォレンデールのGatan Inc. より入手可能なGatan model 626 Cryo-Holder、またはこれと同様のものなど)によりcryo-TEMに装填するまで、液体窒素下で貯蔵する。cryo-TEMは、Gatan Model 994 UltraScan 1000XP(米国ペンシルバニア州ウォレンデールのGatan Inc. より入手可能)などのカメラを備えている。cryo-TEMでロービーム線量(低線量モード(Low Dose Mode)での200KVなど)を使用して、グリッドに載せた凍結サンプルの像を映す。存在し得るナノ粒子の大きさを観察するために、好適な倍率を選択する。これには、5,000x~25,000xの範囲の倍率が含まれる。像を映している間、サンプルを可能な限り低温に、通常、液体窒素の温度(約マイナス175℃)に、またはそれに近い温度に保つ。サンプルの画像を丹念に調べて、人工産物の存在を検出する。結晶氷がある場合は、グリッドに載せたサンプルを捨てる。画像をビームによる損傷がある人工産物について調べ、損傷が観察される場合には、不合格とする。グリッドに載せたサンプルの各々について、代表的な画像には、サンプルを代表する約40の視野が捉えられている。これらの画像を使用して、ナノ粒子の典型的な直径の範囲を測定し、ナノ粒子凝集体の存在または非存在を測定する。各画像において、その画像の典型であるナノ粒子から直径を測定する。組成物について記録された典型的な直径の値の範囲は、その組成物から撮られた全画像に亘って測定される直径の範囲である。各画像において、ナノ粒子間に間隔が観察される。ナノ粒子凝集体は、個々に分散しているのではなく、共に凝集している10個以上のナノ粒子を含有する集合体として定義される。ナノ粒子凝集体は、該組成物から撮られた少なくとも1つの画像において少なくとも1つのナノ粒子凝集体が観察される場合に、存在すると報告される。

#### 【実施例】

#### 【0066】

#### 溶媒の例

以下の溶媒の選択肢のリストは、以下の調製例2のシリコーン樹脂溶液の製造を例示するためのものであり、非限定的であるとみなされる。

#### 【0067】

【表 1】

表 I. 溶媒例

	A	B	C
ゲルベアルコール	2-エチルヘキサノール <sup>1</sup>	2-ブチルオクタノール <sup>2</sup>	2-ヘキシルデカノール <sup>3</sup>
	D	E	F
グリコールエーテル	プロピレングリコール n-ブチルエーテル <sup>4</sup>	ジプロピレングリコール n-ブチルエーテル <sup>5</sup>	トリプロピレングリコール n-ブチルエーテル <sup>6</sup>
	G	H	I
脂肪酸エステル	ラウリン酸イソプロピル <sup>7</sup>	ミリスチン酸イソプロピル <sup>8</sup>	パルミチン酸イソプロピル <sup>9</sup>

10

## 【0068】

20

## 1. 樹脂溶液の調製

400 mL のビーカーに、以下の表IIに従って、所定量のMQ樹脂粉末{[Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>]<sub>0.373</sub>[SiO<sub>2</sub>]<sub>0.627</sub>}<sub>40</sub>、Mn = 2700 g/mol、樹脂は0.2%のOHおよび3.1%のOEt[OR<sup>10</sup>に相当]を含有する)を加え、溶媒をゆっくりと加え、各羽に対してピッチが45°の4枚羽攪拌器(先から先までの直径が2インチ)を有するIKA RWA-20ミキサーを使用して、適当な攪拌レベルを使用して、混合し始める。全ての樹脂粉末が完全に溶解するまで穏やかな混合を続け、24時間以上溶液を静置させ、完全に脱気させる。

## 【0069】

【表 2】

表 II：樹脂溶液組成物の例

成分	樹脂溶液の例										
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
樹脂粉末 <sup>10</sup>	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7
溶媒の合計重量 (g)	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3
ブチルカルビト ール <sup>11</sup>	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	19.0
溶媒 A～I	44.3	42.3	40.3	38.3	36.3	34.3	32.3	30.3	28.3	26.3	25.3

【 0 0 7 0 】

## 2. 樹脂 - アミノシリコン油混合物の調製

以下の表IIIに従って、6オンスのガラス容器に76.3gのアミノシリコン液およ

10

20

30

40

50



び23.7gの樹脂溶液を加える。

【0071】

アミン油Uは、粘度が25で約1000mm<sup>2</sup>/sであり[式7+8+9+10=230の単位に相当]、官能基が-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>であり[R<sup>2</sup>に相当]、アミン数が0.5mmol/gであり、SiMe<sub>3</sub>末端基が92%であり、SiMe<sub>2</sub>OH末端基が8%[式9/10=11.5の単位に相当]である。

【0072】

アミン油Vは、粘度が25で約1000mm<sup>2</sup>/sであり[式7+8+9+10=230の単位に相当]、官能基が-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>であり[R<sup>2</sup>に相当]、アミン数が0.5mmol/gであり、SiMe<sub>3</sub>末端基が85%であり、SiMe<sub>2</sub>OH末端基が15%[式9/10=5.7の単位に相当]である。

【0073】

アミン油Wは、粘度が25で約1000mm<sup>2</sup>/sであり[式7+8+9+10=230の単位に相当]、官能基が-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>であり[R<sup>2</sup>に相当]、アミン数が0.5mmol/gであり、SiMe<sub>3</sub>末端基が80%であり、SiMe<sub>2</sub>OH末端基が20%[式9/10=4.0の単位に相当]である。

【0074】

各羽に対してピッチが45°の4枚羽攪拌器を有するIka(登録商標)RWA-20ミキサーを使用して、適当な攪拌レベルを使用して、完全に均一になるまで液体を混合する。容器に蓋をし、油混合物を室温で72時間以上熟成させる。

【0075】

【表3】

表III：樹脂-アミノシリコン油混合溶液の例

例	樹脂-アミノシリコン油混合物の例		
	U	V	W
アミノシリコン末端基	8% -OH 末端	15% -OH 末端	20% -OH 末端
アミノシリコン量(g)	76.3	76.3	76.3
樹脂溶液, 例 J~T (g)	23.7	23.7	23.7

【0076】

3. アミノシリコン-樹脂エマルジョンの調製

以下の表IVに従って、250mLのビーカーに、上記の例U~Wから78.0gの油混合物を加え、その後、追加の溶媒を加える。各羽に対してピッチが45°の4枚羽攪拌器を有するIka(登録商標)RWA-20ミキサーを使用して、適当な攪拌レベルを使用して、溶液の混合を開始する。混合を続け、溶媒が完全に混和したら、所定のプロント化剤を混合物に加え、残りの水を3回に分ける。ただし、等しい変化量でゆっくりと加え、次のものを加える前に、加えたものを毎回完全に混和させる。攪拌を続けて、確実に混合物を完全に乳化する。

【0077】

## 【表 4】

表 IV：アミノシリコーン樹脂エマルジョンの例

	シリコーン樹脂エマルジョンの例					
成分 (g)	AA	BB	CC	DD	EE	FF
油混合物例 U~W	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
例 A~I <sup>1~9</sup> からの溶媒	-	1.5	1.2	0.8	9.75	19.5
ブチルカルビトール <sup>11</sup>	19.5	18.0	18.3	18.7	9.75	0.0
表 IIからの樹脂組成物	T	J, T	T	T	T	J~T
プロトン化剤 <sup>12</sup>	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
水 (13.5g x 3)	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
総量 (g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10

## 【0078】

## 4. 最終製品の調合例

400 mL のビーカーに、例 AA ~ FF からの所定量のエマルジョンを加え、次いで香料を加え、各羽に対してピッチが 45° の 4 枚羽攪拌器を有する I K a (登録商標) R W A - 20 ミキサーを使用して、適当な攪拌レベルを使用して、溶液の混合を開始する。攪拌を続けながら混合物に溶媒を加え、溶媒を完全に混和させる。堆積助剤ポリマーを加え、次いで水を加え、完全に混和するまで混合を続ける。保存料を加え、次いで界面活性剤を加え、次に、プロトン化剤を加え、混合物を完全に混和させる。以下の表 V の所定の添加順序に従って染料を加えることにより、攪拌を続けながら製品を仕上げる。

20

## 【0079】

【表 5】

表 V：最終製品の調合例

最終製品例の調合								
成分 (g)	比較例 GG	添加順序	HH	添加順序	比較例 II	添加順序	比較例 JJ	添加順序
例 AA~FF からのエマルジョン	25.8	1	25.8	1	25.8	1	25.8	2
香料	0.8	2	0.8	2	0.8	2	0.8	3
ブチルカルビトール	4.0	3	4.0	3	-	-	4.0	4
溶媒例 A~I	-	-	-	-	4.0	3	-	-
界面活性剤 <sup>12</sup>	0.1	4	0.1	7	0.1	7	0.1	5
プロトン化剤 <sup>13</sup>	0.25	5	0.25	8	0.25	8	0.25	6
水	62.65	6	62.65	5	62.65	5	62.65	1
堆積助剤ポリマー <sup>14</sup>	6.35	7	6.35	4	6.35	4	6.35	7
保存料 <sup>15</sup>	0.1	8	0.1	6	0.1	6	0.1	8
染料 <sup>16</sup>	0.004	9	0.004	9	0.004	9	0.004	9

【 0 0 8 0 】

<sup>1</sup> 2 - エチルヘキサノール：ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチより入手可能

<sup>2</sup> 2 - ブチルオクタノール：南アフリカ共和国ヨハネスブルグのサソールケミカル (Sasol Chemical) より入手可能

10

20

30

40

50

- <sup>3</sup> 2 - ヘキシルデカノール：ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチより入手可能
- <sup>4</sup> プロピレングリコール n - ブチルエーテル：ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカルより入手可能
- <sup>5</sup> ジプロピレングリコール n - ブチルエーテル：ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカルより入手可能
- <sup>6</sup> トリプロピレングリコール n - ブチルエーテル：ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカルより入手可能
- <sup>7</sup> ラウリン酸イソプロピル：ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチより入手可能
- <sup>8</sup> ミリスチン酸イソプロピル：バージニア州ホープウェルのエボニック社より入手可能
- <sup>9</sup> パルミチン酸イソプロピル：バージニア州ホープウェルのエボニック社より入手可能
- <sup>10</sup> シリコン MQ 樹脂：Wacker MQ 803TF，ドイツのブルクハウゼンの Wacker Chemie，AG より入手可能
- <sup>11</sup> ブチルカルビトール：ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカルより入手可能
- <sup>12</sup> 界面活性剤：TAE - 80，タローアルキルエトキシレート，アクゾノーベルより入手可能
- <sup>13</sup> プロトン化剤：氷酢酸，97%，ミズーリ州セントルイスのシグマアルドリッチより入手可能
- <sup>14</sup> 堆積助剤ポリマー：アクリルアミドのターポリマー，アクリル酸およびメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド；イリノイ州ネイパービルのナルコケミカルズ (Nalco Chemicals) より入手可能
- <sup>15</sup> 保存料：Proxel GXL，スイスのバーゼルのロンザグループより入手可能
- <sup>16</sup> 染料：Liquitint Blue AH；サウスカロライナ州スパルタンバーグのミリケンより入手可能

【0081】

【表6】

データ：

表 VI：最終製品の外観および粒径に関するキャラクターゼーション

	最終製品 (FP) 調合例			
	GG	HH	II	JJ
Cryo-TEMでの視覚的外観	生成相の割れ	均一な粒子，空隙容量なし	生成相の割れ	粒径の分布，明らかな空隙容量
平均粒径 (nm.)； FP	試験せず		試験せず	

【0082】

【表 7】

表 VII：最終製品の安定性および効能

	最終製品 (FP) 調合例			
	GG	HH	II	JJ
初期の製品の安定性	不良	良	不良	良
初期の水消失時間効能*	試験せず	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.	試験せず	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.
8 週目の安定性	試験せず	良	試験せず	不良
8 週目の水消失時間効能	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.	_ % 良, 平均の水消失時間 = _ 秒.

10

20

## フロントページの続き

- (74)代理人 100105153  
弁理士 朝倉 悟
- (74)代理人 100120617  
弁理士 浅野 真理
- (74)代理人 100152423  
弁理士 小島 一真
- (72)発明者 リヒャルト、ベッカー  
アメリカ合衆国ミシガン州、アナーバー、セッジウッド、レーン、396
- (72)発明者 ハリー、ウィリアム、ブローニング  
アメリカ合衆国オハイオ州、ミルフォード、オータム、ウィンド、レーン、5582
- (72)発明者 クリスティ、リン、フリッター  
アメリカ合衆国オハイオ州、ハリソン、リネス、アベニュー、452
- (72)発明者 マルクス、メルゲト  
ドイツ連邦共和国メーリング、アンゲルマンシュトラッセ、15
- (72)発明者 シュテファニー、シュスター  
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン、ペーラーシュトラッセ、14
- (72)発明者 エルンスト、ゼルバーティンガー  
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン、ニーダーンベーク、10エフ
- (72)発明者 マーク、ロバート、シビク  
アメリカ合衆国オハイオ州、メーソン、ビレッジ、リッジ、ドライブ、4424
- (72)発明者 ニコラス、デイビッド、ベッター  
アメリカ合衆国オハイオ州、クリープス、エッジフィールド、ドライブ、206
- (72)発明者 パトリック、ブライアン、ホワイティング  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナティー、ムーンキスト、コート、1256
- (72)発明者 フランツ、ピンマー  
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン、アステルンベーク、1アー

審査官 飛弾 浩一

- (56)参考文献 特表2013-543543(JP,A)  
特表2013-537246(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28  
C08L 83/04  
C08L 83/08