

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5148040号
(P5148040)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.

C04B 41/64 (2006.01)

F 1

C04B 41/64

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-505321 (P2002-505321)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月12日 (2001.6.12)
 (65) 公表番号 特表2004-501853 (P2004-501853A)
 (43) 公表日 平成16年1月22日 (2004.1.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/006741
 (87) 國際公開番号 WO2002/000570
 (87) 國際公開日 平成14年1月3日 (2002.1.3)
 審査請求日 平成20年5月16日 (2008.5.16)
 (31) 優先権主張番号 09/604,447
 (32) 優先日 平成12年6月27日 (2000.6.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 503343336
 コンストラクション リサーチ アンド
 テクノロジー ゲーエムペーハー
 Construction Research & Technology GmbH
 ドイツ連邦共和国 テー-83308 ト
 ロストベルク、ドクトル-アルベルトーフ
 ランク-シュトラーセ 32
 Dr. -Albert-Frank-Straße 32, D-83308 T
 rostberg, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ミネラル基質の処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

撥水剤をミネラル基質の表面に付与するための方法であつて、ミネラル基質に、

(i) 水または溶媒；

(ii) メチル水素シロキサンポリマーまたはコポリマー 30 ~ 90 重量パーセント；

(iii) 式

 $R_a Si(OR^1)_{4-a}$ 式中、Rは1~10個の炭素原子を含有するアルキル基、2~8個の炭素原子を含有するアルケニル基、アリール基またはハロアルキル基であり、aは1または2の値を有し、およびR¹は1~6個の炭素原子を含有するアルキル基である、を有するアルコキシシラン 0.1 ~ 50 重量パーセント；および(iv) シリコーン樹脂 0.1 ~ 50 重量パーセント、ここで該シリコーン樹脂は、(I) $R^{1-1}_3 SiO_{1-2}$ ユニットおよび SiO_{4-2} ユニットを有する樹脂性共重合シロキサンを含有するシラノールと；

式

 $R^{1-1}_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$

式中、

 R^{1-1} は1~6個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、アルケニル基、トリフルオロプロピル基、アリールアルキル基または脂環式の基であり、

bおよびcは、合計が4未満の正整数である、を有する有機水素ポリシロキサンと；有機

10

20

溶媒との酸性均質混合物の形成、および有機溶媒を取り除くための、前記酸性均質混合物の加熱によって調製される樹脂性共重合シロキサン；および

(I I) $R^{1/2}_3SiO_{1/2}$ ユニットおよび $SiO_{4/2}$ ユニットを含有し、数平均分子量が 1200 ~ 10000 ダルトンであるようなモル比で、 $R^{1/2}$ は (I) における定義と同じであり、および樹脂が少なくとも 2.5 重量パーセントのシリコンに結合する OH 基を含有する、シロキサン樹脂コポリマー、からなる群から選択される樹脂性コポリマーである、

を配合することによって形成される混合物を含む組成物、ここで組成物における固体量は 5 ~ 50 重量% である、を適用することによる、前記方法。

【請求項 2】

10

組成物を、基質に直接適用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

組成物を、基質の製造過程の間、基質に加える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

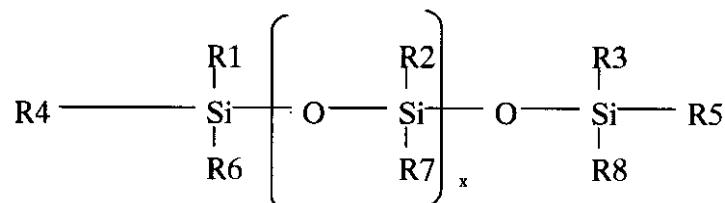
アルコキシシランが、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジブチルジエトキシシランおよびジヘキシルジメトキシシランからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

メチル水素シロキサンが、式

【化 1】



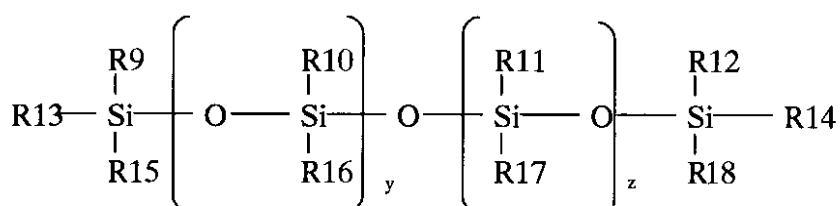
30

式中、

R1 ~ R8 は、水素または 1 ~ 6 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、ただし、R1 ~ R8 の少なくとも 1 つが水素、および少なくとも 1 つがメチル基であり、および x が 1 ~ 200 の値を有する、を有するポリマー；

または、式

【化 2】



40

式中、

R9 ~ R15 および R18 の各基は、それぞれ 1 ~ 6 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、ただし、R9 ~ R15 および R18 の少なくとも 1 つがメチル基であり、R16 は水素、R17 は 6 個を越える炭素原子を含有する高級アルキル基、並びに y および z の各々は 1 ~ 200 の値を有する、を有するコポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 6】

さらに、揮発性メチルシロキサン、アミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョン、界面活性剤、触媒、液滴形成により表面の水膜分断を促進するビーディング剤、有機ワックス、防腐剤、泡止め剤、うどん粉病用農薬、UV吸収剤／UV光安定剤および凍結融解添加剤からなる群から選択される、少なくとも1種の付加成分を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

付加成分が、揮発性メチルシロキサンまたはアミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンである、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

付加成分が、少なくとも2種の界面活性剤であり、1種の界面活性剤は10.5未満のHLBを有し、他の界面活性剤は、15を越えるのHLBを有する、請求項6に記載の方法。

【請求項 9】

組成物が、メチル水素シロキサン、シリコーン樹脂およびアルコキシシランの重量比が8:1:1である混合物を脂肪族炭化水素ストッダードタイプ(stoddard type)溶媒で希釈した20%固体混合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

組成物を乳化する、請求項8に記載の方法。

【請求項 11】

組成物が、アミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

組成物が、メチル水素シロキサン、シリコーン樹脂およびアルコキシシランの重量比が8:1:1である混合物、およびアミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンを含む、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、撥水性を付与するために、ミネラル基質を有機シリコン組成物で処理する方法に関する。ミネラル基質は、レンガ、硬化コンクリート、下水管、中空ブロック、硬化モルタル、スタッコ、装飾石、屋根瓦などの建築材料、および道路表面、橋、コンクリート、石またはレンガ建築の外装、フーチング、並びに擁壁などの、前記建築材料を組み込んでいる構造を含む。

本発明は、ミネラル基質に、(i)水または溶媒；(ii)メチル水素シロキサンポリマーまたはコポリマー；(iii)式

$R_a Si(O R^1)_4 - a$

式中、

Rは、1～10個の炭素原子を含有するアルキル基、2～8個の炭素原子を含有するアルケニル基、アリール基またはハロアルキル基であり、aは、1または2の値を有し、およびR¹は1～6個の炭素原子を含有するアルキル基である、を有するアルコキシシラン；および(iv)シリコーン樹脂、を配合することによって形成される混合物を含む組成物を適用することにより、撥水剤をミネラル基質に付与する方法を提供する。

【0002】

本発明による方法において用いるための組成物は、成分、すなわちポリメチル水素シロキサン、アルコキシシラン、およびシリコーン樹脂の特有配合を含有するという点において、従来技術で知られたものとは異なる。それらは、揮発性メチルシロキサンまたはアミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンを含んでもよい。該組成物は、低VOC浸透性撥水剤組成物である。

このような組成物における、それらの機能について、静水圧の適用、すなわち風雨または水の高圧適用を含む条件下で、ポリメチル水素シロキサンは水を排除し、アルコキシシラ

10

20

30

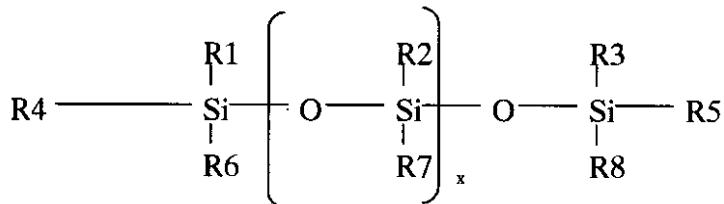
40

50

ンは暗化を低減し、およびシリコーン樹脂は水を排除するために処理した基質の能力を高める。

【0003】

本発明において用いるための好適なポリメチル水素シロキサンは、式
【化3】



10

式中、

R1～R8は水素または1～6個の炭素原子を含有するアルキル基であり、ただし、R1～R8基の少なくとも1つは水素であり、およびxは1～200の整数である、を有する組成物を含む。ポリメチル水素シロキサンにおいて、R1～R8基の約半分が水素であり、残りの基がメチル基である組成物が最も好ましい。

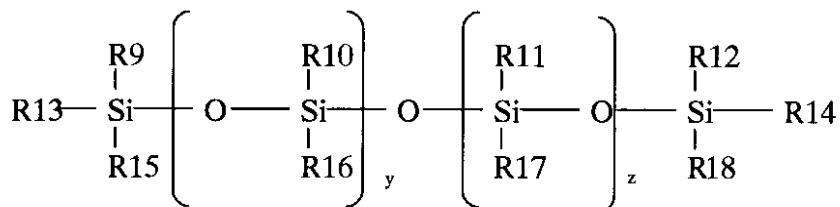
ポリメチル水素シロキサンの特に好ましい例は、1.4～1.75重量パーセントのシリコンに結合する水素含量を有し、および20～40センチストーク(mm^2/sec)の粘度を有する、トリメチルシロキシ末端のポリメチル水素シロキサンである。

20

【0004】

ポリメチル水素シロキサンコポリマーもまた用いることができ、および好適なコポリマーは、式

【化4】



30

式中、

R9～R15およびR18基のそれぞれは、1～6個の炭素原子を含有するアルキル基、典型的には、メチル基であり、R16は水素であり、R17は6個を越える炭素原子を含有する高級アルキル基である、を有する(アルキルメチル)(メチル水素)シロキサンコポリマーを含む。yおよびzの値は、1～200である。

このようなポリメチル水素シロキサンポリマーおよびコポリマーは、例えば、Dow Corning Corporation(ミシガン州ミッドランド市)から商業的に得られ、および好適な材料は、例えば米国特許5074912および5919296に記載される。

【0005】

40

アルコキシシランは、単一のアルコキシシランまたはアルコキシシランの混合物であることができる。アルコキシシランは、式 $R_a Si(O R^1)_{4-a}$ を有する。式中、Rは、1～10個の炭素原子、好ましくは、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、2～8個の炭素原子を有するアルケニル基、フェニルなどのアリール基、またはクロロプロピルおよびトリフルオロプロピルなどのハロアルキル基である。aの値は、1または2であり、および R^1 は、1～6個の炭素原子を有するアルキル基である。好ましくは、Rは、メチル、イソブチルまたはn-オクチルであり、および R^1 は、メチルまたはエチルである。いくつかの好適なアルコキシシランは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチル

50

トリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジブチルジエトキシシランおよびジヘキシルジメトキシシランである。

このようなアルコキシシランは、例えば、Dow Corning Corporationから商業的に得られ、および、例えば、米国特許5300327、5695551および5919296に記載される。

【0006】

シリコーン樹脂は、米国特許5695551に詳細に記載される樹脂性コポリマーの種々のタイプのいずれかを用いることができる。しかし、本発明の使用においては、以下に記載の樹脂性コポリマーが最も好ましい：

I. (i) $R^{1-1} \substack{3 \\ 1} SiO_{1-2}$ ユニットおよび SiO_{4-2} ユニットを有する樹脂性共重合シロキサンを含有するシラノール；式



式中、bおよびcは、合計が4未満の正整数、好ましくは1.9~2.1である、を有する有機水素ポリシロキサン；および有機溶媒の酸性均質混合物の形成、および(ii)実質的にすべての有機溶媒を取り除くための、前記混合物の加熱によって調製される樹脂性共重合シロキサン。 R^{1-1} は、1~6個の炭素原子を有するアルキル基；フェニル、トリル、キシリルなどのアリール基；ビニルおよびアリルなどのアルケニル基；トリフルオロプロピル基；ベータフェニルエチルおよびベータフェニルプロピルなどのアリールアルキル基；またはシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘキセニルなどの脂環式の基である。

II. $R^{1-1} \substack{3 \\ 1} SiO_{1-2}$ ユニットおよび SiO_{4-2} ユニットを含有する、数平均分子量が1200~10000ダルトンであるようなモル比で、シロキサン樹脂コポリマー。好ましくは、モル比は0.7:1.0であり、および数平均分子量は5000である。 R^{1-1} はI.の定義と同様である。この樹脂は、2.5重量パーセントの、シリコンに結合するOH基を含有する。この樹脂はまた、 $R^{1-1} \substack{2 \\ 2} SiO_{2-2}$ ユニットおよび $R^{1-1} SiO_{3-2}$ ユニットを含有してもよい。

【0007】

本発明の使用において特に好ましい、このようなコポリマーの1種は、American Society for Testing & Materials (ASTM) テスト手順E-168によるFTIRによって決定した固体に基づき、2.4~2.9重量パーセントの水酸基を含み、約0.75:1モル比において、実質的に $(CH_3)_3SiO_{1-2}$ ユニットおよび SiO_2 ユニットからなる、シロキサン樹脂コポリマーの70重量パーセントキシレン溶液である。

【0008】

揮発性メチルシロキサンは、直鎖状の揮発性メチルシロキサン (VMS)、環状の揮発性メチルシロキサン、またはVMSの混合物であることができる。揮発性メチルシロキサンは、一般に、平均 (average) ユニットの式 $(CH_3)_d SiO \substack{(4-d) \\ 2}$ 、式中、dは2~3の平均値を有する、に対応する。このような組成物に存在してもよい、代表的なシロキサンユニットは、一官能‘M’ユニット $(CH_3)_3SiO_{1-2}$ および二官能‘D’ $(CH_3)_2SiO_{2-2}$ である。三官能‘T’ユニット CH_3SiO_{3-2} および四官能‘Q’ユニット SiO_{4-2} などの他のシロキサンユニットの存在は、分枝組成物の形成を引き起こす。

【0009】

直鎖状のVMSは、式 $(CH_3)_3SiO \{ (CH_3)_2SiO \}_e Si (CH_3)_3$ 、式中、eは0~5である、を有し、環状のVMSは、式 $\{ (CH_3)_2SiO \}_f$ 、式中、fは3~9である、を有する。好ましくは、これらの揮発性メチルシロキサンは、約250未満の沸点および0.65~5.0センチストーク (mm^2/s) の粘度を有する。(全ての粘度は25において、ウッベローデ (Ubbelohde) ガラス粘度計により、測定する)。

10

20

30

40

50

【0010】

直鎖状の揮発性メチルシロキサンの例は、沸点100、粘度0.65mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ を有する、ヘキサメチルジシロキサン(MM)；沸点152、粘度1.04mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_3$ を有する、オクタメチルトリシロキサン(MDM)；沸点194、粘度1.53mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$ を有する、デカメチルテトラシロキサン(MD₂M)；沸点229、粘度2.06mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$ を有する、ドデカメチルペンタシロキサン(MD₃M)；沸点245、粘度2.63mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$ を有する、テトラデカメチルヘキサシロキサン(MD₄M)；沸点270、粘度3.24mm²/s、および式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{SiMe}_3$ を有する、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン(MD₅M)である。

【0011】

環状の揮発性メチルシロキサンの例は、室温において固体で、沸点134および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_3$ を有する、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D₃)；沸点176、粘度2.3mm²/s、および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_4$ を有する、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)；沸点210、粘度3.87mm²/s、および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_5$ を有する、デカメチルシクロペンタシロキサン(D₅)；沸点245、粘度6.62mm²/s、および式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_6$ を有する、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D₆)である。

【0012】

分枝の揮発性メチルシロキサンの例は、沸点192、粘度1.57mm²/s、および式 $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$ を有する、ヘプタメチル-3-{(トリメチルシリル)オキシ}トリシロキサン(M₃T)；沸点222、粘度2.86mm²/s、および式 $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_5$ を有する、ヘキサメチル-3,3-ビス{(トリメチルシリル)オキシ}トリシロキサン(M₄Q)；および式 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ を有する、ペンタメチル{(トリメチルシリル)オキシ}シクロトリシロキサン(MD₃)である。

このような揮発性メチルシロキサンは、例えば、Dow Corning Corporation(ミシガン州ミッドランド市)から商業的に得られる。

【0013】

アミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンは、反応性シラノール(-SiOH)官能性を有し、アミン置換シロキサンポリマーのシリコーン含有カチオン性エマルジョンである。シロキサンポリマーは、一般に、カチオン性および非イオン性界面活性剤による水性マルションの形で安定化する。典型的には、これらのタイプのエマルジョンが壊れる場合、シロキサンポリマーはもはや安定化されず、およびシラノール基の縮合によって、架橋および硬化が可能である。このようなエマルジョンの調製において、最も典型的に用いられるカチオン性界面活性剤は、トリメチルタロウ(trimethyltallow)アンモニウム塩化物[$\text{R}^{111}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Cl}^-$ 、式中、 R^{111} は、一般的にタロウに由来するアルキル基である、の4級アンモニウム塩に対するCosmetic, Toiletry, and Fragrance Association(CTFA) INCI名、タロウトリモニウム塩化物(Tallowtrimonium Chloride)である。このようなエマルジョンの調製において、最も典型的に用いられる非イオン性界面活性剤は、エトキシレート化アルキルフェノール $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_g\text{OH}$ 、式中、 g は一般的に約10である、CTFA INCIの別名ノノキシノール-10(Nonoxynol-10)である。しかし、他の界面活性剤も、このタイプのエマルジョンの調製において、使用可能である。このようなエマルジョンは、例えば、Dow Corning Corporationから商業的に得られ、および、例えば、米国特許4559227および5326483に記載される。

【0014】

石工の適用において、有用ないかなる溶媒も用いることができる。典型的な例は、ミネラルスピリット、イソプロピルアルコールなどのアルコール、およびトルエン、キシレンな

10

20

30

40

50

ど種々の炭化水素溶媒などとして、このような組成物を含む。本発明による使用のために、特に好ましい溶媒の1例は、ミネラルスピリットとして周知である脂肪族炭化水素ストッダードタイプ(Stoddard type)溶媒、組成物KWIK-DRY(登録商標)66である(Ashland Chemical Co)。前記溶媒はまた、種々の揮発性メチルシロキサン、特に環状種のオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)の1種または2種以上からなることもできる。さらに、Dow Chemical Co.により、商標Dowanol(登録商標)として販売されている、ジエチレングリコールブチルエーテルおよびプロピレングリコールメチルエーテルなどのグリコールエーテル、およびエチレングリコールおよびプロピレングリコールなどのポリグリコールを溶媒として用いることができる。

【0015】

10

界面活性剤として、最も好ましいのは、低HLB非イオン性界面活性剤および高HLB非イオン性界面活性剤の組み合わせである。特に、低HLB非イオン性界面活性剤は10.5未満、好ましくは6.0未満のHLB値を有すべきである。高HLB非イオン性界面活性剤は15.0を越える、および好ましくは17.0を越えるHLB値を有するべきである。

各カテゴリーにおける界面活性剤の例は、米国特許5695551に詳しく列挙されており、使用可能である好適な界面活性剤の組み合わせの特別な例については該米国特許を参照してもよい。

【0016】

20

低HLBイオン性界面活性剤の例は：(a) Brij 52、ポリオキシエチレンセチルエーテル(ICI Americas Inc.)、HLB値4.9；(b) Brij 72、ポリオキシエチレンステアリルエーテル(ICI Americas Inc.)、HLB値4.9；(c) Arlacet 60、ソルビタインステアレート(ICI Americas Inc.)、HLB値4.7；(d) Aldo(登録商標)MS、グリセロールモノステアレート(Lonza Inc.)、HLB値3.9；(e) Aldo(登録商標)PGHMS、プロピレングリコールモノステアレート(Lonza Inc.)、HLB値3.0；(f) Mapeg(登録商標)EGMS、エチレングリコールモノステアレート(PPG/Mazer)、HLB値2.9；(g) Hodag DGS、ジエチレングリコールモノステアラート(Hodag Chemical Corp.)、HLB値4.7；(h) Ethox SAM-2、ポリオキシエチレンステアリルアミン(Ethox Chemicals, Inc.)、HLB値4.9；および(i) Macol(登録商標)SA-2、ポリオキシエチレンステアリルエステル(PPG/Mazer)、HLB値4.9、である。ラウリルアルコール、ミリスチルアルコールおよびセチルアルコールなどの脂肪アルコールは、約1のHLB値を有する非イオン性界面活性剤に含まれ、および本発明の目的における低HLB非イオン性界面活性剤としても考慮される。

【0017】

30

高HLBイオン性界面活性剤の例は：(i) Brij 700、ポリオキシエチレンステアリルエーテル(ICI Americas Inc.)、HLB値18.8；(ii) Mapeg(登録商標)S-40K、ポリオキシエチレンモノステアラート(PPG/Mazer)、HLB値17.2；(iii) Macol(登録商標)SA-40、steareth-40(PPG/Mazer)、HLB値17.4；(iv) Triton(登録商標)X-405、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール(Union Carbide)、HLB値17.9；(v) Macol(登録商標)SA-20、steareth-20(PPG/Mazer)、HLB値15.4；および(vi) Tergitol(登録商標)15-S-20、C11～C15の第二級アルコールエトキシレート(Union Carbide)、HLB値16.3、である。

40

【0018】

他の可能性としては、フロラードフルオロカーボン(Fluorad fluorocarbon)に基づく界面活性剤(3M)；商標(BASF)として販売されているエチレン酸化物およびプロピレン酸化物のPluronic(登録商標)ブロックコポリマー；スパン脂肪酸エステルおよびトゥイーン(Tween)エトキシレート化脂肪酸エステル(Tween ethoxy lated fatty acid ester)(ICI Surfactants)、などの非イオン性界面活性剤を含む。

【0019】

50

あるアニオン性重合乳化剤は、これらの非イオン性界面活性剤を有する組み合わせ、Pemu

len (登録商標) 架橋化疎水性修飾ポリアクリル酸ポリマーおよびCarbopol (登録商標) 架橋化疎水性修飾ポリアクリル酸コポリマー (両物質ともにBF Goodrich) などにおいて、使用できる。さらに、ポリビニルアルコール (C_2H_4O)_x などの合成水溶性樹脂を用いることができる。所望により、アニオン性界面活性剤を、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンまたはモルホリンなどの塩基；およびステアリン酸、オレイン酸またはトール油脂肪酸などの脂肪酸が混合物に含まれることにより、その場 (in situ) で形成され得る。

さらに、以下の界面活性剤は、特に有用であることを見出した；SPAN 20、ソルビタンモノラウレート、HLB 値 8.6；ARALTONE T、ポリオキシエチレン 40 ソルビトールセプタオレート、すなわちPEG-40ソルビトールセプタオレート(Sorbitol Septaoleate)、HLB 値 9.0；およびG-4280、ポリオキシエチレン 80 ソルビタンラウレート、すなわちPEG-80 ソルビタンラウレート(Sorbitan Laurate)、HLB 値 19.1 (全てICI Surfactants)。

【0020】

所望により、触媒を、本発明による組成物における成分として含むことができ、および代表的な触媒は、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテートおよびジブチルスズジアセテートなどの組成物を含有する金属；テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなどのチタンネート触媒；酢酸などの酸触媒；および塩基型触媒、すなわちトリエタノールアミン、モルホリンおよびジエチルアミンなどのアミンである。このような触媒は、加水分解および縮合により、アルコキシランを樹脂性生成物に転化することができる。

【0021】

使用してもよい他の任意的添加剤に範囲が存在する。

第一の任意的添加剤はビーディング剤 (beading agent) である。いくつかの好適なビーディング剤の例は、アルミニウムステアレートおよびマグネシウムステアレートなどのステアレート；ナトリウムホウ酸塩などのホウ酸塩；および疎水性シリカである。これらの材料は、液滴形成により、表面の水膜分断を促進する。

【0022】

第二の任意的添加剤は、有機ワックスである。有機ワックスは、好ましくは、カルナウバワックスまたは、石油および合成ワックスの混和物である。さらに好ましくは、有機ワックスは、パラフィンおよびポリエチレンワックスを含む混和物である。ポリエチレンワックスは、高または低密度ポリエチレンワックス、または高および低密度ポリエチレンワックスであることができる。特に好適な有機ワックスの例は、約 35 % の固体成分を有し、ポリエチレンおよびパラフィンワックスの水性エマルジョンとして販売されているJONWAX (登録商標) 125 (SC Johnson) である。他の混和したパラフィンおよびポリエチレンタイプワックスもまた、使用可能である。

【0023】

第三の任意的添加剤は、水性エマルジョンにおいて、微生物活動の減衰および除去のための防腐剤である。好適な防腐剤の例は、商品名KATHON LX (Rohm and Haas) として販売されている 5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン化合物、および商標Dowicil (登録商標) 75 (Dow Chemical Co.) として販売されている 1 - (3 - クロロアリル) - 3,5,7 - トリアザ - 1 - アゾニアアダマンタンクロライドである。

【0024】

第四の任意的添加剤は、泡止め剤である。いくつかの好適な泡止め剤の例は、Dow Corning Corp. によって販売されている、シリカが充満されているポリジメチルシロキサンなどのシリコーン泡止め剤；およびHercules Inc. によって、商標Advantage (登録商標) として販売されている炭化水素オイルなどの有機泡止め剤である。

【0025】

第五の任意的添加剤は、特に組成物が外装コーティングとして用いられる場合に有用であり、殺藻剤、抗微生物剤、殺菌剤、消毒剤、または殺真菌剤に分類される材料を含むうど

10

20

30

40

50

ん粉病用農薬；および基質上の微生物活動を減衰させる有機または無機材料を含むうどん粉病用農薬があげられる。好適なうどん粉病用農薬の例は、商標Troysan（登録商標）およびPolyphase（登録商標）P-20T（Troy Chemical Company）として販売されている専売の殺真菌剤組成物；商標Amical（登録商標）（Angus Chemical Co.）として販売されているジヨードメチル-p-トリルスルホン；三塩基性硫酸銅；および安定化二酸化塩素である。

【0026】

第六の任意的添加剤は、特に再び、組成物が外装コーティングとして用いられる場合に有用であり、UV吸収剤／UV光安定剤があげられる。好適なUV吸収剤／UV光安定剤の例は、Ciba-Geigy Corporationによって、商標Tinuvin（登録商標）として販売されている、置換ベンゾトリアゾールおよびヒンダードアミンである。

10

【0027】

第七の任意的添加剤は、保存、または低温度適用中、組成物を保護するために有用であり、エチレングリコールなどの凍結融解配合剤があげられる。

本発明の方法による使用において、水性または溶媒性組成物の調製に用いられる各種の成分量は決定的なものではないが、一般的に、以下の範囲内である：

0.1～99重量パーセント、好ましくは、30～90重量パーセントのポリメチル水素シロキサン；

0.1～99重量パーセント、好ましくは、0.1～50重量パーセントのアルコキシリラン；

20

0.1～99重量パーセント、好ましくは、0.1～50重量パーセントのシリコーン樹脂；

0～70重量パーセント、好ましくは、0.1～50重量パーセントの揮発性メチルシロキサンまたは他の溶媒；

0～10重量パーセント、好ましくは、0.25～5重量パーセントのアミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョン；

0.1～10重量パーセント、好ましくは、1～5重量パーセントの界面活性剤；

0～2重量パーセント、好ましくは、0.1～2重量パーセントの触媒；

0～20重量パーセント、好ましくは、0.1～20重量パーセントのビーディング剤；

0～20重量パーセント、好ましくは、0.1～20重量パーセントの有機ワックス；および

30

0.01～5重量パーセント、好ましくは、0.1～2重量パーセントの各任意的添加剤、すなわち保存剤、泡止め剤、うどん粉病用農薬、UV吸収剤／UV光安定剤および凍結融解配合添加剤。

【0028】

水性組成物において、100%に対する溶液またはエマルジョンの残余（balance）は水からなり、一方、溶媒性組成物において、100%に対する溶液の残余は、溶媒または揮発性メチルシロキサンからなる。

一般的に、組成物において、固体量は、0.1～90重量パーセント、好ましくは、5～50重量パーセントにすべきである。

40

【0029】

本発明の方法による表面処理用撥水剤組成物は、種々の成分と単に混合することによって作製可能である。組成物がエマルジョンの形であることが望まれる場合、(i)数種の成分からなる1つのエマルジョンの作製；(ii)数種のエマルジョンのそれぞれが1種または2種以上の成分を含有する数種のエマルジョンの作製および該数種のエマルジョンを組み合わせること；(iii)(i)または(ii)に対する以下の手順に従うこと、および成分のいくつかを直接水に加えることによってなし得る。これらの混合物、溶液およびエマルジョンを、高速攪拌機、ホモジナイザー、ソノレイター、ミクロ流動化装置、ツレロチェンジキャンミキサー（Turello change can mixer）、ロス（Ross）ミキサー、またはエッペンバッハ（Eppenbach）コロイドミルなどのいずれかの好適な剪断源の使用によって作

50

製することができる。好適な場合、手動の混合もまた、用いることができる。混合物、溶液およびエマルジョンの作製のための手順は、水／溶媒に対する油の直接添加または油に対する水／溶媒の間接添加を含むことができる。好ましくは、活性成分の粒子サイズは、エマルジョンの不連続相または内部相において、約 0.1 マイクロメートル (μm) / 100 ナノメートルから約 5 マイクロメートル (μm) / 5000 ナノメートルにすべきである。

【 0 0 3 0 】

これらの撥水剤組成物を、後の希釈および基質に対する直接適用のための、高固体含量を有する濃縮溶液またはエマルジョンとして処方することができる；または、これらを、基質に対する直接適用のための低固体含量を有する、即時使用の (ready-to-use) 溶液またはエマルジョンとして処方できる。用いられる撥水剤組成物の実際量は、処理される基質の性質に依存して変化するだろうが、一般的に、適用される撥水剤組成物において、基質に約 3 ~ 40 重量パーセントの固体を含有するコーティングを供給するために十分な量にすべきである。

10

【 0 0 3 1 】

撥水剤組成物の適用方法は、好ましくは、基質の局所的処理または局所的コーティングが好ましいが、代替的な方法は、該組成物の製造中、基質への直接的な組成物の組み入れ、例えば、セッティング前のコンクリートミックスにおいての混入である。局所的に適用する場合、最良の結果のために、基質は、乾燥したときに、処理することが好ましいが、湿ったまたは濡れたときに、処理することが可能である。

20

【 0 0 3 2 】

< テスト方法および手順 >

21 日水排除テスト (21 Day Water Exclusion Test)

「21 日水排除テスト」と題するレポート National Cooperative Highway Research Program (NCHRP) のレポート No.244 に概説される、NCHRP テスト手順の改変版を、撥水特性を測定するために用いた。軽量コンクリートブロックを入手し、2" X 2" X 3.5" (5.08 X 5.08 X 8.89 cm.) のキューブに切断した。次に、これらのキューブを 48 時間、110 度条件付けをした。一度、ブロックを条件付けして、撥水剤コーティングを評価するために、3 つのキューブを用い、および非処理の 3 つのキューブと比較した。キューブを撥水剤組成物でコートし、およびキューブを、キューブ上 2.54 cm まで水で覆うような水浴に置く前に、室温で 7 日間、硬化させた。処理キューブの重量と非処理キューブの重量を 21 日間までの種々の時間で比較することにより水排除を計算した。3 つの非処理キューブの平均重量差をとり、および 3 つの処理キューブの平均重量差を差し引き、さらに 3 つの非処理キューブの平均重量差で割り、100 を掛けることによって、水排除を計算する。以下に式を示す：

30

パーセント WE (Percent WE) = [(C2-C1) - (S4-S3)] x 100 / (C2-C1)

式中、

S3 は水浸漬前の処理試料の重量であり、S4 は水浸漬後の処理試料の重量であり、C1 は水浸漬前の非処理対照試料の重量であり、および C2 は水浸漬後の非処理対照試料の重量である。このテスト手順において、パーセント WE が高くなればなるほど、パフォーマンスは良好である。

40

【 0 0 3 3 】

改変 American Society for Testing & Materials (ASTM)

テスト手順 E - 514

この手順に従って、3 つのブロック試料を、テストの前に、110 度、最低限 24 時間オーブン乾燥する。各試料の重量を測定し、および初期非処理重量として記録する。各試料を、テスト装置の一部として提供される I-beams を用いて、テスト装置に接続する。水 5.08 cm の圧力で、1 時間毎 60 ~ 70 ガロン (227.1 ~ 265 L) の水流を供給するように、水および空気供給を稼働する。水収集バケツの重量を得る。ブロック上に形成する漏出またはウェットスポットを記録する。非処理ブロックを、テストチャンバから水

50

8.7 L が除かれるまでテスト装置に残したままにする。水 8.7 L が除かれる間の時間量を記録する。テストブロックを除き、およびその重量を記録する。水収集バケツの重量もまた記録する。3つのブロックのリーク率を、収集バケツにおける水量の測定およびそれを水がテストチャンバを通過するために費やした時間で割ることによって計算する。非処理ブロックのリーク率(Leak rate)を決定した後、そのブロックを 110 で 24 時間、再び乾燥する。撥水剤組成物を各試料に対し適用し、室温で 7 日間硬化させるために放置する。一度、撥水剤組成物を硬化して、処理ブロックのリーク率を、非処理ブロックの手順と同様に測定する。リーク率における減少パーセントを、非処理ブロックのリーク率および処理ブロックリーク率の差の利用およびそれを非処理ブロックのリーク率で割り、100 を掛けることによって、以下の計算式にしたがって、決定する：

$$(A1 - B1)/A1 \times 100 = \text{減少パーセント (Percent Reduction)}$$

式中、

A1 は非処理ブロックリーク率および B1 は処理ブロックリーク率である。このテスト手順において、減少パーセントが高いほど、パフォーマンスは良好である。

【0034】

暗化

2" X 2" X 3.50" (5.08 X 5.08 X 8.89 cm.) 軽量コンクリートブロックの半分を撥水性組成物に浸漬する。そのブロックを 1、4 および 7 日の期間で硬化させるために放置する。それぞれの日において、処理された半分と非処理の半分の差を測定するために、観測を実施する。次に、暗化を 1 ~ 5 のスケールによって評価し、ここで 1 は暗化なしを示し、2 は極めて少しの暗化を示し、3 は顕著な暗化を示し、4 は暗いを示し、5 は極めて暗いを示す。

【0035】

粒径

A MICROTRAC UPA 150 粒径分析装置を、エマルジョン調製後、そのエマルジョン粒径測定のために用いた。エマルジョンの 2 滴を、脱イオン水 10 グラムに入れた。その混合物を分析用セルに置き、その試料を粒径測定のために分析した。

【0036】

乳化手順

小型ビーカーにおいて、有機シリコン成分の混合物を形成し、重量を計測し、低 HLB 界面活性剤をその小型ビーカーに加え、および前記小型ビーカー内容物を 300 rpm で 15 分間混合する。大型ビーカーにおいては、ミキサー速度を 500 ~ 700 rpm に上げ、および小型ビーカー内容物をゆっくりと大型ビーカーに注入する。次に、二つのビーカーの組み合わせた内容物の混合を 30 分間続ける。粗エマルジョンをプラスチックボトルに注入し、およびそのエマルジョンを、12.41 MPa、約 3 分間、エマルジョン化を完了させるため、ソノレート化 (sonolite) する。

【0037】

例

以下の例を、本発明の更なる詳細な説明のために示す。

例 1 - 溶媒性組成物

それぞれ約 8 : 1 : 1 の重量比のポリメチル水素シロキサン、シリコーン樹脂、およびアルコキシラン n - オクチルトリエトキシシランを含む混合物を調製した。KWIK-DRY (登録商標) 66 脂肪族炭化水素ストッダードタイプ溶媒中、混合物を約 20 % まで希釈し、その組成物を軽量コンクリートブロックに適用した。ASTM テスト手順 E-514 に従って、この 20 % 固体混合物に対し、被覆率約 1.35 m²/L. で用い；および NCHRP 21 日間撥水テストのプロトコール下で、この組成物の特性測定において、テストキューブの 30 秒浸漬を利用した。これらの条件下における組成物のパフォーマンスを表 1 に示す。本例および以下の例において用いられるポリメチル水素シロキサンは約 20 ~ 40 センチストーク (mm²/sec) の粘度を有する約 1.4 ~ 1.75 重量パーセントの、シリコンに結合している水素含量を有するトリメチルシロキシ末端のポリメチル水素シロキサンであ

10

20

30

40

50

った。

本例および以下の例において、用いられたシリコーン樹脂は、モル比約0.7:1.0であるR¹¹₃SiO₁₁₂およびSiO₄₂ユニットを有するシロキサン樹脂コポリマーであった。数平均分子量は、約5000であり、R¹¹はメチル基であった。シリコーン樹脂は、約2.5重量パーセントの、シリコンに結合しているOH基を含有した。

【0038】

例2 - 組成物のエマルジョン形成

エマルジョンを、前記乳化手順によって、ポリメチル水素シロキサン、シリコーン樹脂およびアルコキシシランn-オクチルトリエトキシシランとともに調製した。3つの有機シリコン成分をそれぞれ8:1:1の重量比において混合した。そのエマルジョンを、40重量部の3つの有機シリコン成分、13.3重量部のオクタメチルシクロテトラシロキサンである揮発性メチルシロキサン、0.6重量部の、HLB8.6を有するSPAN20非イオン性界面活性剤、1.0重量部の、HLB9.0を有するARATONET非イオン性界面活性剤、1.4重量部の、HLB19.1を有するG-4280非イオン性界面活性剤、すなわちPEG-80ソルビタンラウレート、0.8重量部の凍結融解配合剤エチレングリコール、および42.9重量部の水、によって調製した。調製したエマルジョンを、付加水によって比率1:1に希釈し、テスト基質に適用した。このエマルジョン組成物のパフォーマンスを表1に示す。

【0039】

例3 - 組成物の別のエマルジョン形成

第二のエマルジョンは、2.2重量部の、例2における希釈されたエマルジョン、反応性シラノール官能基を有し、カチオン性および非イオン性界面活性剤によって安定化した、アミノ系ポリジメチルシロキサンのカチオン性水中油型エマルジョンの添加を除いて、例2において用いた手順に従って調製した。このエマルジョン組成物のパフォーマンスを表1に示す。

【0040】

例4 - 比較

約20重量パーセントのn-オクチルトリエトキシシランを含有する溶液を、イソプロピルアルコール中、チタネート触媒を用いて調製した。その組成物を軽量コンクリートブロックに適用した。この組成物に対し、ASTMテスト手順E-514に従い、被覆率約1.35m²/L.を用い；およびNCHRP21日水排除テストのプロトコール下において、この組成物の特性測定において、テストキューブを30秒浸漬した。これらの条件下における組成物のパフォーマンスを、表1に示す。

【0041】

例5 - 比較

チタネート触媒の使用を除いて、例4を繰り返した。組成物のパフォーマンスを表1に示す。

【0042】

例6 - 比較

KWIK-DRY(登録商標)66脂肪族炭化水素ストッダードタイプ溶媒中、例1で用いた、約20重量パーセントのシリコーン樹脂を含む溶液を調製した。その組成物を軽量コンクリートブロックに適用した。この組成物に対し、ASTMテスト手順E-514に従って、被覆率約1.35m²/L.を用い；およびNCHRP21日水排除テストのプロトコール下において、この組成物の特性測定におけるテストチューブの30秒浸漬を用いた。これらの条件下における組成物のパフォーマンスを表1に示す。

【0043】

例7 - 比較

KWIK-DRY(登録商標)66脂肪族炭化水素ストッダードタイプ溶媒中、例1で用いた、約20重量パーセントのポリメチル水素シロキサンを含む溶液を調製した。その組成物を軽量コンクリートブロックに適用した。この組成物に対し、ASTMテスト手順E-514に従

10

20

30

40

50

つて、被覆率約 1 . 3 5 m^2/L を用い；およびNCHRP 2 1 日水排除テストのプロトコール下において、この組成物の特性測定において、テストキューブの 3 0 秒浸漬を用いた。これらの条件下における組成物のパフォーマンスを表 1 に示す。

【表 1】

表 1

例	2 1 日水排除 (%)	ASTM E-514 減少パーセント	暗化	粒径 (ナノメーター)
1	55.4	98.7	3	適用不可能
2	44.6	72.8	2	586
3	45.6	93.3	2	586
4	49.7	95.5	2	適用不可能
5	38.5	-10.7	1	適用不可能
6	25.5	88.3	5	適用不可能
7	46.1	88.3	3	適用不可能

【 0 0 4 4 】

表 1 は、実際全てのカテゴリーにおいて、比較例 4 ~ 7 の組成物に比べて、本発明に従つて調製した組成物、すなわち例 1 ~ 3 は、改善されたパフォーマンスを提供することを示す。極めてわずかな暗化に対する評価 2 および顕著な暗化に対する評価 3 の間におけるわずかな差違は熟慮するほど重大ではない。

化合物、組成物、および方法における他の変種が、本発明の本質的な特徴から離れることなしに、作製されてもよい。本明細書における態様は例示的なものであり、付記された請求項において、定義される場合を除き、発明の範囲の限定を意図するものではない。

フロントページの続き

(73)特許権者 390009368

エボニック ゴルトシユミット ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
E v o n i k G o l d s c h m i d t G m b H
ドイツ連邦共和国 エッセン ゴルトシユミットシユトラーセ 100
G o l d s c h m i d t s t r a s s e 1 0 0 , D - 4 5 1 2 7 E s s e n , G e r m a
n y

(74)代理人 100102842

弁理士 葛和 清司

(72)発明者 フィッシャー, ポール デービッド

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642、ミッドランド、イー.アケイシャ 3767

(72)発明者 リン, フェイフェイ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640、ミッドランド、シルヴァン レーン 1806

(72)発明者 スターク - カスレイ, ロリ アン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642、ミッドランド、ミエ ロード 2683

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平06-234580(JP, A)

特開平04-285686(JP, A)

特開平05-001280(JP, A)

特開平10-183107(JP, A)

特開昭63-170484(JP, A)

国際公開第99/050355(WO, A1)

国際公開第2002/000799(WO, A1)

特表平10-506144(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 41/00-41/72