(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3626860号
(P3626860)
(45)発行日　平成17年3月9日(2005.3.9)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
A01N 25/30	A01N 25/30	
B01F 17/16	B01F 17/16	
C08L 79/00	C08L 79/00	Z
C09B 67/20	C09B 67/20	
C09D 5/02	C09D 5/02	

請求項の数 15　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-320826
(22)出願日　平成10年11月11日(1998.11.11)
(65)公開番号　特開平11-263994
(43)公開日　平成11年9月28日(1999.9.28)
審査請求日　平成12年12月25日(2000.12.25)
(31)優先権主張番号　968222
(32)優先日　平成9年11月12日(1997.11.12)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　591035368
エア　プロダクツ　アンド　ケミカルズ　インコーポレイテッド
ＡＩＲ　ＰＲＯＤＵＣＴＳ　ＡＮＤ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国　ペンシルヴェニア　アレンタウン　ハミルトン　ブールヴァード　７２０１
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉
(74)代理人　100080355
弁理士　西村　公佑

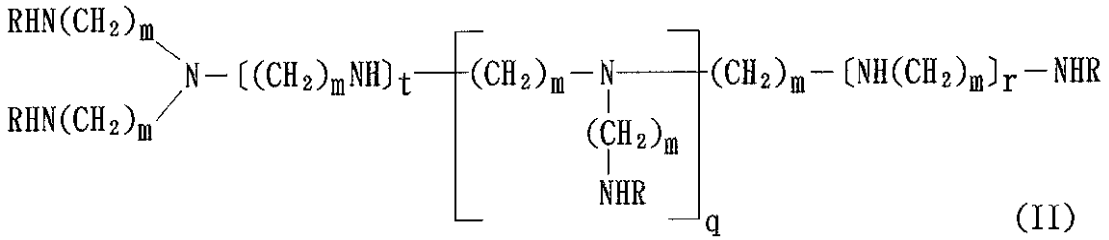
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルキル化高級ポリアミンによる表面張力の低下

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機化合物と、組成物の動的表面張力を低下させるのに有効な量の界面活性剤とを含有する水ベース組成物を表面に施用する方法において、界面活性剤として構造式Ｉ
【化１】

$$RHN-[(CH_2)_nNH]_p-(CH_2)_nNHR \qquad (I)$$

（式中、基Ｒは独立して水素またはC_5～C_8アルキル基であるが少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｎは２～６であり、そしてｐは２～８である）または構造式II
【化２】



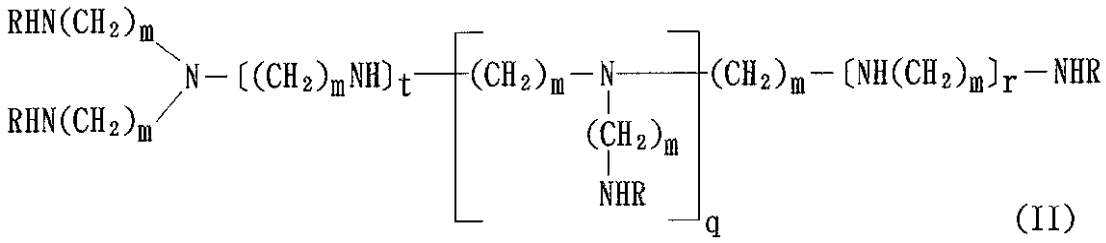
（式中、基Ｒは独立して水素またはC_5～C_8アルキル基であるが少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｍは２～６であり、ｔは０～３であり、ｑは０～３であり、またｒは０～５

である）
を有する、少なくとも１種のアルキル化ポリアミンを使用することからなる、前記方法。
【請求項２】
アルキル化ポリアミンの水溶液が、２３℃の水中濃度≦５重量％において、４５ダイン／ｃｍ以下の動的表面張力および最大－気泡－圧力法により１気泡／秒を示す、請求項１記載の方法。
【請求項３】
アルキル化ポリアミンが構造Ｉによって表され、そしてＲがC_5～C_8アルキル基であり、ｎが２または３であり、そしてｐが２～５である請求項２記載の方法。
【請求項４】
ｐが２または３である請求項３記載の方法。
【請求項５】
アルキル化ポリアミンが構造式ＩＩによって表され、そしてＲがC_5～C_8アルキル基であり、ｍが２または３であり、ｔが０または１であり、ｑが０～２でありそしてｒが０～３である請求項２記載の方法。
【請求項６】
アルキル化ポリアミンがトリエチレンテトラミンとメチルイソブチルケトンとの還元アルキル化生成物である請求項１記載の方法。
【請求項７】
アルキル化ポリアミンが線状および分枝状のテトラエチレンペンタミンおよびペンタエチレンヘキサミンの混合物とメチルイソブチルケトンとの還元アルキル化生成物である請求項１記載の方法。
【請求項８】
アルキル化ポリアミンが線状および分枝状のテトラエチレンペンタミンおよびペンタエチレンヘキサミンの混合物とメチルイソアミルケトンとの還元アルキル化生成物である請求項１記載の方法。
【請求項９】
アルキル化ポリアミンが線状および分枝状のトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびペンタエチレンヘキサミンの混合物とメチルイソアミルケトンとの還元アルキル化生成物である請求項１記載の方法。
【請求項１０】
アルキル化ポリアミンが線状および分枝状のトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンおよびヘプタエチレンオクタミンの混合物とメチルイソブチルケトンとの還元アルキル化生成物である請求項１記載の方法。
【請求項１１】
２０気泡／秒で測定が行われる請求項２記載の方法。
【請求項１２】
有機化合物および、構造式Ｉ
【化３】

$$RHN-[(CH_2)_nNH]_p-(CH_2)_nNHR \qquad (I)$$

（式中、基Ｒは独立して水素またはC_5～C_8アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｎは２～６であり、またｐは２～８である）
または構造式ＩＩ

【化４】



(II)

（式中、基Ｒは独立して水素または$Ｃ_{5}$～$Ｃ_{8}$アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｍは２～６であり、ｔは０～３であり、ｑは０～３であり、そしてｒは０～５である）
を有する組成物の動的表面張力を低下させるのに有効な量のアルキル化ポリアミンを含有する水性組成物。
【請求項１３】
０～５０重量％の顔料分散剤、粉砕樹脂またはそれらの混合物、
０～８０重量％の着色顔料、エクステンダー顔料、耐食性顔料、他の種類の顔料またはこれらの混合物、
５～９９．９重量％の含水性、水分散性または水溶性の樹脂またはそれらの混合物、
０～３０重量％の滑り添加剤、殺微生物剤、処理助剤、消泡剤またはそれらの混合物、
０～５０重量％の融着性のまたは他の溶媒、
０．０１～１０重量％の界面活性剤、湿潤剤、流動化および平坦化剤またはこれらの混合物、および
０．０１～５重量％のアルキル化ポリアミン
からなる成分を３０～８０重量％有する有機コーティング組成物である請求項１２記載の組成物。
【請求項１４】
１～５０重量％の顔料、
０～５０重量％の顔料分散剤、粉砕樹脂またはこれらの混合物、
０～５０重量％の樹脂溶液ベヒクル中の粘土ベース、
５～９９重量％の含水性、水分散性もしくは水溶性樹脂またはそれらの混合物、
０～３０重量％の融着性溶媒、
０．０１～１０重量％の処理助剤、消泡剤、溶解化剤またはそれらの混合物、
０．０１～１０重量％の界面活性剤、湿潤剤またはそれらの混合物；および
０．０１～５重量％のアルキル化ポリアミン
からなる成分を２０～６０重量％有するインキ組成物である請求項１２記載の組成物。
【請求項１５】
１～５０重量％の農薬、植物生長調節剤またはそれらの混合物、
０～５重量％の染料、
０～２０重量％の増粘剤、安定化剤、共界面活性剤、ゲル化防止剤、消泡剤またはそれらの混合物、
０～２５重量％の凍結防止剤、
０～５０重量％の融着性のまたは他の溶媒、
０．０１～１０重量％の界面活性剤、および
０．１～５０重量％のアルキル化ポリアミン
からなる成分を０．１～８０重量％含有する農業用組成物である請求項１２記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】
本発明は水ベース系の表面張力を低下させるためのアルキル化ポリアミンの使用に関する

。
【０００２】
【発明の背景】
水の表面張力を低下させる能力は、表面張力が低下すると実際の処方物の基材の湿潤性が増加するので、含水塗料、インキ、接着剤、および農業用処方物における重要性が高い。水ベース系での表面張力の低下は、界面活性剤を添加することによって一般に達せられる。界面活性剤の添加から得られる性能上の特性には、より優れた表面被覆性、より少ない欠陥、およびより均一な分布が含まれる。系が静止している時は、平衡表面張力の性能が重要である。しかしながら動的条件下での表面張力を低下させる能力は、高い表面形成速度を用いる応用において重要性が大きい。このような応用にはコーティングまたは農業用処方物の噴霧、あるいは高速グラビアまたはインクジェット印刷が含まれる。動的表面張力は、表面張力を低下しそして上記の高速使用の条件下で湿潤性を与える、界面活性剤の能力の指標となる基本的な量である。
【０００３】
アルキルフェノールまたはアルコールエトキシレート、およびエチレンオキサイド（ＥＯ）プロピレンオキサイド（ＰＯ）コポリマーのような慣用の非イオン界面活性剤は優れた平衡表面張力の性能を有するが、動的表面張力の低下が不充分であることが一般的特徴である。これに対して、ナトリウムジアルキルスルホスクシネートのようなある種の陰イオン界面活性剤は良好な動的結果を与えることができるが、極めて発泡性であり、また仕上がったコートに水感受性を付与する。
本発明の目的は良好な平衡表面張力特性および動的表面張力特性を付与しまた低発泡性であり、従ってコーティング、インキ、接着剤、および農業用処方物の各産業で広く受け入れられるであろう一群の界面活性剤を提供することである。
コーティング、インキおよび農業用処方物のような用途における平衡表面張力および動的表面張力を低下させることの重要性は技術の上から十分に理解されている。
【０００４】
低い動的表面張力は含水塗料の適用での重要性が大きい。文献〔Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｏａｔｉｎｇｓ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，（１９９２年9月）、Ｓｃｈｗａｒｔｚ，Ｊ．著の「Ｔｈｅ Ｉｍｐｏｒｔａｎｃｅ ｏｆ Ｌｏｗ Ｄｙｎａｍｉｃ Ｓｕｒｆａｃｅ Ｔｅｎｓｉｏｎ ｉｎ Ｗａｔｅｒｂｏｒｎｅ Ｃｏａｔｉｎｇｓ」〕では、含水塗料の表面張力特性に関して、またこのような塗料の動的表面張力に関して論議が行われている。アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含めていくつかの界面活性剤について平衡表面張力および動的表面張力が評価された。含水塗料で優れたフィルムの形成を達成するのに重要な要因は動的表面張力が低いことであると指摘されている。動的コーティングの適用法では、収縮、クレーター、および気泡のような欠陥を防止するために、動的表面張力の低い界面活性剤を必要とする。
【０００５】
農業用製品の効率的適用もまた処方物の動的表面張力の特性に著るしく依存する。文献〔Ｐｅｓｔｉｃ．Ｓｃｉ．（１９９１年）、３３号の４１１～４２０頁、Ｗｉｒｔｈ，Ｗ．；Ｓｔｏｒｐ，Ｓ．；Ｊａｃｏｂｓｅｎ，Ｗ．著、「Ｍｅｃｈａｎｉｓｍｓ Ｃｏｎｔｒｏｌｌｉｎｇ Ｌｅａｆ Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ ｏｆ Ａｇｒｉｃｕｌｔｕｒａｌ Ｓｐｒａｙ Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ」〕では、農業用処方物の動的表面張力と葉の表面上にこの処方物が保持される能力との関係が研究された。これらの研究者は保持量と動的表面張力との間に良好な相関があり、動的表面張力の低い処方物の保持はより有効であることを認めている。文献「Ｕｓｉｎｇ Ｓｕｒｆａｃｔａｎｔｓ ｔｏ Ｆｏｒｍｕｌａｔｅ ＶＯＣ Ｃｏｍｐｌｉａｎｔ Ｗａｔｅｒｂａｓｅｄ Ｉｎｋｓ」〔Ｍｅｄｉｎａ．Ｓ．Ｗ．；Ｓｕｔｏｖｉｃｈ Ｍ．Ｎ．著、Ａｍ．Ｉｎｋ Ｍａｋｅｒ（１９９４年）、７２（２）、３２～３８頁〕で論じられているように、動的表面張力が低いことは高速印刷でもやはり重要である。この文献では、平衡表面張力（ＥＳＴ）は静止するインキ系に対してのみ適していると述べられている。しかし

ながらＥＳＴの値は、インキが使用される動的高速度印刷環境下での性能の良好な指標ではない。動的表面張力はより適切な特性である。動的な測定値は、高速印刷中に濡れを与えるように、新たにつくり出されるインキ／基材の界面に界面活性剤が移行する能力の指標である。

【０００６】

ＵＳ　５，０９８，４７８は、水、顔料、非イオン界面活性剤およびこのための可溶化剤からなる水性インキ組成物を開示している。出版用のグラビア印刷のためのインキ組成物の動的表面張力は、印刷適性の問題を確実に避けるためには約２５～４０ダイン／ｃｍの水準にまで低下させなければならない。

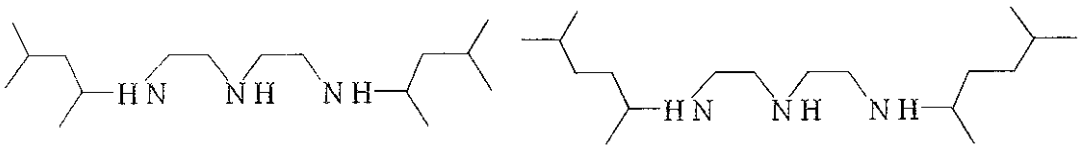
ＵＳ　５，５６２，７６２は水、溶解した染料および、ポリエトキシレート置換基を２個有する第３級アミンの水性ジェットインキを開示しており、また低い動的表面張力がインキジェット印刷で重要であると述べている。

アルキル化ポリアミンに関する文献は多くあるが、このような物質が系をほとんど発泡させないで水溶液の動的表面張力を低下させることは認識されていなかった。このような特性の組み合わせは、水性塗料、インキ、接着剤および農業用処方物に極めて有効なものである。以下の特許および公刊物はアルキル化ポリエチレンアミンおよびその応用に関するものである。

【０００７】

ＵＳ　４，１２６，６４０およびＵＳ　４，１９５，１５２はＮ－（C_5～C_8）アルキルポリアミン、例えばジエチレントリアミンのＭＩＢＫおよびＭＩＡＫ還元アルキレート：

【化５】

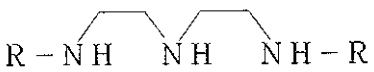


を開示している。これらの物質はそれらの粘度が極めて低いので、ハイソリッドエポキシコーティング中で硬化剤として有用であることが注目される。他に示唆される用途はポット用組成物、積層物および接着剤である。

【０００８】

Ｙ．ＭｕｒａｔａおよびＭ．Ｊ．ＵｅｄａによるＡｎｔｉｂａｃｔ．Ａｎｔｉｆｕｎｇ．Ａｇｅｎｔｓ（１９８９年）、１７（８），３７１～３７５は式

【化６】



（式中、Ｒは線状のC_8～C_{10}アルキル基である）

を有するＮ，Ｎ″－ジアルキルジエチレントリアミンのトリハイドロクロライドは歯垢バクテリアに対する抗菌特性を有することを示したと開示している。この研究によると、試験管内での殺菌活性はＮ－置換アルキル鎖の長さとともに増大することが示された。これらの研究者はこの現象が、各々の化合物が陽イオン界面活性剤として作用することを意味すると示唆している。これらの物質は動的表面張力を低下するのに有効であるという示唆はない。さらに遊離塩基は平衡表面張力または動的表面張力のいずれかを低下するのに何らかの効果があるという示唆もない。

【０００９】

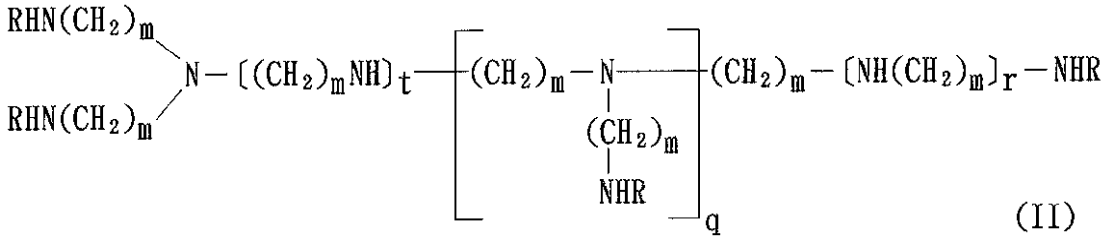
【発明の概要】

本発明は構造式Ｉ

【化７】

$$RHN-[(CH_2)_nNH]_p-(CH_2)_nNHR \qquad (I)$$

（式中、基Ｒは独立して水素またはＣ$_5$～Ｃ$_8$アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｎは２～６であり、そしてｐは２～８である）
および構造式ＩＩ
【化８】



(II)

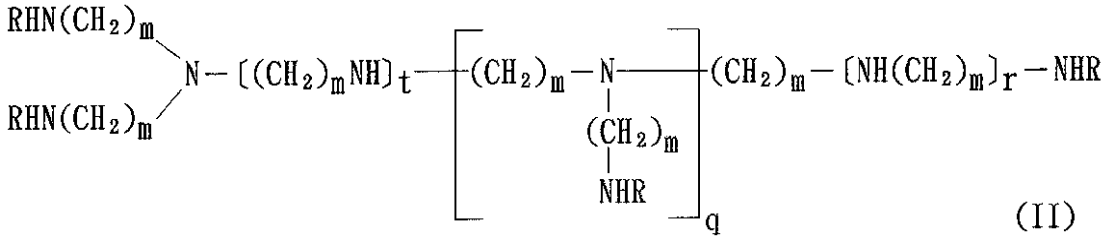
（式中、基Ｒは独立して水素またはＣ$_5$～Ｃ$_8$アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｍは２～６であり、ｔは０～３であり、ｑは０～３であり、そしてｒは０～５である）
を有する少なくとも１種のアルキル化ポリアミン化合物の有効量を含有させることによって平衡表面張力および動的表面張力を低下させた。有機化合物を含有する水ベース組成物、特に有機コーティング、インキおよび農業用組成物を提供する。
【００１０】
水ベース組成物の動的表面張力を低下させるための上記の構造式を有するアルキル化ポリアミン化合物の有効量を含有する、水ベース有機化合物含有組成物を表面に施して、特にこの表面を水ベース組成物で部分的または完全にコートする方法もまた提供される。
【００１１】
水ベース有機コーティング、インキおよび農業用組成物中にこれらのアルキル化ポリアミンを使用することに伴ういくつかの顕著な利点があるが、これには、
・　汚染された表面および低エネルギーの表面を含めての基材表面を良好に湿潤しつつ種々の基材に施すことのできる含水塗料、インキおよび農業用組成物を処方できること、
・　オレンジピールおよび流動／平坦化欠陥のようなコーティングまたは印刷での欠陥を減少させうること、
・　揮発性有機物含量が低く、従ってこれらの界面活性剤を環境上有利にする含水塗料およびインキを生成できること、
・　高速施用が可能なコーティングおよびインキ組成物を処方できること、
・　強塩基性、高温の環境下で動的表面張力特性を保持する組成物を処方できること
が含まれる。
【００１２】
これらの物質は、その優れた界面活性剤特性および低い発泡特性のため、動的表面張力および平衡表面張力の低下および低発泡が重要である多くの施用に応用できるであろう。このような応用には、繊維の染色、繊維の精練およびキヤー精練のような種々の湿潤処理織物操作が含まれ、この場合、低発泡特性が特に有利であろう。これらの物質には石けん、水性香料、シャンプーおよび様々な洗浄剤中での応用もあり、この場合これらの物質の表面張力を低下しつつ同時に実質的に発泡しない能力は著しく望ましいであろう。
【００１３】
【発明の詳述】
本発明は、下記の式Ｉ
【化９】

$$RHN-[(CH_2)_nNH]_p-(CH_2)_nNHR \qquad (I)$$

（式中、基Ｒは独立して水素または$Ｃ_5$～$Ｃ_8$アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｎは２～６であり、そしてｐは２～８であり、好ましくは、Ｒは$Ｃ_5$～$Ｃ_8$アルキル基であり、ｎは２または３であり、そしてｐは２～５、特に好ましくは２または３である）および式ＩＩ

【００１４】

【化１０】



(II)

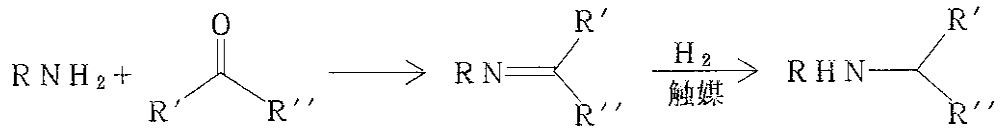
（式中、基Ｒは独立して水素または$Ｃ_5$～$Ｃ_8$アルキル基であるが、少なくとも１個のＲは水素ではなく、ｍは２～６であり、ｔは０～３であり、ｑは０～３であり、またｒは０～５であり、好ましくはＲは$Ｃ_5$～$Ｃ_8$アルキル基であり、ｍは２または３であり、ｔは０または１であり、ｑは０～２であり、そしてｒは０～３である）

を有する化合物の、有機化合物を含有する水ベース組成物中での平衡表面張力および動的表面張力を低下させるための使用に関する。アルキル化ポリアミンの水溶液は、２３℃の水中濃度≦５重量％において４５ダイン／ｃｍ以下の動的表面張力および最大－気泡－圧力法により１気泡／秒を示すのが好ましい。表面張力を測定する最大－気泡－圧力法は、参照によって本明細書に加入されているＬａｎｇｍｕｉｒ、（１９８６年）、２、４２８～４３２頁に記載されている。

【００１５】

アルキル化ポリアミンは、十分に確立された方法でポリアミンをアルデヒドおよびケトンで還元アルキル化することにより製造することができる。この製造法はアルデヒドまたはケトンをポリアミンと反応させてイミンまたはエナミン中間体をつくり、次いでこれらを適当な水素化触媒の存在下で水素と反応させて相当する飽和誘導体を生成することからなる。

【化１１】

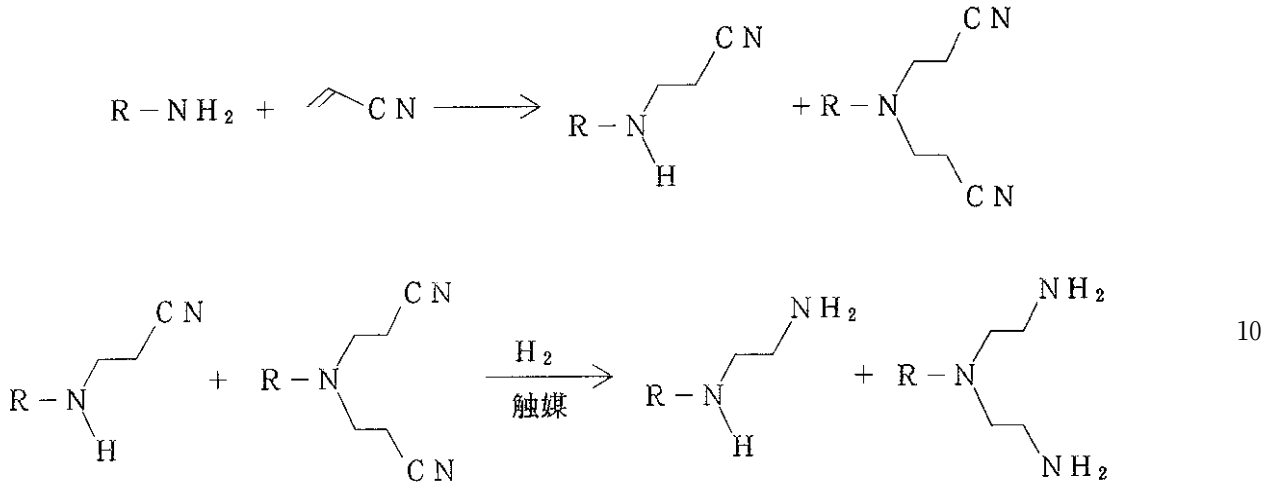


イミンまたはエナミン誘導体は予め生成してもよくあるいはその場でつくってもよい。還元アルキル化法はこれらの物質を製造するために選んだ方法であるが、これらの生成物はポリアミン誘導体をハロゲン化アルキルと反応させることによるか、あるいはポリアミンを好適な触媒の存在下でアルコールと反応させることによってつくってもよく、これらはすべて有機化学者にとって周知の合成法である。

【００１６】

本発明の化合物を製造するのに好適なポリアミン出発物質はポリアルキレンアミン、例えば、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）のようなポリエチレンアミン、およびトリス－（３－アミノプロピル）－アミン（ＴＡＰＡ）のようなポリプロピレンアミン、および普通に入手できるこれらの物質をかなりの量含有する混合物がある。３個の炭素を連結したポリアミン出発物質はアクリロニトリルを適当なジアミンまたはポリアミンと反応させ、次いで水素化することによりつくることができる：

【化１２】



（上記式中、ＲＮＨ$_2$はジアミンまたはポリアミンを表す）。
また、分子中にある活性水素を含む他のアミン基もまたシアノエチル化反応を行うことができると理解される。

【００１７】
アミノプロピル化法を実施するのに適当なジアミンには、１，２－エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，２－プロパンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミンおよび１，６－ヘキサンジアミン。アミノプロピル化法を実施するのに適当なポリアミンは、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、ジアミノプロピルアミン（ＤＡＰＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、トリス－２－アミノエチルアミン（ＴＡＥＡ）などがある。

【００１８】
本発明で使用するのに適したアルキル基は表面活性（つまり水の表面張力を低下させる能力）を物質に付与するのに十分な炭素原子を有すべきであるが、物質の表面張力を低下させる能力が特定の応用にとって不十分である程度まで溶解度を減少させるに十分な程の炭素原子を含むべきではない。一般に炭素数の増大は、得られるアルキル化ポリアミン界面活性剤の効率を増大させる（つまり表面張力の所定の低下を得るためにはより少ない界面活性剤しか必要としない）が、大きな表面形成速度において表面張力を低下させる能力を減少させる（つまり動的表面張力を低下させる有効性はより少ない）。後者の効果は、増加した炭素数は一般に物質の水溶性を低下させ、その結果、新たに形成された表面への界面活性剤の拡散フラックスを減少させることになる。一般に本発明を実施するには、少くとも０．００５重量％、好ましくは０．０１～２重量％そして最も好ましくは０．０５～１．５重量％の水中溶解度を有するアルキル化ポリアミンを使用するのが好ましい。

【００１９】
アルキル基は同一であるか異なってよい。アルキル基は線状または分枝状であってよく、またポリアミンの窒素への結合個所は内部の炭素または末端の炭素のいずれかであってよい。適当なアルキル基はＣ$_5$～Ｃ$_8$アルデヒドまたはケトンの還元アルキル化反応から得られ、好ましくはメチルイソブチルケトンまたはメチルイソアミルケトンの還元アルキル化反応から得られる。適当なＣ$_5$～Ｃ$_8$アルデヒドおよびケトンの特定の例としては、１－ペンタナール、２－ペンタノン、３－ペンタノン、メチルイソプロピルケトン、１－ヘキサナール、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、メチル第三－ブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、１－ヘプタナール、２－メチルヘキサナール、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、１－オクタナール、２－オクタノン、３－オクタノン、４－オクタノン、２－エチルヘキサナールなどがある。選ばれる特定のカルボニル化合物およびポリアミン誘導体に結合する数は、特定の適用に必要な界面活性剤によって決まる。

【００２０】

水ベース有機化合物を含有する組成物の平衡表面張力および（または）動的表面張力を低下させるのに有効な量のアルキル化ポリアミン化合物が添加される。このような有効量は水性組成物１００ｍｌあたり０．００１～２０ｇ好ましくは０．０１～２ｇの範囲でよい。最も有効な量は特定の適用およびアルキル化ポリアミンの溶解度によることになる。
本発明のアルキル化ポリアミンを含有する以下の水ベース有機塗料、インキおよび農業用組成物中の別に列挙される成分は、当該技術における研究者にとって周知の物質である。

【００２１】

本発明のアルキル化ポリアミン界面活性剤を添加してもよい典型的な水ベース有機コーティング組成物は以下の成分を水性媒体中に固形物として３０～８０％含有する。

【表１】

典型的な水ベース有機コーティング組成物

0~50重量％	顔料分散剤／粉砕樹脂
0~80重量％	着色顔料／エクステンダー顔料／耐食性顔料／他の顔料タイプのもの
5~99.9重量％	含水性／水分散性／水溶性の樹脂
0~30重量％	滑動添加剤／抗菌剤／処理助剤／消泡剤
0~50重量％	融着性溶媒または他の溶媒
0.01~10重量％	界面活性剤／湿潤剤／流動および平坦化剤
0.01～5重量％	アルキル化ポリアミン

【００２２】

本発明のアルキル化ポリアミン界面活性剤を添加することのできる典型的な水ベースインキ組成物は水性媒体中に以下の成分を固形物として２０～６０％含有する。

【表２】

典型的な水ベースインキ組成物

1~50重量％	顔料
0~50重量％	顔料分散剤／粉砕樹脂
0~50重量％	適当な樹脂溶液ベヒクル中の粘度ベース
5~99.9重量％	含水性／水分散性／水溶性の樹脂
0~30重量％	融着性溶媒
0.01~10重量％	界面活性剤／湿潤剤
0.01~10重量％	処理助剤／消泡剤／可溶化剤
0.01~5重量％	アルキル化ポリアミン

【００２３】

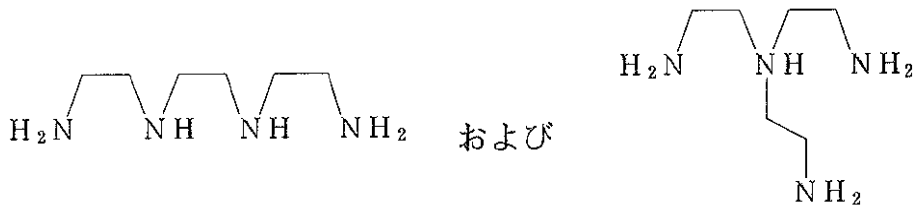
本発明のアルキル化ポリアミン界面活性剤を添加することのできる典型的な水ベース農業用組成物は水性媒体中に以下の成分を０．１～８０％含有する。

【表３】

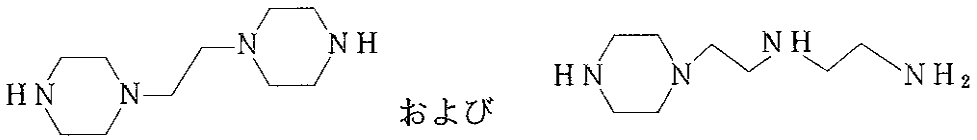
典型的な水ベース農業用組成物

0.1~50重量%	農業または植物生長調節剤
0.01~10重量%	界面活性剤
0~5重量%	染料
0~20重量%	増粘剤／安定化剤／共界面活性剤／ゲル化防止剤／消泡剤
0~25重量%	凍結防止剤
0.1~50重量%	アルキル化ポリアミン

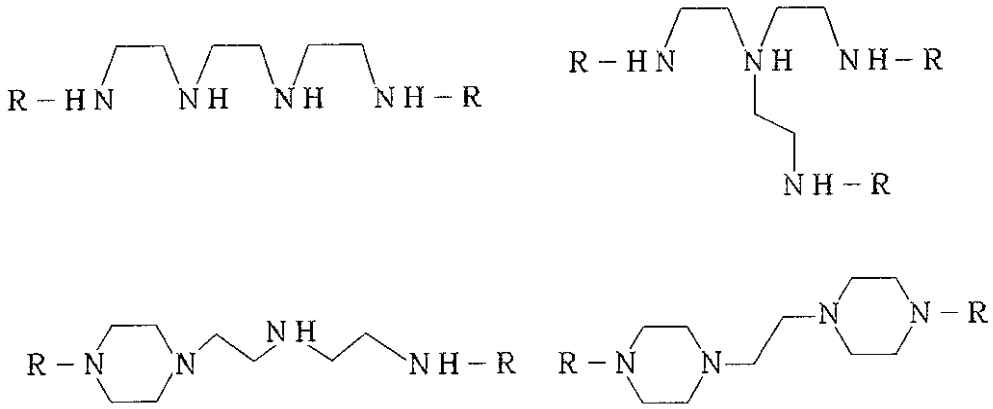
【００２４】
【実施例】
実施例１
本実施例はポリエチレンポリアミンとメチルイソアミルケトンとの混合物の還元アルキル化生成物の製造方法を示す。
線状および分枝状のトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンおよびペンタエチレンヘキサミンを含有する混合ポリアミン（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ　ＴＰＨ　Ａｍｉｎｅｓ）（１００ｇ、約０．４モル）、メチルイソアミルケトン（１０３ｇ、０．９モル）および１０％Ｐｄ／Ｃ（全装入物の４重量％）を１Ｌのステンレス鋼のオートクレーブに装入した。反応器を密封しそして窒素で、次いで水素でパージした。反応器の内容物を７バール（１００ｐｓｉｇ）の水素下で９０℃に加熱した。圧力を５５バール（８００ｐｓｉｇ）に上昇させそして１ガロンのバラストから必要に応じてドーム制御器によって水素を導入することにより、反応を通して（５時間）維持した。水１００ｇの添加に続いて、過剰のメチルイソアミルケトンを真空で除去した。最終生成物（１８４ｇ）はカールフィッシャー滴定により７．４重量％の水を含有し、さらなる精製なしに使用された。
【００２５】
実施例２
本実施例は高級ポリエチレンポリアミンとメチルイソアミルケトンとの混合物の還元アルキル化生成物の製造方法を示す。
線状および分枝状のジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミンおよびヘプタエチレンオクタミンを含有する混合ポリアミン（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅ　ＨＰＡ－Ｘ）（１００ｇ、０．４モル）、メチルイソアミルケトン（１０３ｇ、０．９モル）および１０％Ｐｄ／Ｃ（全装入物の４重量％）を１Ｌのステンレス鋼オートクレーブに装入しそして実施例１におけるように５時間反応させた。水１００ｇの添加に続いて、過剰のメチルイソアミルケトンを真空で除去した。最終生成物（１７８ｇ）はカールフィッシャー滴定により１３．８重量％の水を含有し、さらに精製せずにこれを使用された。
【００２６】
実施例３
本実施例はトリエチレンテトラミンとメチルイソブチルケトン（ＴＥＴＡ／ＭＩＢＫ）との還元アルキル化生成物の製造方法を示す。トリエチレンテトラミン出発物質は約６６％の線状ＴＥＴＡおよび４％の分枝状ＴＥＴＡ
【化１３】



【００２７】
そしてそれぞれ１１％および１７％の環状物質
【化１４】



を含有する商業的に入手できる混合物であった。トリエチレンテトラミンを含有する混合物（０．８モル）、メチルイソブチルケトン（１．５モル）および１０％Ｐｄ／Ｃ（全装入物の４重量％）を１Ｌのステンレス鋼オートクレーブに装入し、そして実施例１にあげるように６時間反応させた。反応器の内容物をＧＣ／ＦＩＤで分析すると構造式
【００２８】
【化１５】



（式中、ＲはＨまたは－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$である）
を有する混合物として表すことができる。トリエチレンテトラミンのモノアルキル化誘導体が４．２面積％、ジアルキル化誘導体が８３．６面積％そしてトリアルキル化誘導体が７．１面積％の混合物であることがわかった。生成物を１２８～１４０℃、０．０７ミリバール（０．０５トール）で蒸留し、上述したのと本質的に変わらない組成をもつ物質を得た。
以下の実施例では、最大－気泡－圧力方法を用いて指定する気泡速度、つまり気泡／秒（ｂ／ｓ）、および約２３℃の室温で表示される化合物の水溶液について動的表面張力のデータを得た。使用した装置はＫｒｕｅｓｓ　ＢＰ　２　気泡圧力表面張力計であった。
【００２９】
実施例４
Ａｍｉｎｅ　ＴＰＨとメチルイソアミルケトンの還元アルキル化生成物（ＴＰＨ／ＭＩＡＫ；実施例１）の蒸留水中の溶液を調製し、そしてすでに言及した最大気泡圧力法を用いてそれらの動的表面張力特性を測定した。気泡速度を０．１～２０ｂ／ｓとしてＴＰＨ／ＭＩＡＫの種々の水溶液について動的表面張力のデータを得た。これらのデータは平衡の近傍（０．１ｂ／ｓ）から極度に大きい表面形成速度（２０ｂ／ｓ）に至る条件での界面活性剤の性能に関する情報を提供する。具体的には、高い気泡速度はリトグラフィー印刷

またはインキジェット印刷での速い印刷速度、コーティングの施用での速い噴霧速度またはローラー速度、そして農業用製品の迅速な施用速度に対応する。

【００３０】

データを表１に示す。濃度は１００％活性基準として表にまとめた。

【表４】

表１：　ＴＰＨ／ＭＩＡＫ

濃度	動的表面張力（ダイン／cm）				
(重量%)	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.03	30.6	39.9	52.4	58.5	58.9
0.05	29.0	34.9	46.0	52.1	52.3
0.07	28.0	31.2	42.5	48.6	49.6
0.1	27.3	29.7	39.7	45.0	46.4
0.2	26.2	27.1	33.6	38.2	34.1

これらの結果は、Ａｍｉｎｅ　ＴＰＨとメチルイソアミルケトンとの還元アルキル化生成物が、高および低表面形成速度双方の条件下で水の表面張力を低下させる顕著な能力を示しそしてこの物質が水の表面張力を低下させるのに非常に効率的であったことを示す。表面張力を低下させるのに必要なこの物質の減量化は、コーティング、インキ、および農業用処方物の経済性にプラスに影響するであろう。さらに、界面活性剤の使用量が減少するとこれらの処方物からの揮発性有機化合物の放出も減少させるであろう。

【００３１】

実施例５

Ａｍｉｎｅ　ＴＰＡ－Ｘとメチルイソアミルケトンとの還元アルキル化生成物（実施例２）の蒸留水中の溶液を調製しそして上述した手順を用いて動的表面張力を測定した。データを表２に示す。濃度は１００％活性基準として表にまとめた。

【表５】

表２：　ＨＰＡ－Ｘ／ＭＩＡＫ

濃度	動的表面張力（ダイン／cm）				
(重量%)	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.03	33.6	42.2	53.4	59.4	59.8
0.05	30.0	36.1	45.8	52.5	52.9
0.07	29.5	33.0	42.4	48.3	49.8
0.1	29.0	31.7	39.8	45.0	46.0
0.2	28.2	29.9	39.1	39.1	40.5

これらの結果は、Ａｍｉｎｅ　ＨＰＡ－Ｘとメチルイソアミルケトンとの還元アルキル化生成物が、高および低表面形成速度双方の条件下で水の表面張力を低下させる顕著な能力を示しそしてこの物質が水の表面張力を低下させるのに非常に効率的であったことを示す。表面張力を低下させるのに要求されるこの物質の減量化は、コーティング、インキ、および農業用処方物の経済性にプラスに影響するであろう。さらに、界面活性剤の使用量が

減少するとこれらの処方物からの揮発性有機化合物の放出を減少させるであろう。

【００３２】

実施例６

市販のトリエチレンテトラミン混合物（ＴＥＴＡ）とメチルイソブチルケトンとの還元アルキル化生成物（実施例３）の蒸留水中の溶液をつくり、そして上述した手順を用いて溶液の動的表面張力特性を測定した。データを表３に示す。

【表６】

表３：　ＴＥＴＡ／ＭＩＢＫ

濃度	動的表面張力（ダイン／cm）				
（重量%）	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.1	38.9	42.9	45.3	46.7	47.2
0.2	34.5	37.2	40.5	42.5	42.2
0.5	30.5	31.9	34.3	36.4	36.9

これらの結果は、高級ポリアミンが本発明での使用に好適であること、そして線状および分枝ポリアミンの双方の還元アルキル化生成物が活性であることを示す。０．５重量％の使用水準では、この物質の性能は極めて良好であった。

【００３３】

平衡および動的条件の両方の下での表面張力を低下させる、水性系中での界面活性剤の能力は、水ベースコーティング、インキ、接着剤および農業用処方物の性能において大きな重要性がある。低い平衡表面張力は、施用後に優れた特性を生じさせる。低い動的表面張力は施用の動的条件下での湿潤および展着を増強させ、処方物のより効率的な使用が可能となり、欠陥がより少なくなる。含水コーティング、インキ、接着剤および農業用処方物では、発泡は取扱いを複雑にしそして欠陥を惹起しあるいは非効率的な施用になるので一般に好ましくない。

【００３４】

【工業的応用に関する言及】

本発明は水ベース組成物の平衡および動的表面張力を低下させるのに好適な物質を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
Ｃ０９Ｄ 7/12	Ｃ０９Ｄ 7/12	Ｚ
Ｃ０９Ｄ 11/00	Ｃ０９Ｄ 11/00	
Ｃ１１Ｄ 1/40	Ｃ１１Ｄ 1/40	

(72)発明者 ケビン・ロドニー・ラーシーラ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８０６２．マキユンジー．ペリウインクルドライブ７３２０
(72)発明者 クリステン・イレイン・ミニク
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８１０４．アレンタウン．カレツジドライヴ５２９
(72)発明者 リチヤード・ヴアン・コート・カー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８１０４．アレンタウン．サウストウエンテイシツクススストリート４１４

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開平１１－１１４３９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

A01N 25/30
B01F 17/16
C09B 67/20
C09D 11/00
C11D 1/40