

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4729558号  
(P4729558)

(45) 発行日 平成23年7月20日 (2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011.4.22)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 13/00 (2006.01)	BO1J 13/00 A
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12
CO9D 201/00 (2006.01)	CO9D 201/00
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12
CO9D 5/02 (2006.01)	CO9D 5/02

請求項の数 8 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-504318 (P2007-504318)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成17年3月17日 (2005.3.17)		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2007-530721 (P2007-530721A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		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/EP2005/002887		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02005/092989		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成17年10月6日 (2005.10.6)		, Germany
審査請求日	平成19年1月30日 (2007.1.30)	(74) 代理人	100107515
(31) 優先権主張番号	102004014704.3		弁理士 廣田 浩一
(32) 優先日	平成16年3月25日 (2004.3.25)	(72) 発明者	トーステン・ゴットシャルク・ガオディグ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国 84561 メーリン グ レッテンタール 1b
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子安定化エマルション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種の実質的に水不溶性の成分、又は複数の実質的に水不溶性の成分を含有する油相（相 A）と、

更に塩、あるいはアルコール、カルボン酸、又は他の化合物を含む有機化合物の水溶性成分を含有しても良い水相（相 B）と、

シリカ表面上の非シリル化表面シラノール基の量が出発シリカの 5% ~ 95% で、シリカ表面 1 nm<sup>2</sup> 当たりのシラノール基が 0.1 ~ 1.7 個であり、表面エネルギーの分散画分  $\sigma - D$  が 30 ~ 80 mJ/m<sup>2</sup> であり、BET 比表面積が 30 ~ 500 m<sup>2</sup>/g である様に部分的にシリル化され、油水界面に配置される焼成シリカと、

顔料又は保存料の更なる物質と、を含有する油中水型 (W/O) 又は水中油型 (O/W) エマルションであり、

前記焼成シリカの平均流体力学相当直径  $D_h$  が 210 ~ 450 nm であり、

前記エマルションの分散相の平均粒子径（すなわち平均ドロップ直径）は、0.5 μm ~ 500 μm であり、

前記エマルションは低粘度であり、低粘度とは、前記エマルションの相対粘度  $\eta_r$  が 1 ~ 10<sup>6</sup> の範囲であることを意味し、

前記相対粘度は、25 及び剪断速度  $D = 10 \text{ s}^{-1}$  にて測定されたエマルションの粘度  $\eta_0$  を純粋均一相  $\eta_0$  の粘度で割った商  $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$  として定義され、

前記エマルションの相対粘度  $\eta_{rel}$  が、式  $\eta_{rel} = (1 - \eta / 0.74)^{-2}$  10

・ 0 . 7 4 ) (ここで、 は分散相の相体積であり、 [ ]は 2 . 5 ~ 1 0 0 の範囲の形状因子である)に従うことを特徴とする油中水型(W/O)又は水中油型(O/W)エマルジョン。

【請求項 2】

分散相の分離に対して安定、すなわち分散相のクリーミング又は沈殿に対して安定であり、分離に対して安定であるとは、分散物中の減損した相の体積が全体積の 1 0 % 未満であることを意味する請求項 1 に記載のエマルジョン。

【請求項 3】

第一段階において、エマルジョン内の均一相を形成する液体へのシリカの高濃度微細分散物が調製され、

10

第二段階において、分散相の全量と、第一段階で調整されたエマルジョン内の均一相を形成する液体へのシリカの高濃度微細分散物とを含む高粘度プレエマルジョンが調製され、

第三段階において、焼結凝集したシリカの全所要量が存在するような体積の分散物に、残余均一相をゆっくり計り入れることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンの調製方法。

【請求項 4】

コ-ティング剤、接着剤、封止剤、化粧品や医薬品用途のエマルジョン、洗浄剤及びクレンジング剤、撥水剤、接着促進剤、離型剤、紙加工剤又は泡制御剤等の固体物質及び液体物質の界面特性を変化するための用途、W/O/W又はO/W/O多重エマルジョンを調製するための用途、並びに不活性物質と反応性物質とを分離するための用途としての請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンの使用。

20

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンを含有するコーティング剤、接着剤、又は封止剤。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンを含有する洗浄剤又はクレンジング剤。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンを含有する撥水剤、接着促進剤、離型剤、紙加工剤、又は泡制御剤。

30

【請求項 8】

請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョンを含有するW/O/W又はO/W/O多重エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油中水型(W/O)又は水中油型(O/W)エマルジョン、及びその調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

油中水型(W/O)又は水中油型(O/W)の分散物としてのエマルジョンは、例えば、水性塗料及び仕上げ剤等のコ-ティング剤として、水性エポキシ系又はポリウレタン系等の接着剤及びシ-ラントとして、化粧品処方として、食物産業におけるクレンジング剤及び殺菌薬として、固体又は液体基板の表面改質のため、あるいはエマルジョン重合における反応媒体としての適用形態で広く使用される。

【0003】

一般に、分散相の分散及び安定化は、乳化剤により達成される。カチオン性、アニオン性、両性及び非イオン性乳化剤が使用される。乳化剤に共通しているのは、界面活性物質であるということである。つまり、好ましくは、例えば、液体-液体、液体-固体、液体-気体の界面等の界面に集合することにより、界面/表面エネルギーを低減させる。しか

50

しながら、エマルションの塗布に際し、乳化剤は、処理される基板の表面を保護可能でもあり、表面の湿潤性を大きく変える。これは、例えば、コーティング剤あるいは接着剤又は接着シールの接着性に悪影響を与えうる。更に、重ね塗り適合性に悪影響を与える可能性もある。更に、有機分子系の乳化剤は、医薬品処方又は化粧品処方、あるいは食物に使用される場合に、有害物質となる可能性がある。

【0004】

1907年に、Pickeringが、塩基性硫酸銅、塩基性硫酸鉄、又は他の金属塩等の様々な固体を付加するだけで安定化されるエマルションの調製について、初めて記載した。このタイプのエマルションは「Pickeringエマルション」とも言われる。基本研究としては、固体粒子が2つの液相間界面に配置され、そこに障壁を形成し、分散相を凝集させるといふPickeringエマルションの特性を示した。

10

【0005】

しかしながら、例えば、EP987008に記載される固体安定化エマルションは、高粘度を有する、及び/又は分離する(すなわち分散相がクリーミング又は沈降する)傾向がある。

【0006】

【特許文献1】欧州特許出願公開第EP987008号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、先行技術の不利点を克服し、特に、分散相の小粒径を有する低粘度及び沈降安定エマルションを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、1種の実質的に水不溶性の成分、又は任意で複数の実質的に水不溶性の成分を含有する油相(相A)と、

任意で更に塩、あるいはアルコール、カルボン酸、又は他の化合物等の有機化合物等の水溶性成分を含有しても良い水相(相B)と、

シリカ表面上の非シリル化表面シラノール基の量が出発シリカの5%~95%で、シリカ表面1nm<sup>2</sup>当たりのシラノール基が0.1~1.7個であり、表面エネルギーの分散画分  $\sigma - D$  が30~80mJ/m<sup>2</sup>であり、BET比表面積が30~500m<sup>2</sup>/gである様に部分的にシリル化され、油水界面に配置される焼成シリカと、

30

任意で、顔料、保存料等の更なる物質と、を含有する油中水型(W/O)又は水中油型(O/W)エマルションであり、

前記エマルションの分散相の平均粒子径(すなわち平均ドロップ直径)は、0.5μm~500μmであり、

前記エマルションは低粘度であり、低粘度とは、前記エマルションの相対粘度  $r$  が1~10<sup>6</sup>の範囲であることを意味し、

前記相対粘度は、25及び剪断速度  $D = 10 \text{ s}^{-1}$  にて測定されたエマルションの粘度  $\eta$  を純粋均一相  $\eta_0$  の粘度で割った商  $r_{rel} = \eta / \eta_0$  として定義され、

40

前記エマルションの相対粘度  $r_{rel}$  が、式  $r_{rel} = (1 - \phi / 0.74)^{-2.5} \cdot (1 + 0.74 \phi)$  (ここで、 $\phi$  は分散相の相体積であり、 $[\eta]$  は2.5~100の範囲の形状因子である)に従うことを特徴とする油中水型(W/O)又は水中油型(O/W)エマルションに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、先行技術の不利点を克服し、特に、分散相の小粒径を有する低粘度及び沈降安定エマルションが提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

50

驚くべきことに、また当業者により決して予期されなかったことには、粒子状乳化剤として焼結凝集した焼成シリカを使用することにより、分散相の粒子径が小さく、低粘度で沈殿安定性の高いエマルジョンが得られる。液体媒体の粘度を向上するためのレオロジー添加剤として、焼結凝集した焼成シリカが使用されることは、驚くべきことである。

【0011】

ここで、焼結凝集体は、D I N 5 3 2 0 6 に従う二次構造体であり、例えば、溶媒含有又は溶媒非含有接着剤又はコーティング剤等の液体媒体中に分散しているフィラーにおいて通常起こるようなせん断条件下において恒久的である、すなわち、これらの一次粒子に分離しない。これは、例えば、硬化シリカ結合剤分散物の T E M 像が、凝集構造体のみを有し、単離一次粒子を有さないことから証明できる。

10

【0012】

さらに、焼結凝集体から成る粒子系は、準弾性光散乱による粒子径決定で得られる流体力学相当直径が、式  $a = 6 / A_{BET} \cdot d$  (ここで、 $A_{BET}$  は D I N 6 6 1 3 1 に従う窒素吸収により測定された B E T 比表面積、 $d$  は一次粒子の密度である) により計算上得られる一次粒子の直径よりも大きく、少なくともファクター 2 であることを特徴とする。

【0013】

さらに、焼結凝集した系は、凝集体のフラクタル次元  $d_f$  が好ましくは 2.7 未満 (ここで、フラクタル次元  $d_f$  は、粉体の  $d_f$  に対して、半径  $R$  に比例する凝集体として定義される) であることを特徴とする。凝集体のフラクタル次元は、例えば、小角 X 線散乱又は中性子散乱により決定できる。

20

【0014】

本発明のエマルジョンは、好ましくは、非イオン性、カチオン性、及びアニオン性乳化剤等の従来の液体及び固体の、室温及び環境大気圧にて粒子状でない純粋な有機界面活性物質を、実質的に含有しない。

【0015】

ここで、非粒子状乳化剤とは、「分散物とエマルジョン」、G . L a g a l y , O . S c h u l z , R . Z i n d e l , S t e i n k o p f f , D a r m s t a d t 1997、I S B N 3 - 7 9 8 5 - 1 0 8 7 - 3、第 14 頁に与えられた分子、ポリマー、コロイド及び粒子の定義に従う、粒子及びコロイドではなく、分子及びポリマーであることを意味する。一般に、これらの有機乳化剤は、大きさ 1 nm 未満、モル質量  $< 10,000$  g / m o l、元素分析により確定された炭素含有量  $> 50$  重量%、及びモース硬度 1 未満である。

30

【0016】

また、本発明のエマルジョンには好ましくは実質的に含有されない乳化剤は、一般に 20 及び環境大気圧 (すなわち 900 ~ 1100 h P a ) における水への溶解性が均質又はミセル型で 1 重量% 以上である。本発明のエマルジョンは、水相中のこれらの表面活性物質の臨界ミセル濃度の 0.1 倍未満、好ましくは 0.01 倍未満、特に好ましくは 0.001 倍未満、とりわけ 0.0001 倍未満を最大濃度として、このような表面活性物質を含有してもよい。これは、本発明のエマルジョンの全重量に対するこれらの表面活性物質の濃度が、10 重量% 未満、好ましくは 2 重量% 未満、特に好ましくは 1 重量% 未満、とりわけ 0 重量% であることに対応する。

40

【0017】

本発明のエマルジョンは、油相 (相 A) を含有する。相 A は、1 種の実質的に水不溶性の成分、任意で複数の実質的に水不溶性の成分を含有する。ここで、実質的に水不溶性とは、単独又は混合物としての水への構成成分の溶解性が、20 及び環境大気圧 (すなわち 900 ~ 1100 h P a ) にて測定して、水 100 g に対して 10 g 未満、好ましくは水 100 g に対して 1 g 未満、特に好ましくは水 100 g に対して 0.1 g 未満であることを意味する。

本発明のエマルジョンの場合には、20 及びせん断勾配  $10 s^{-1}$  にて測定した相 A の粘度は、0.1 ~ 1,000,000 m P a · s、好ましくは 0.1 ~ 500,000

50

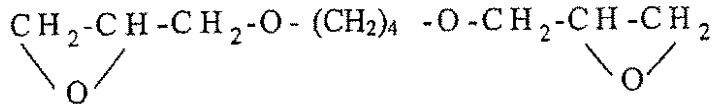
mPa・s、特に好ましくは0.2~100,000mPa・sである。

本発明のエマルジョンの場合には、相Aは、好ましくは複数の構成成分を含有可能である。個々の構成成分は、20で液体及び固体のどちらの物質であってもよく、個々の構成成分の混合物全体が上述の粘度を有する。好ましくは、必ずではないが、多構成成分相Aは、真溶液、すなわち、さらに相界面が生じない均一相である。

【0018】

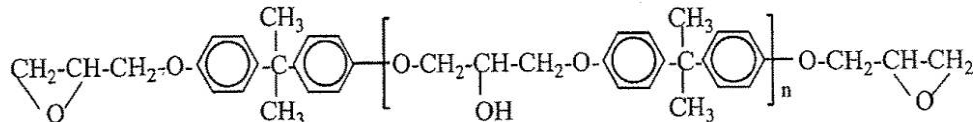
本発明のエマルジョンの相Aにより形成されてもよい、又はその中に存在してもよい実質的に水不溶性成分としては、任意でスチレン、ポリエーテル、ポリエポキシド等の反応性希釈剤に溶解された、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミン、カルボン酸、及びこれらの誘導体、メルカプタン、チオエーテル、ポリスチレン、ポリプロピレン、又はポリエチレン等のポリオレフィン等のオリゴマー又はポリマー化合物、例えば、フタル酸と1,2-プロパンジオールとのポリ凝縮物、又はフタル酸と1,2-プロパンジオールとマレイン酸とのポリ凝縮物等の飽和又は不飽和ポリエステル、あるいは、

【化1】



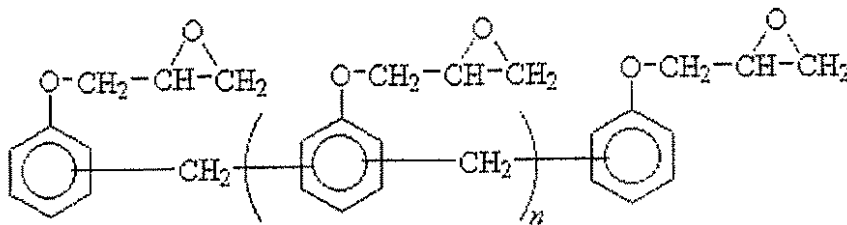
等のアルキレンビスグリシジルエーテル、

【化2】



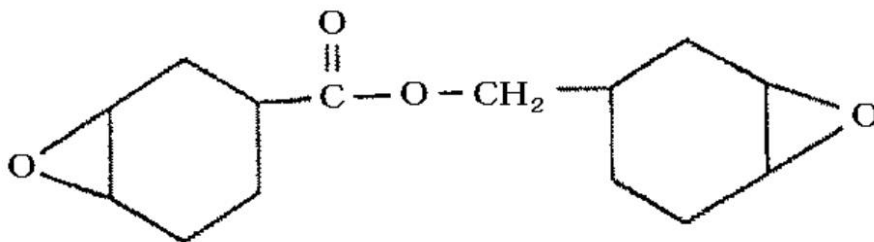
等のビスフェノールA系ジグリシジルエーテル（ここで、nは好ましくは0~10、特に好ましくは0~5である）、

【化3】



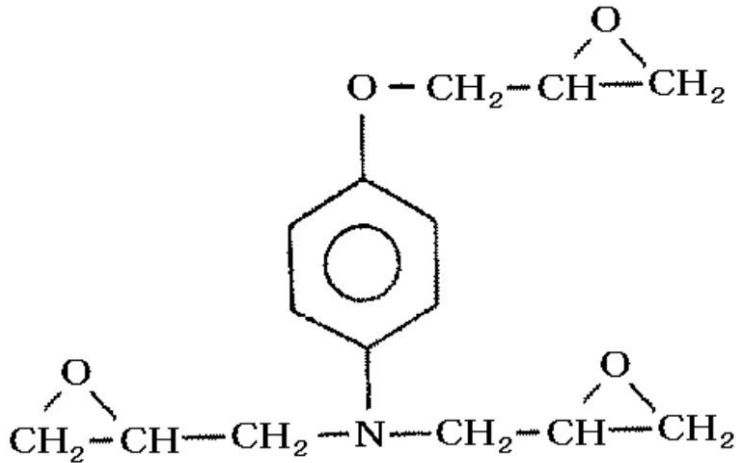
等のエポキシノボラック樹脂、

【化4】



等の二官能性エポキシ化合物、

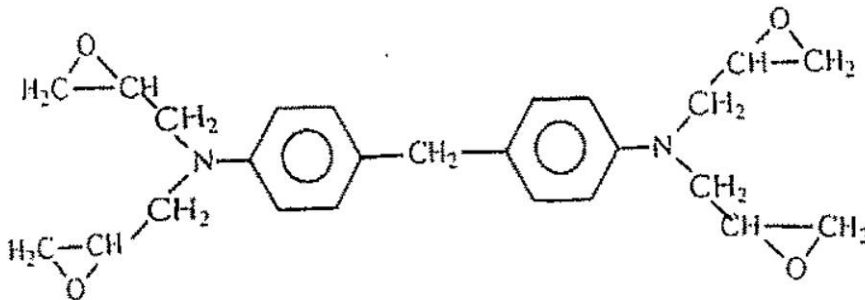
## 【化5】



10

等の三官能性エポキシ化合物、

## 【化6】



20

等の四官能性エポキシ化合物等の、これらのモノマー又はオリゴマー前駆体、ポリウレタン、あるいは例えば、ポリエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール等のそのモノマー又はオリゴマー前駆体、ヘキサンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、又はヒドロキシルアミン又はマロン酸エステル誘導体等のブロッキング保護基を備えるイソシアネート等の多官能イソシアネート、合成又は天然医薬品又は化粧品活性物質等の複合有機化合物、染料、有機（ポリ）シラン、有機（ポリ）シロキサン、有機（ポリ）シラザン、及び有機（ポリ）シルカルバン（silcarbanes）等の有機ケイ素化合物等の有機要素化合物、又は遷移金属化合物が例示される。相Aは、顔料、フィラー、又はレオロジー添加剤等の油湿潤性粒子を任意で含有してもよい。

30

## 【0019】

本発明のエマルションは、さらに水相（相B）を含有する。加えて、水相Bは、好ましくは、酸、塩基、塩、アルコール、カルボン酸、及びこれらの誘導体等の水溶性有機化合物、アミン又は他の有機化合物、ポリオール又はポリアミン又はポリアミドアミン等のポリマー又はオリゴマー化合物、合成又は天然の医薬品又は化粧品活性物質等の複合水溶性有機化合物、染料、水溶性有機ケイ素化合物等の有機要素化合物、あるいは水溶性遷移金属化合物等の更なる構成成分を含有してもよい。相Bは、顔料、フィラー、又はレオロジー添加剤等の水溶性粒子を任意で含有してもよい。

40

## 【0020】

本発明のエマルションは、適切な焼成シリカの焼結凝集体を含有し、この焼結凝集体は油水界面に配列している。本発明にて使用される焼結凝集体は、部分的に水和性（すなわち完全に水和性でもなく、完全に非水和性でもない）の焼結凝集体である。

50

## 【0021】

本発明にて使用される焼結凝集体は、室温及び環境大気圧（すなわち900～1100 hPa）において固体の焼結凝集体である。

本発明にて使用される焼結凝集体は、好ましくはpH7.33、電解質バックグラウンド0.11mol、及び温度37、環境大気圧（すなわち900～1100 hPa）での水への溶解性が、0.1g/L未満、特に好ましくは0.05g/L未満である。

## 【0022】

本発明にて使用される焼結凝集体は、いずれの場合にも、好ましくは動的光散乱により測定して、1nm超過、好ましくは1～5000nm、好ましくは10～1000nm、特に好ましくは100～600nm、非常に特に好ましくは200nm～500nm、特に210nm～450nmから選択される平均流体力学相当直径 $D_h$ を有する。

10

## 【0023】

これは、油水界面の粒子層の形成に関連する焼結凝集体の衝突半径 $R_c$ が、0.8nm超過、好ましくは0.8～4000nm、好ましくは8～850nm、特に好ましくは80～500nm、非常に特に好ましくは170nm～375nmであることを意味する。衝突半径は、凝集体の構成要素をちょうど包含する最小球の半径であり、衝突半径 $R_c$ は、 $R \cdot de Rooij, A. A. Potanin, D. van den Ende, J. Mellem, J. Chem. Phys. 1993, 99, 9213$ に記載された方程式 $R_c = [R_h^2 / 0.76 + 2.63 \cdot R_h^2 / d_f]^{0.5}$ （ここで、流体力学相当半径 $R_h$ は、流体力学相当直径を2で割って得られ、凝集体のフラクタル次元 $d_f$ は1.8である）で得られる。

20

## 【0024】

さらに、本発明にて使用される焼結凝集体は、好ましくは準弾性光散乱による粒子径決定で得られる流体力学相当直径が、比表面積 $100m^2/g$ の場合（より小さい又はより大きい表面積の場合には、因子は対応して直線状に減少又は増加する）、少なくとも因子2、好ましくは因子5～50、特に好ましくは因子7～25、非常に特に好ましくは因子7.5～16.5であり、式 $a = 6 / A_{BET} \cdot d$ （ここで、 $A_{BET}$ はDIN66131に従う窒素吸収により測定されたBET比表面積、 $d$ は一次粒子の密度である）により、計算上に得られる一次粒子の直径よりも大きいことを特徴とする。

30

## 【0025】

本発明にて使用される焼結凝集体のモル質量は、好ましくはいずれの場合も静的光散乱により測定して、好ましくは10,000g/mol超過、特に好ましくは50,000～50,000,000g/mol、とりわけ100,000～10,000,000g/molである。

## 【0026】

本発明にて使用される焼結凝集体のBET比表面積は、好ましくは30～500 $m^2/g$ 、特に好ましくは80～300 $m^2/g$ である。BET表面積は、既知の方法で測定されるが、好ましくはドイツ工業基準DIN66131及びDIN66132による。

本発明にて使用される焼結凝集体の炭素含有量は、好ましくは50重量%未満である。

本発明にて使用される焼結凝集体のモース硬度は、好ましくは1超過、特に好ましくは4超過である。

40

## 【0027】

温度25及び環境大気圧（すなわち900～1100 hPa）における、焼結凝集体の表面エネルギーは、好ましくは30～72.5 $mJ/m^2$ である。

温度25及び環境大気圧（すなわち900～1100 hPa）における、本発明にて使用されるシリカ焼結凝集体の表面エネルギーの分散画分 $-s-D$ は、30～80 $mJ/m^2$ 、好ましくは35～70 $mJ/m^2$ 、特に好ましくは40～70 $mJ/m^2$ である。表面エネルギー $-s-D$ の分散画分は、例えば、「逆ガスクロマトグラフィー」-「ポリマー及び他の材料の特性」、391ACSシンポジウムシリーズ、DRLloyd, ThC Ward, HPSchreiber, 18章, 第248-261頁

50

、ACS、ワシントンDC、1989、ISBN0-8412-1610-Xに従う。

【0028】

本発明のエマルジョンで使用され、部分的に水湿潤性であるシリカを調製できる好ましい出発シリカは、四塩化ケイ素等のハロゲン化ケイ素化合物、メチルトリクロロシラン等のメチルクロロシラン等のハロゲン化有機ケイ素化合物、トリ塩化水素シラン等の塩化水素シラン、メチルジ塩化水素シラン等の他のメチル塩化水素シラン、炭化水素との混合物としてのアルキルクロロシラン、又は上述の有機ケイ素化合物のあらゆる所望の噴霧可能な、好ましくは揮発性の混合物、及び水素・酸素炎又は一酸化炭素・酸素炎になることが可能な炭化水素等からの炎色反応等の既知のあらゆる所望の様態で調製可能である。シリカの調製は、例えば、精製段階において更に水を添加して又は添加せずに達成されるが、水を添加しないことが好ましい。

10

【0029】

本発明のエマルジョンの調製のためのシリカ焼結凝集体として、好ましくは、部分的に疎水化された、特に好ましくは部分的にシリル化された、シリカ焼結凝集体が使用される。

ここで、部分的シリル化とは、シリカ表面全体がシリル化されていないのでもなく、シリカ表面全体がシリル化されているのでもないことを意味する。

【0030】

シリル化剤ラジカルによるシリカ焼結凝集体の表面被覆率は、好ましくは粒子表面全体の5~95%、特に好ましくは10~90%、とりわけ15%~75%である。

20

シリル化剤による被覆率は、例えば、炭素含有量等による元素分析手段、又はシリカ焼結凝集体の反応性表面シラノール基の残量の測定により、決定され得る。

【0031】

部分的シリル化とは、さらに、シリカ表面上の非シリル化表面シラノール基の含有量が、出発シリカのシラノール基の5%~95%、特に好ましくは10~90%、とりわけ25~85%であることを意味する。

これは、好ましくは表面シラノール基(SiOH)の密度が、粒子表面1nm<sup>2</sup>当たり0.1~1.7個、好ましくは0.2~1.6個、特に好ましくは0.45~1.55個であることを意味する。

【0032】

シリル化に使用可能な比表面積200m<sup>2</sup>/gの出発シリカにとって、これは、シラノール基が0.03mmol/g~0.57mmol/g、好ましくは0.06~0.54mmol/g、特に好ましくは0.15~0.51mmol/gであることを意味し；より小さい又はより大きい表面積を有するシリカにとっては、これは、表面シラノール基が、直線的に比例してより多い又はより少ないことを意味する。

30

【0033】

本発明にて使用されるシリカの炭素含有量は、0.1~20重量%、好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

固体粒子の部分的疎水化又は部分的シリル化の方法は、既知である。

【0034】

出発シリカのBET比表面積は、25~500m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。出発シリカは、好ましくは直径200~1000nmの範囲の焼結凝集体(DIN53206による定義)を有し、焼結凝集体から成る凝集体(DIN53206による定義)を有するシリカは、外部せん断荷重(即ち、測定条件)に依存して、1~500µmの大きさである。

40

【0035】

出発シリカの表面のフラクタル次元は、好ましくは2.3以下であり、表面のフラクタル次元D<sub>s</sub>は、以下のように定義される：粉体のD<sub>s</sub>に対して、粒子表面Aは粒子半径Rに比例する。出発シリカの利用しやすい、すなわち化学反応しやすい表面シラノール基(SiOH)の密度は、好ましくは比表面積1nm<sup>2</sup>当たり1.5~2.5個、特に好まし

50

くは 1.6 ~ 2.0 個である。

【0036】

本発明にて使用されるシリカ焼結凝集体の調製のために、高温（1000 超過）で調製されたシリカが、出発シリカとして使用可能であり、焼成調製されたシリカが特に好ましい。新たに調製されバーナーから直接入手される、一時的に保存された、又は既に個装された疎水性シリカを使用することが可能である。

【0037】

重装かさ密度又はタップ密度が 60 g / L 未満である非圧縮シリカだけでなく、タップ密度が 60 g / L 超過である圧縮シリカも、出発シリカとして使用可能である。

異なるシリカの混合物、例えば異なる BET 表面積のシリカの混合物が、出発シリカとして使用できる。

10

【0038】

シリカのシリル化のために、例えば、

(i) 式

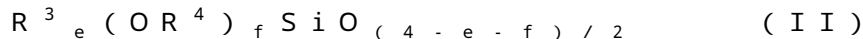


のオルガノシラン又はオルガノシラザン、及び / 又はこれらの部分的加水分解生成物、（ここで、 $R^1$  は同一でも異なってもよく、一価の、任意で置換され、任意でモノ又はポリ不飽和であり、任意で酸素原子で中断されてもよい 1 ~ 24 個の炭素原子を有する芳香族炭化水素ラジカルであり、 $d$  は 1、2 又は 3 であり、及び  $Y$  は同一でも異なってもよく、水素原子、更なるシリルラジカルが結合してもよい一価の  $Si-N$ -結合窒素ラジカル、 $-OR^2$ 、又は  $-OC(O)OR^2$  である（ここで、 $R^2$  は水素原子、又は一価の、任意で置換され、任意で酸素原子で中断されてもよいモノ又はポリ不飽和の炭化水素ラジカルである））；

20

又は、

(ii) 式



の単位を含む直鎖状、分岐鎖状、又は環状有機シロキサン、（ここで、 $R^3$  は同一でも異なってもよく、 $R^1$  について上述した意味を有し、 $R^4$  は同一でも異なってもよく、 $R^3$  について上述した意味を有し、 $e$  は 0、1、2 又は 3 であり、 $f$  は 0、1、2 又は 3、ただし  $e + f$  の合計は 3 である）；

30

あるいは、(i) 及び (ii) の混合物である有機ケイ素化合物が、好ましくは使用され得る。

【0039】

シリカのシリル化に使用されてもよい有機ケイ素化合物は、例えば、式 (I) のシラン又はシラザンの混合物であり、これらは一方でメチルクロロシランを含み、もう一方でアルコキシシラン及び任意でジシラザンを含むことが好ましい。

式 (I) における  $R^1$  としては、好ましくはメチル、オクチル、フェニル、及びビニルラジカル、特に好ましくはメチルラジカルが例示される。

$R^2$  としては、好ましくはメチル、エチル、プロピル、及びオクチルラジカル、特に好ましくはメチル及びエチルラジカルが例示される。

40

【0040】

式 (I) の有機シランとしては、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、オクチルメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルメチルジクロロシラン、及びオクタデシルトリクロロシラン等のアルキルクロロシラン；メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、及びトリメチルメトキシシラン等のメチルメトキシシラン；メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、及びトリメチルエトキシシラン等のメチルエトキシシラン；メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、及びトリメチルアセトキシシラン等のメチルアセトキシシラン；フェニルトリクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラ

50

ン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、及びフェニルジメチルエトキシシラン等のフェニルシラン；ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシジエトキシシラン、及びビニルジメチルエトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、及びビス(3,3-トリフルオロプロピル)テトラメチルジシラザン等のジシラザン；オクタメチルシクロテトラシラザン等のシクロシラザン；並びにトリメチルシラノール等のシラノールが例示される。

メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、及びトリメチルクロロシラン、あるいはヘキサメチルジシラザンが好ましい。

10

#### 【0041】

式(II)の有機シロキサンとしては、ジアルキルシリロキシ単位の平均数が3以上の直鎖状又は環状ジアルキルシロキサンが例示される。ジアルキルシロキサンは、好ましくはジメチルシロキサンである。トリメチルシリロキシ末端基、ジメチルヒドロキシシリロキシ末端基、ジメチルクロロシリロキシ末端基、メチルジクロロシリロキシ末端基、ジメチルメトキシシリロキシ末端基、メチルジメトキシシリロキシ末端基、ジメチルエトキシシリロキシ末端基、メチルジエトキシシリロキシ末端基、ジメチルアセトキシシリロキシ末端基、メチルジアセトキシシリロキシ末端基、及びジメチルヒドロキシシリロキシ末端基を有する直鎖状ポリジメチルシロキサンが特に好ましく、特にトリメチルシリロキシ末端基、又はジメチルヒドロキシシリロキシ末端基を有する直鎖状ポリジメチルシロキサンが好ましい。

20

#### 【0042】

前記ポリジメチルシロキサンは、25における粘度が2~100mPa・sであることが好ましい。

有機シロキサンの更なる例は、シリコーン樹脂であり、特にアルキル基としてメチル基を含有するもの、特に好ましくは $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含有するもの、あるいは $R^3SiO_{3/2}$ 単位及び任意で $R^3_2SiO_{2/2}$ 単位を含有するものである(ここで、 $R^3$ は上述の意味を有する)。

#### 【0043】

式(II)の単位を含む前記シリコーン樹脂は、25における粘度が500~5000mm<sup>2</sup>/sであることが好ましい。

30

25における粘度が1000mm<sup>2</sup>/s超過である好ましいシリコーン樹脂は、技術的に取り扱いやすい溶媒(好ましくはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；ジエチルエーテル等のエーテル；テトラヒドロフラン；ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン；シクロヘキサン又はn-オクタン等のアルカン；トルエン又はキシレン等の芳香族化合物)中に濃度1重量%超過で溶解したものであり、温度25及び環境大気圧における混合物の粘度は1000mm<sup>2</sup>/s未満である。

#### 【0044】

固体有機シロキサンの中で好ましいのは、技術的に取り扱いやすい溶媒(上で定義されたもの)中に濃度10重量%超過で溶解したものであり、温度25における混合物の粘度は1000mm<sup>2</sup>/s未満である。

40

好ましくは本発明にて使用されるシリカ焼結凝集体を調製するために行われる疎水化及びシリル化は、回分式反応(すなわちバッチ操作)、又は連続反応として実行されるが、連続反応であることが好ましい。

疎水化及びシリル化は、1段階、あるいは連続する2又は3段階で実現可能である。これは、装填(シリル化剤の物理吸着)が反応の初期に達成され、好ましくは精製段階が反応の後期に達成されることを意味する。(1)装填段階、(2)反応段階、(3)精製段階の連続する3段階が好ましい。

#### 【0045】

50

装填温度は、好ましくは - 3 0 ~ 3 5 0 、好ましくは 2 0 ~ 1 2 0 である。  
反応温度は、好ましくは 0 ~ 4 0 0 、特に好ましくは 2 0 ~ 3 3 0 である。  
反応時間は、好ましくは 1 分間 ~ 2 4 時間、好ましくは 3 0 分間 ~ 4 時間である。  
反応圧力は、好ましくは大気圧近辺 ( すなわち 9 0 0 ~ 1 1 0 0 h P a ) である。  
精製温度は、好ましくは 8 0 ~ 4 0 0 の範囲である。

**【 0 0 4 6 】**

シリカとシリル化剤との有効な移動及び完全な混合が、( 1 ) 装填段階、( 2 ) 反応段階、及び( 3 ) 精製段階中に必要である。これは、好ましくは機械的流動化又はガス媒介流動化により達成される。ガス媒介流動化は、二次反応、分解反応、酸化プロセス、並びに引火及び爆発現象を引き起こさない全ての不活性ガスにより、達成され得る。ここで、  
10  
表面的ガス速度は 0 . 0 5 ~ 5 c m / s 、特に好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 c m / s である。  
機械的流動化は、パドルスターラー、アンカースターラー、及び他の適した攪拌部材により、達成され得る。

**【 0 0 4 7 】**

特に好ましい実施形態では、酸素含有量の低い大気を維持するために十分なガスの量のみ ( 好ましくは 5 容量 % 未満 ) が供給され、その後、流動化が純粹に機械的に達成される。

**【 0 0 4 8 】**

反応は、好ましくはシリル化シリカの酸化を引き起こさない大気中、すなわち好ましくは酸素含有量が 1 0 容量 % 未満、特に好ましくは 2 . 5 容量 % 未満にて実行され、酸素含有量が 1 容量 % 未満であるとき、最良の結果が得られる。  
20

**【 0 0 4 9 】**

シリカへのシリル化剤の効果的な導入が起こる。適用温度において、シリル化剤が液状化合物であるならば、好ましくは、効果的な噴霧技術が使用される。圧力 ( 5 ~ 2 0 b a r ) における単一ノズルでの噴霧、圧力 ( ガス及び液体、2 ~ 2 0 b a r ) における2つのノズルでの噴霧、アトマイザーを用いた非常に微細な分配等である。

**【 0 0 5 0 】**

シリル化剤は、好ましくは非常に微細に分離されたエアロゾルとして添加されることが好ましい。前記エアロゾルは、沈降速度が 0 . 1 ~ 2 0 c m / s であり、ドロップ径が空力相当直径で 5 ~ 2 5  $\mu$  m であることが好ましい。  
30

**【 0 0 5 1 】**

プロトン性溶媒として、液状又は揮発性アルコールあるいは水等を添加してもよい。一般的なアルコールは、イソプロパノール、エタノール及びメタノールである。上述のプロトン性溶媒の混合物を添加することも可能である。プロトン性溶媒を添加しないことが好ましい。

また、酸性又は塩基性触媒を添加してもよい。これらの触媒は、アンモニア等のルイス塩基又はブレンステッド塩基としての塩基性の特徴を有してもよく、あるいは塩化水素等のルイス酸又はブレンステッド酸としての酸性の特徴を有してもよい。触媒が使用されるならば、微量、すなわち 1 0 0 0 p p m 未満が好ましい。

触媒を添加しないことが特に好ましい。  
40

**【 0 0 5 2 】**

精製段階は、移動を特徴とし、ゆっくりとした移動及びわずかな混合が好ましい。

さらに精製段階は、表面ガス速度 0 . 0 0 1 ~ 1 0 c m / s に相当する上昇したガスの導入を特徴とする。

さらに、精製段階は、機械的攪拌部材による混合を含んでもよい。攪拌部材は、好ましくは、完全な渦ではなく、混合及び流動化が起こるように、調整及び移動される。

**【 0 0 5 3 】**

シリル化段階では、例えば、プレスロール、ボールミル、エッジミル、スクリュウ圧縮機、及びブリケッタ等の機械的圧密方法が、使用され得る。

さらに、ピンディスクミル又は粉碎系統の器具等のシリカの凝集を解くプロセス、及び  
50

／又は例えばプレスロール、又は適した真空方法により含有空気又はガスを吸い出す圧密、又はプレスロール、ボールミル、エッジミル、スクリー圧縮機、及びブリケッタ等の他の方法等のシリカの機械的圧密方法が、シリル化段階前、シリル化段階中、又はシリル化段階後において使用可能である。

【0054】

また、本発明のシリカ焼結凝集体の調製は、本発明のエマルジョンの調製中においても、達成され得る。

本発明のエマルジョンは、エマルジョン全体を100重量部として、好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは1～15重量部、とりわけ2～10重量部のシリカ焼結凝集体を含有する。

10

【0055】

本発明のエマルジョンにおいては、油相の体積分率  $\phi_o$  は、 $\phi_o = \text{油相の体積} / (\text{油相の体積} + \text{水相の体積})$  で定義され、0.1～0.9、好ましくは0.2～0.8、特に好ましくは0.3～0.7、とりわけ0.4～0.6であり得る。

本発明のエマルジョンにおいては、水相の体積分率  $\phi_w$  は、 $\phi_w = \text{水相の体積} / (\text{油相の体積} + \text{水相の体積})$  で定義され、0.1～0.9、好ましくは0.2～0.8、特に好ましくは0.3～0.7、とりわけ0.4～0.6であり得る。

【0056】

特に、本発明のエマルジョンは、例えば、セル測定技術によるレーザー回折装置でのレーザー回折により測定された分散相の平均粒子径（すなわち平均ドロップ直径）が、0.5  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.7  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.7  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ 、非常に特に好ましくは0.7  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

20

【0057】

特に、本発明の焼結凝集体安定化エマルジョンは、低粘度であることを特徴とする。ここで、低粘度とは、本発明のエマルジョンの相対粘度  $r_r$  が1～10<sup>6</sup>、好ましくは1～5・10<sup>5</sup>、特に好ましくは10<sup>5</sup>未満であることを意味する。相対粘度は、測定間隔105  $\mu\text{m}$ 及びせん断速度  $D = 10 \text{ s}^{-1}$  を有するコーン・アンド・プレートシステムを用いて25にて測定されたエマルジョンの粘度  $\eta$  を、25にて測定された純粋均一相  $\eta_0$  の粘度で割った商  $r_{rel} = \eta / \eta_0$  として定義される。

【0058】

さらに、本発明の焼結凝集体安定化エマルジョンは、エマルジョンの相対粘度  $r_{rel}$  が、式  $r_{rel} = (1 - \phi / 0.74)^{-([\eta] \cdot 0.74)}$  に従うことを特徴とする。ここで、 $\phi$  は分散相の相体積であり、 $[\eta]$  は本発明のエマルジョンでは2.5～100、好ましくは2.5～50、非常に特に好ましくは2.5～10の範囲の形状因子である。

30

【0059】

特に、本発明の粒子安定化エマルジョンは、分散相の分離に対して実質的に安定、すなわち分散相のクリーミング又は沈殿に対して実質的に安定であることにより、識別される。ここで、分離に対して実質的に安定とは、分散物中の相の減損体積が、全体積の10%未満、好ましくは全体積の5%未満、特に好ましくは全体積の1%未満であることを意味する。

40

エマルジョン安定性は、以下に記載する安定性分析器により試験された。

【0060】

さらに、本発明は、スキャナーランプに垂直に測定セルを保持するためのサンプルホルダーを有する平面スキャナーと、測定セルに平行にスキャナーの光を屈折する傾斜鏡と、及び受信した光を評価するための評価装置と、を有する安定性分析器に関する。

【0061】

外径12.5 mm及び高さ50 mmを有する円形ガラスセルは、平面スキャナー（例えば、Hewlett-PackardからのHPScanJet3300C）上に一列に配置される。セルは、滑らないように耐熱性サンプルホルダー（図1）により固定される。

50

図 1 参照：サンプルホルダー

【 0 0 6 2 】

サンプルは、スキャナーの長手方向側に平行である、即ちスキャナーランプに垂直である平面スキャナー上に配列される（図 2 参照）。

図 2 参照：安定性分析器の設計

【 0 0 6 3 】

各サンプルホルダーは、最大 1 2 サンプルを含有し、一測定工程当たり、全部で 2 4 サンプルを同時に調べることができる。画像生成は、スキャナーランプの光が、傾斜鏡により測定セルに平行に屈折することにより、なされるであろう。同時に、エマルションは、セルの底に光を通過させる（図 2 の太い矢印）。その後、エマルションにより発出された散乱光は（図 2 の破線の矢印）、鏡により屈折されて平面スキャナーのセンサーに戻る。光路は、調整ねじにより調整可能である（明確化のため図示せず）。スキャナーを汚染から保護するため、及びサンプルをスキャナーランプ由来の熱から保護するために、厚さ 2 mm のプレキシガラススクリーンがスキャナーウィンドウ上に存在する。

10

【 0 0 6 4 】

受信した光は、スキャナーによりデジタル化され、好ましくは、2 5 6 グレー段階を有するビットマップファイルの形式でコンピューターに保存される。セルの底からの高さ  $h$  におけるグレー段階、すなわち散乱光強度を確定するために、一列の 6 0 ピクセルの光強度が、式

$$I_{av}(h) = \left( \sum_{i=1}^{60} I_i \right) / 60$$

20

により平均される。 $I_{av}(h)$  は、セルの底からの高さ  $h$  におけるグレー段階に相当する。6 0 0 dpi を有する平面スキャナーの場合には、例えば図 2 に見られるようなそれぞれ 9 8 0 列の 6 0 ピクセルを含む全散乱光強度分布が得られる。

2 4 サンプルセルの測定及び評価工程は 2 分未満、すなわち 1 セル当たり 5 秒未満かかる。

【 0 0 6 5 】

評価は、セルの底からの高さの関数として、測定された散乱光強度をプロットすることにより行われる。エマルションの安定性を評価するために、確定された距離での測定が行われる。 $I(z, t) = I(z, t) - I(z, 0)$  のプロット（ここで、 $I(z, t)$  は高さ  $z$ 、時間  $t$  における散乱光強度であり、 $I(z, 0)$  は高さ  $z$ 、時間 0 における散乱光強度である）は、散乱光強度の時間変化を与える。正の変化は、散乱粒子の濃度の上昇を意味するので、エマルションの分離を示唆する。同じように、ある体積要素において時間関数としての散乱光強度の低下は、この要素における散乱可能な粒子の減少である。

30

図 3 及び 4 は、不安定なエマルションの例として、これを図示する。

【 0 0 6 6 】

さらなる主題は、第一段階において、エマルション内の均一相を形成する液体へのシリカの高濃度微細分散物が調製され；第二段階において、分散相の全量と、第一段階で調整されたエマルション内の均一相を形成する液体へのシリカの高濃度微細分散物とを含む高粘度プレエマルションが調製され；第三段階において、焼結凝集したシリカの全所要量が存在するような体積の分散物に、残余均一相をゆっくり計り入れるというエマルションの調製方法である。

40

【 0 0 6 7 】

高粘度状態（後で「堅い相」と称される）での乳化工程が、本発明のエマルションの上述の特性を達成するために重要であることがわかった。

【 0 0 6 8 】

具体的には、本発明のエマルションの調製方法は、以下の各段階を含む。

- 本発明のエマルション中の均一相を形成する液体への適切なシリカの高濃度微細分散

50

物を調製する。

- 本発明のエマルション中の均一相を形成する液体への適切なシリカの高濃度微細分散物から成る高粘度のプレエマルションを調製する。焼結凝集したシリカの全所要量と、分散相の全量とが存在する体積を使用する。

- せん断しながら、残余均一相をゆっくり計り入れる。

【0069】

本発明のエマルション中の均一相を形成する液体への適切なシリカの高濃度微細分散物は、原則として、高速スターラー、高速溶解機、ローター・スターラーシステム、超音波分散機、あるいはボールミル又はビーズミル等の高せん断作用を有する攪拌部材による混和等の、シリカ分散物の調製のための既知の方法に従って調製され得る。

10

【0070】

分散体中のシリカ焼結凝集体の濃度は、1～80重量%、好ましくは10～60重量%、特に好ましくは10～40重量%、とりわけ12～30重量%である。

【0071】

高粘度のプレエマルションは、原則として、エマルションの調製のための既知の方法に従って調製され得るが、下に記載する方法が、本発明のエマルションを得るのに特に適していることが見出された。

【0072】

方法1：

- 初めに、上述の高濃度のシリカ分散物を、所要のシリカ焼結凝集体の全量を含むような初期導入体積で導入する。

20

- 例えば、高速スターラー、高速溶解機又はローター・ステーターシステムにより、連続的均一化を有する分散相の全容量をゆっくり計り入れる。

- その後、例えば、高速スターラー、高速溶解機、又はローター・ステーターシステムにより、任意で連続的均一化を有する純粋な均一相の所望の残余体積を、ゆっくり計り入れる。

【0073】

方法2：

- 初めに、分散相の全容量を導入する。

- 例えば、高速スターラー、高速溶解機又はローター・ステーターシステムにより、連続的均一化を有する上述の高濃度シリカ分散相をゆっくり計り入れる。シリカ焼結凝集体の全所用量を含むような体積を計り入れる。

30

- その後、例えば、高速スターラー、高速溶解機、又はローター・ステーターシステムにより、任意で連続的均一化を有する純粋な均一相の所望の残余体積を、ゆっくり計り入れる。

【0074】

記載された方法は、連続式でもバッチ式でも実行可能であるが、連続式が好ましい。

乳化工程中の液相の温度は、0～80、好ましくは10～50、特に好ましくは20～40である。

乳化工程は、大気圧(すなわち900～1100hPa)、高圧、又は真空中で実行可能であるが、大気圧での方法が好ましい。

40

【0075】

本発明のエマルションは、既にこれまでにエマルションが使用されている全ての目的のために使用できる。これらは、例えば、有機(ポリ)シラン、有機(ポリ)シロキサン、有機(ポリ)シラザン、及び有機(ポリ)シルカルバン(silcarbanes)等の有機ケイ素化合物；シリル末端ポリイソブチレン(例えば、カネカ社(日本)からEpi<sup>®</sup>onとして入手可能)等のポリオレフィン；任意でスチレン等の反応性希釈剤に溶解された、例えば、フタル酸と1,2-プロパンジオールとのポリ凝縮物、又はフタル酸と1,2-プロパンジオールとマレイン酸とのポリ凝縮物等の飽和又は不飽和ポリエステル；ポリウレタン、ヒドロキシル含有ポリエステル、ヒドロキシル含有ポリエーテル、メチルジメト

50

キシリルプロピル終端ポリプロピレングリコール（例えば、「MSポリマー」としてカネカ社（日本）から入手可能）、ヒドロキシル含有ポリアクリレート等のポリオール；反応性ポリオールと過剰のポリイソシアネートとから調製された、脂肪族及び芳香族ポリイソシアネート、イソシアネート終端ポリウレタンプレポリマー、及びこれらのシリル終端誘導体（例えば、DESMOSEAL<sup>(R)</sup>の名称でBayer AG（ドイツ）から入手可能）等のポリイソシアネート；例えば、ポリエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール等のポリウレタン又はこれらの前駆体、ヘキサンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、あるいはヒドロキシアミン又はマロン酸エステル誘導体等のプロッキング保護基を備えたイソシアネート等の多官能性イソシアネート；ビスフェノールA系エポキシド等の（ポリ）エポキシ化合物、ビスフェノールA系グリシジルエーテル等のグリシジロキシ機能を含有するモノマー、オリゴマー及びポリマー化合物、エポキシノボラック原料及び樹脂、エポキシ化樹脂、エポキシアクリル酸、直鎖状アルキレンビスグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシド、及び3、4-エポキシシクロヘキシル3，4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート等の脂環式グリシジルエーテル、及びp-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル及びメチレンジアミンのトリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシド；ヘキサメチレンジアミン等の環状及び直鎖状アミン、4，4'-メチレンビス（2，6-ジエチルアニリン）等の芳香族アミン、ビス（2-アミノアルキル）ポリアルキレンオキシド、ビス（2-アミノプロピル）ポリプロピレングリコール、及びジェフアミン等の（ポリ）アミン、（ポリ）アミドアミン、（ポリ）メルカプタン、（ポリ）カルボン酸、（ポリ）カルボン酸無水物；グリシジルアクリレート、アルキルアクリレート及びこれらのエステル等のアクリル酸及びこれらのエステル、メタクリレート及びこれらのエステル、チオプラスト（例えば、チオコール<sup>(R)</sup>（Thiokol）として東レ・チオコール社から入手可能）等の多硫化形成ポリマー及び多硫化物を含有する水系コーティング剤、接着剤、及び封止剤である。

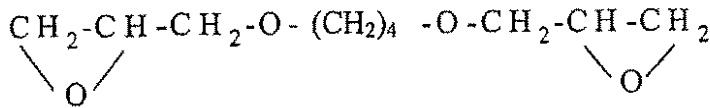
10

20

【0076】

エポキシ化合物としては、

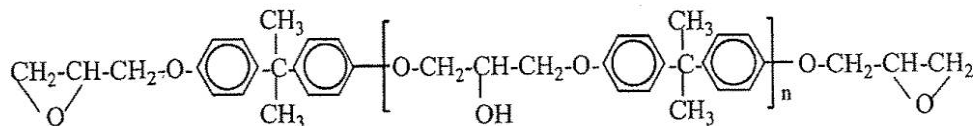
【化7】



30

等のアルキレンビスグリシジルエーテル、

【化8】

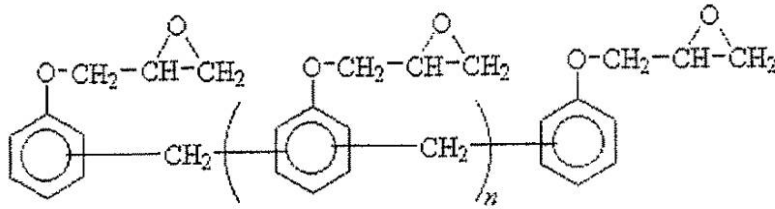


40

等のビスフェノールA系ジグリシジルエーテル（nは好ましくは0～10、特に好ましくは0～5である）が例示される。

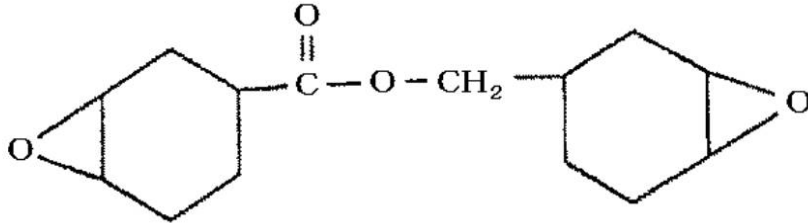
エポキシノボラック樹脂としては、式

【化 9】



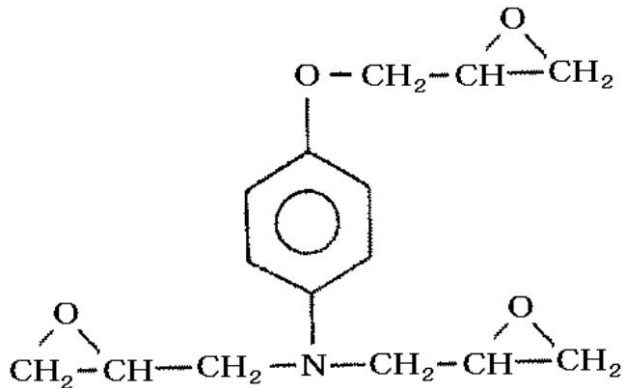
のもの、

【化 10】



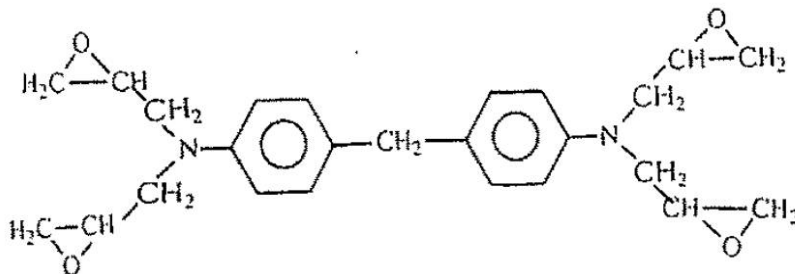
等の二官能性エポキシ化合物、

【化 11】



等の三官能性エポキシ化合物、

【化 12】



等の四官能性エポキシ化合物が例示される。

【0077】

さらに、本発明のエマルションは、化粧品及び医薬品用途、洗浄剤及びクレンジング剤、又は固体物質及び液体物質の界面特性を変化するための用途（例えば、撥水剤、接着促進剤、離型剤、紙加工剤、又は泡制御剤）に使用可能である。さらに、本発明のエマルションは、例えば制御遊離系としてW/O/W又はO/W/O多重エマルションの調製のために、又は反応性物質の分離のために使用可能である。

【0078】

10

20

30

40

50

本発明のエマルションは、分離に対して実質的に安定、すなわち分散相のクリーミング又は沈降に対して実質的に安定であるという利点を有する。

さらに本発明のエマルションは、低せん断粘度を有し、塗布しやすいという利点を有する。

【実施例】

【0079】

実施例1：

固体粒子の調製

DIN66131及びDIN66132に従うBET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を有する焼成シリカ $100\text{ g}$ （ワッカー・ケミー社（ドイツ、ミュンヘン）から、ワッカーHDK<sup>(R)</sup>N20の名称で入手可能）を直径 $12.5\text{ cm}$ の攪拌ブレードにて $1000\text{ rpm}$ で攪拌しながら流動化させ、窒素ガスで15分間処理後、窒素流をオフにする。その後、温度約 $25^\circ\text{C}$ 、周囲圧力約 $1013\text{ hPa}$ において、ジメチルジクロロシラン $2\text{ g}$ を2つのノズルにてエアゾルとして流動化シリカ中に噴霧する。さらに30分間攪拌後、処理されたシリカを $1000\text{ L/h}$ の穏やかな窒素流の下で、容量 $100\text{ L}$ のオープン中で $300^\circ\text{C}$ にて2時間加熱する。

下記の特性を有する白色粉体シリカが得られた。

シリカは完全な水湿潤性ではない。これは、Ultraturaxを用いて、シリカ $16\text{ 重量}\%$ のみが水中に取り込まれ、1日間安定な流動性を有する物質を生じることから明らかである。完全に水湿潤性である出発シリカ（HDK<sup>(R)</sup>N20）は、同一条件及び同一粘度において、 $24\text{ 重量}\%$ が水中に取り込まれる。

【0080】

シリカのさらなる特性を表1にまとめる。

【表1】

特性	実施例1のシリカB1
BET表面積	$184\text{ m}^2/\text{g}$
非シリル化シリカシラノール基の残量	$80\%$
炭素含有量 $\%C$	$0.5\text{ 重量}\%$
メタノール数	0
方法1	$84^\circ$
水及び空気に対する接触角 $\theta$	
方法2	$80^\circ$
水及び空気に対する接触角 $\theta$	
表面エネルギー $\gamma$	$69\text{ mJ}/\text{m}^2$
表面エネルギーの分散画分 $\gamma-s-D$	$65\text{ mJ}/\text{m}^2$

【0081】

- BET比表面積は、DIN66131及びDIN66132に従って測定される。  
 - 非シリル化シリカシラノール基の残量は、上述のように調製されたシリカのシリカシラノール基の量を、未処理出発シリカ（ワッカーHDK<sup>(R)</sup>N20）のシリカシラノール基の量で割ることにより得られる。シリカシラノール基の量は、酸塩基滴定（G.W.Sears, Anal. Chem. 28(12), (1950), 1981に類似）により決定される。

方法：水/メタノール =  $50:50$ 中に懸濁するシリカの酸塩基滴定；等電点のpH範囲以上及びシリカの溶解のpH範囲以下の範囲での滴定； $100\% \text{ SiOH}$ （シリカ表面シラノール基）を有する未処理シリカ： $\text{SiOH-phil} = 1.8 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ ；

シリル化シリカ：SiOH-silyl；非シリル化シリカシラノール基の残量；%SiOH=SiOH-silyl/SiOH-phil・100%。

【0082】

- 炭素含有量% Cは、炭素の元素分析により決定される。O<sub>2</sub>流中1000以上でのサンプルの燃焼、得られたCO<sub>2</sub>のIRを使用した同定及び定量化；LECO244装置。

- メタノール数は、以下のように測定される：水メタノール混合物への湿潤性（水中のメタノールの容量%）=メタノール数（MN）：等体積のシリカと等体積の水メタノール混合物とを振とうする；メタノール0%からスタートする；湿潤しない場合、シリカは浮く；メタノール含有量が5容量%よりも高い混合物を使用すべきである；湿潤すると、シリカは沈む：水中のメタノール（%）の割合から、メタノール数（MN）が得られる。

10

【0083】

- 方法1の水に対する接触角は、以下のように測定される。シリカのペレットを従来方法にて注意深く調製し、水に対する接触角を決定することにより、粒子の接触角が得られる。この場合、空気中の二回蒸留水（bidistilled water）を含む付着水滴をデジタル像により評価する。

【0084】

- 接触角は、気層（g）中の液体（l）及び固体（s）の表面張力及び表面エネルギーの比を以下のように規定する：

cos = ( (sl) - (sg) ) / (lg)

20

[J]=[N・m]なので、固体の表面エネルギー（mJ/m<sup>2</sup>）は、液体の表面張力（mN/m）と次元的に同一である。

【0085】

- 方法2の水に対する接触角は、確定した堆積、この場合、0.25以上の開放気泡率及び孔半径rを有するわずかに圧密されたシリカのペレットについて、既知の表面張力を有する既知の及び規定された液体の吸引に基づいて、ルーカス-ウォッシュバーン方程式を使用した吸引方法により測定される。吸引速度dh/dt及び吸引された液体カラムの高さhは、時間tの関数としての粒子堆積により、液体の質量吸引mから計算され、吸引された液体の粘度及び吸引された液体の表面張力から、既知の粒子半径rの場合、余弦値（cos（））が計算でき、それゆえ、ルーカス-ウォッシュバーンの方程式（Washburn, E.W., Phys. Rev. 17, 273 (1921)及びR.Lucas, Kolloids. 23, 15 (1918)）により粒子表面に対する液体の接触角が計算できる。J.Schoelkopfら、J.Colloid.Int.f. Sci. 227, 119-131 (2000)参照。

30

【0086】

公知の表面張力を有する液体として、0：100、5：95、10：90、15：85、20：80、25：75、30：70、35：65、40：60、45：55、50：50、55：45、60：40、65：35、70：30、75：25、80：20、85：15、90：10、95：5、100：0の混合比（メタノールの体積：水の体積）のメタノール水混合物を使用する。

40

【0087】

dh/dt = r · cos（） / (4 · )

及び、

h<sup>2</sup> = r · t · cos（） / (2 · )

t = A · m<sup>2</sup> : ウォッシュバーン方程式

( t : 時間、 m : 吸引された液体の質量 )

A = η / {C · ρ<sup>2</sup> · γ · cos θ}

( : 液体の粘度、 : 液体の密度、 : 液体の表面張力、 : 液体 - 粉体の接触角、 C

50

：粉体及びサンプル管の幾何学的特性のみに依存するファクター)

【0088】

測定方法を図5に図示する。

- 粒子の表面エネルギーは、図6に見られるように、各液体の接触角に対する吸収方法により上記で決定されたように、規定の液体に対するシリカの各接触角のプロットするZismanプロットにより、臨界面エネルギー  $\gamma_{crit}$  として決定できる。

【0089】

- しかしながら、物質密度  $d_{MD} > 1 \text{ g/mL}$  の一次粒子から成り、かさ密度  $d_{SD} < 1 \text{ g/mL}$  の凝集体を形成する焼成シリカ等の粒子に関しては、様々な表面張力の液体への振とう方法が使用可能である。湿潤しない時、粒子凝集体は浮く。湿潤する時、凝集体中の空気は置換され、粒子凝集体は沈む。

様々な液体及び様々な表面張力を使用することにより、粒子凝集体が沈む時点の液体の表面張力が正確に決定できる。これにより、粒子の表面エネルギーの指標としての臨界面エネルギー  $\gamma_{crit}$  が得られる。

【0090】

また、この方法は、水の表面張力 ( $72.5 \text{ mN/m}$ ) をメタノール、エタノール、又はイソプロパノールの添加により低下することで、単純化できる。

一般には、初めに水を入れ、水面上に一定量の粒子凝集体を置き(浮遊している)、攪拌しながら滴定によりアルコールを加える。粒子凝集体が沈む時点の水とアルコールとの比を記録し、この水とアルコールとの比においての表面張力が、標準方法(リング脱離法、ウィルヘルミー法)を使用した別個の試験にて、正確に決定される。

【0091】

より効果的には、ここで行われるように、水とメタノールの規定の混合物を調製し、これらの混合物の表面張力を決定する。別個の試験として、これらの水メタノール混合物を規定量(例えば、体積比1:1)の粒子凝集体の層で被い、規定の条件下にて振とうする(例えば、手又はタンブルミキサーを用いた約1分間の穏やかな振とう)。

【0092】

粒子凝集体がちょうど沈まない水メタノール混合物、及び粒子凝集体がちょうど沈むメタノール含有量がより高い水メタノール混合物が決定される。表1に見られるように、後者のメタノール水混合物の表面張力により、粒子の表面エネルギーの指標としての臨界面エネルギー  $\gamma_{crit}$  が得られる。

【0093】

- 表面エネルギーの分散画分  $\gamma_{s-D}$  は、「逆ガスクロマトグラフィー」-「ポリマー及び他の物質の特徴」、391 ACS シンポジウムシリーズ、D R Lloyd、T h C Ward、H P Schreiber、18章、第248-261頁、ACS、ワシントンDC 1989、ISBN 0-8412-1610-Xに従って、プローブとしてアルカンを使用した逆ガスクロマトグラフィーにより決定される。

上述の部分的疎水化シリカ16gを、500mLのステンレス鋼ビーカー内で、歯状円盤を有する溶解機により、脱塩水84gに予め分散させる。得られた高粘度であるが流動性を有する物質を、流速10mL/分、振幅力300ワットにて超音波セルを通す。得られた分散物の分析データを表2にまとめる。

【0094】

10

20

30

40

【表 2】

特性	実施例 1 の水性分散物
固体含有量	16.1%
pH	5.3
平均直径	302 nm
焼結凝集体	
粘度	240 mPa s

10

## 【0095】

- 分散物の固体含有量は以下の方法で決定される：磁性皿内で水性分散物 10 g と同量のエタノールとを混合し、150 の N<sub>2</sub> 流乾燥炉にて、恒量まで蒸発させる。乾燥残渣の質量 m<sub>s</sub> から、固体含有量 / % = m<sub>s</sub> · 100 / 10 g によって固体含有量が得られる。

## 【0096】

- pH は、pH 連結電極により測定される。  
 - 焼結凝集体の平均直径は、光相関スペクトロスコピーによる以下の方法により測定される。適量の出発分散物を脱塩水中で磁気攪拌機にて攪拌することにより、シリカ含有量が 1 重量%、0.75 重量%、0.5 重量%、及び 0.25 重量% である 4 つの分散物を調製する。サンプルは、PCS 装置 コールター N4 プラス (コールターより) を用いて、検出角 30.1°、62.6°、及び 90° にて測定される。焼結凝集体の平均直径は、シリカ含有量 0 重量% で得られる角度依存測定値を外挿し、その後、3 つの測定角度において平均することにより得られる。  
 - 分散物の粘度は、コーン - アンド - プレートセンサーシステム (測定間隔 105 μm) を有するレオメーター MCR 600 (ハッケより) を使用して、25、せん断速度 D = 10 s<sup>-1</sup> にて決定される。

20

## 【0097】

初めに、固体含有量 16 重量% の上述のシリカ分散物 78 g を、500 mL のステンレス鋼ビーカー中に導入する。Ultraturrax を用いて 10,000 rpm で攪拌し、水で冷却しながら、粘度 100 mPa s のポリジメチルシロキサン 150 g (ワッカー・ケミー社 (ドイツ、ミュンヘン) から「AK100」の名称で入手可能) を 15 分間でゆっくり計り入れる。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、同様に 10,000 rpm で攪拌しながら、脱塩水 86 g を 15 分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色 O/W エマルジョンが生じた。この分析データを表 3 にまとめる。

30

## 【0098】

実施例 2 :

初めに、実施例 1 のシリカ分散体 78 g を 500 mL のステンレス鋼ビーカーに入れる。Ultraturrax を用いて 10,000 rpm で攪拌し、水で冷却しながら、ノナン酸メチル 150 g を 15 分間でゆっくり計り入れる。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、同様に 10,000 rpm で攪拌しながら、脱塩水 86 g を 15 分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色 O/W エマルジョンが生じた。この分析データを表 3 にまとめる。

40

## 【0099】

実施例 3 :

初めに、粘度 1000 mPa s を有する OH 終端ポリジメチルシロキサン (「OH1000」の名称でワッカー・ケミー社 (ドイツ、ミュンヘン) から入手可能) 150 g を 500 mL のステンレス鋼ビーカーに入れる。Ultraturrax を用いて 10,000 rpm で攪拌し、水で冷却しながら、脱塩水 86 g を 15 分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色 O/W エマルジョンが生じた。この分析データを表 3 にまとめる。

50

0 rpmで攪拌し、水で冷却しながら、実施例1のシリカ分散体78gを15分間でゆっくり計り入れる。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、同様に10,000 rpmで攪拌しながら、脱塩水86gを15分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色O/Wエマルジョンが生じた。この分析データを表3にまとめる。

【0100】

実施例4：

初めに、実施例1のシリカ分散体78gを500mLのステンレス鋼ビーカーに入れる。Ultraturraxを用いて10,000 rpmで攪拌し、水で冷却しながら、125gのエポキシ樹脂Epikote 828を25gのキシレンに入れた溶液150gを15分間でゆっくり計り入れる。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、同様に10,000 rpmで攪拌しながら、脱塩水86gを15分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色O/Wエマルジョンが生じた。この分析データを表3にまとめる。

【0101】

実施例5：

疎水化度50%、炭素含有量1.1%の部分的疎水性シリカ(「ワッカーHDK H20」の名称でワッカー・ケミー社(ドイツ、ミュンヘン)から入手可能)5gを500mLのステンレス鋼ビーカー中のイソドデカン85gに歯状円盤を有する溶解機にて攪拌添加し、10,000 rpmにて10分間で分散が達成された。Ultraturraxを用いて10,000 rpmで攪拌し、水で冷却しながら、脱塩水120gを15分間で高粘度分散物にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、イソドデカン95gを得られた安定な物質に10,000 rpmで攪拌しながら15分間でゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色W/Oエマルジョンが生じた。この分析データを表3にまとめる。

【0102】

実施例6

初めに、固体含有量16重量%の実施例1のシリカ分散体94gを500mLのステンレス鋼ビーカーに入れる。Ultraturraxを用いて10,000 rpmで攪拌し、水で冷却しながら、粘度100mPasを有するポリジメチルシロキサン(「AK100」の名称でワッカー・ケミー社(ドイツ、ミュンヘン)から入手可能)180gを15分間でゆっくり計り入れる。混合物の温度は、60 を超えてはならない。その後、同様に10,000 rpmで攪拌しながら、脱塩水41gを15分間で高粘度安定物質にゆっくり添加する。混合物の温度は、60 を超えてはならない。低粘度白色O/Wエマルジョンが生じた。この分析データを表3にまとめる。

【0103】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
種類	O/W	O/W	O/W	O/W	W/O	O/W
$\eta_{rel}$	148	127	320	273	150	27
$[\eta]$	6	5.8	6.9	6.7	8.7	5.7
$d_{50}/\mu m$	7.67	4.76	10.9	3.82	3.5	6.42
$\Phi_w/\Phi_o$	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60	40/60
$V_{sep}/\%$	< 1	< 1	< 1	< 1	約5	約8

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】図1は、サンプルホルダーを示した図である。

【図2】図2は、安定性分析器の設計を示した図である。

【図3】図3は、不安定なエマルションに関して、高さ  $z$  に対する  $I(z, t)$  のプロットである。

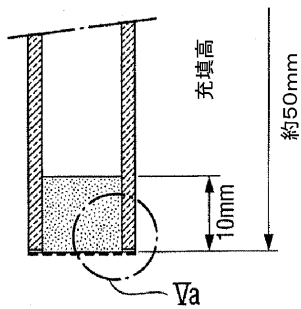
【図4】図4は、不安定なエマルションに関して、高さ  $z$  に対する  $I(z, t) - I(z, 0)$  のプロットである。

【図5a】図5aは、接触角の測定方法を示した図である。

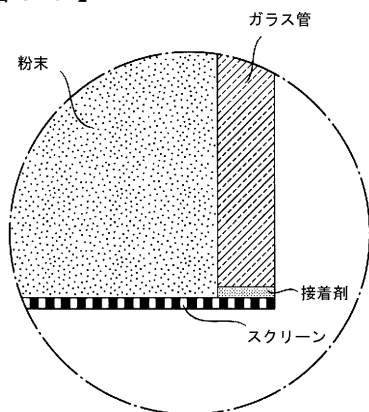
【図5b】図5bは、図5aの拡大図である。

【図6】図6は、 $L$  に対する  $c_L \cos$  のプロットである。

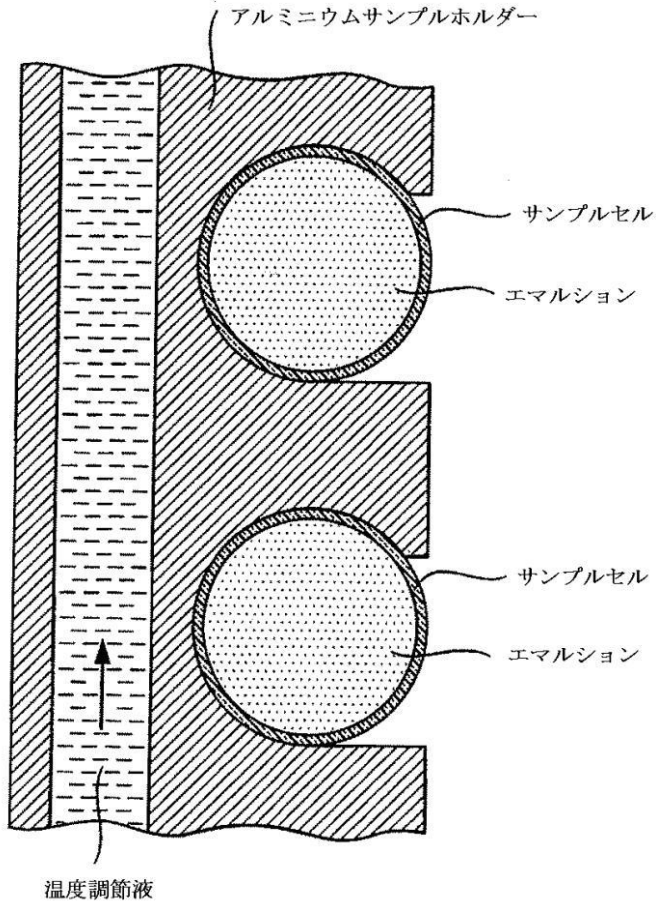
【図5a】



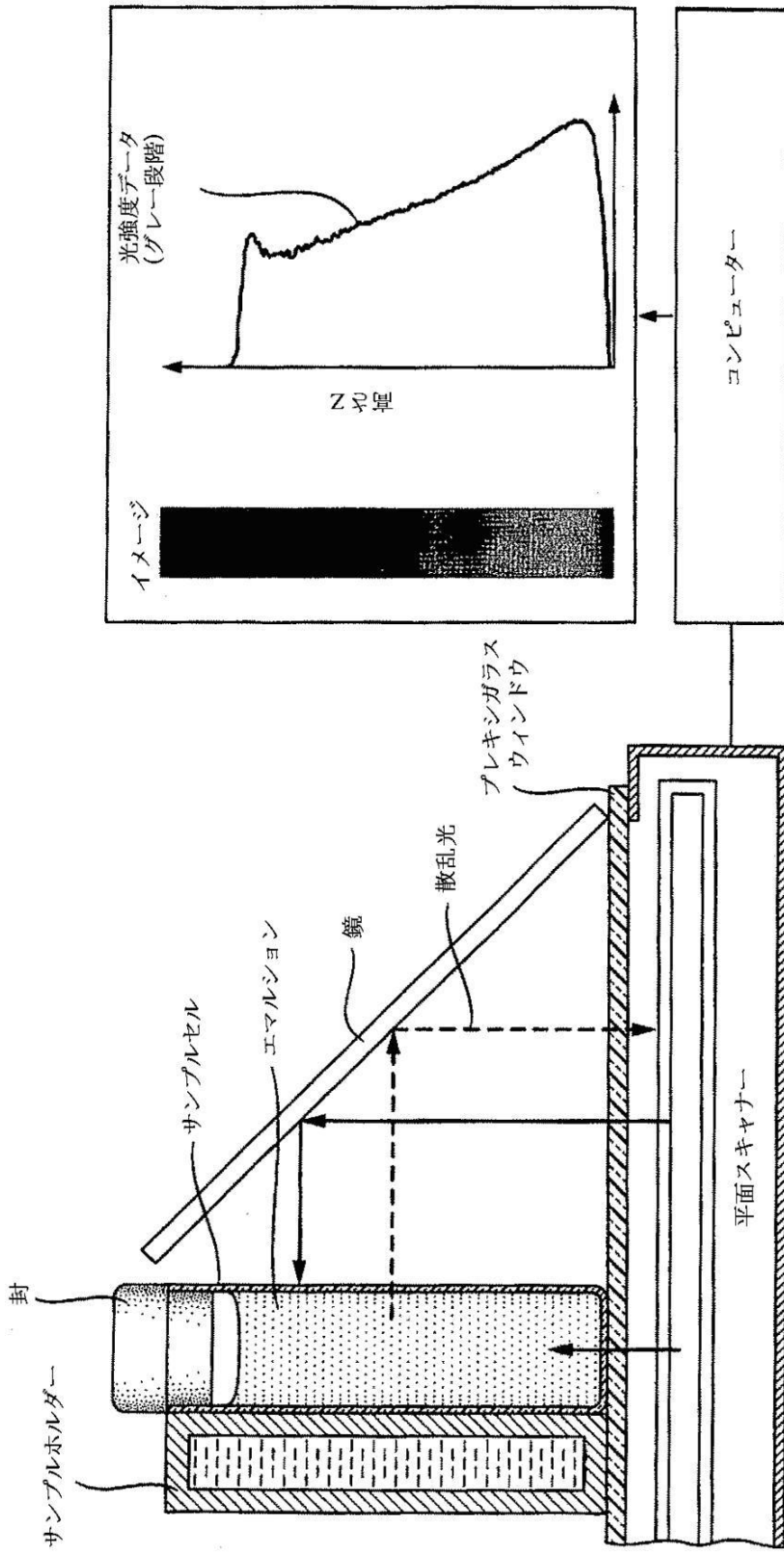
【図5b】



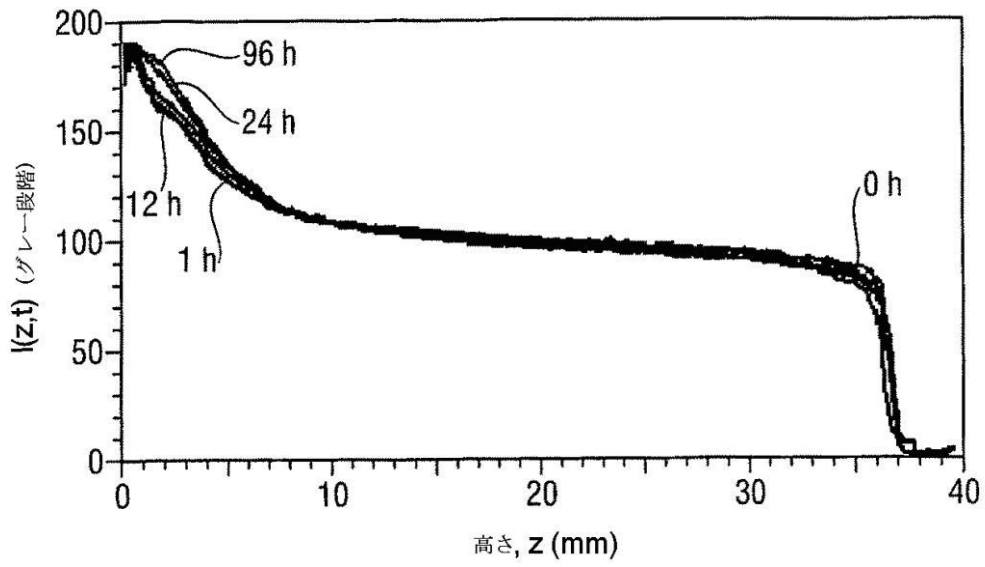
【図1】



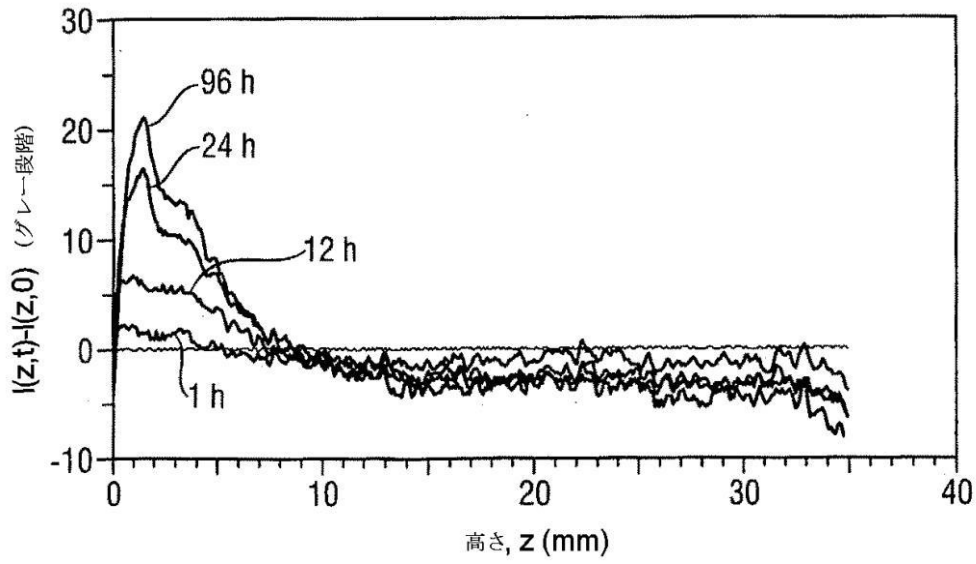
【図2】



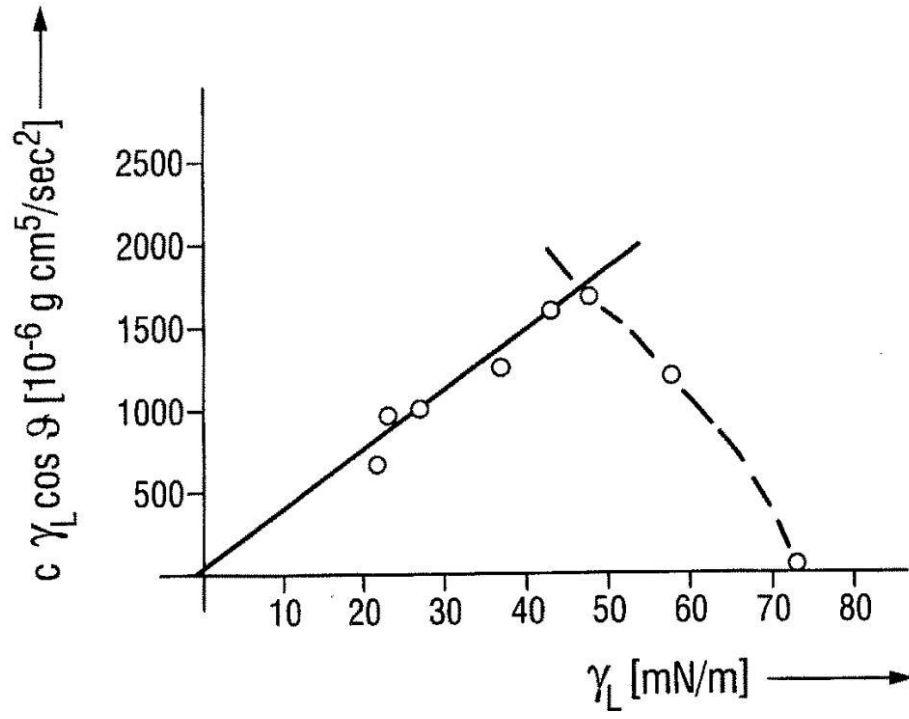
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 8 K 9/06	(2006.01)	C 0 8 K 9/06	
A 6 1 K 8/25	(2006.01)	A 6 1 K 8/25	
A 6 1 K 8/06	(2006.01)	A 6 1 K 8/06	
A 6 1 Q 19/10	(2006.01)	A 6 1 Q 19/10	
C 0 9 K 3/10	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	G
G 0 1 N 15/00	(2006.01)	G 0 1 N 15/00	A

(72)発明者 ヘルベルト・パールテール  
ドイツ連邦共和国 8 4 5 4 7 エマーティング レッシングシュトラッセ 1 3

(72)発明者 バナード・ポール・ピンクス  
イギリス国 HU 1 7 8 X X ヨークシャー ウォーキングトン ザ ウエストウッド ジョー  
ジ レーン 2 2

(72)発明者 トミー・エス・ホロゾフ  
イギリス国 HU 1 7 0 A Z ヨークシャー ベヴァリー チェリー ツリー レーン 3 9

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開2003-311144(JP,A)  
特開平08-169808(JP,A)  
特表2006-515308(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 13、  
A61K 8、A61Q  
C08K、C08L、C09D、C09J  
C09K 3  
G01N 15