

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4459447号
(P4459447)

(45) 発行日 平成22年4月28日(2010.4.28)

(24) 登録日 平成22年2月19日(2010.2.19)

(51) Int.Cl.

F I

| | | | | |
|----------------|---------------|------------------|---------|--------|
| C O 8 G | 85/00 | (2006.01) | C O 8 G | 85/00 |
| C O 8 F | 8/02 | (2006.01) | C O 8 F | 8/02 |
| C O 9 D | 5/02 | (2006.01) | C O 9 D | 5/02 |
| C O 9 D | 151/00 | (2006.01) | C O 9 D | 151/00 |
| C O 9 D | 201/04 | (2006.01) | C O 9 D | 201/04 |

請求項の数 18 (全 20 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-586802 (P2000-586802) |
| (86) (22) 出願日 | 平成11年11月24日(1999.11.24) |
| (65) 公表番号 | 特表2002-531655 (P2002-531655A) |
| (43) 公表日 | 平成14年9月24日(2002.9.24) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US1999/028135 |
| (87) 国際公開番号 | W02000/034361 |
| (87) 国際公開日 | 平成12年6月15日(2000.6.15) |
| 審査請求日 | 平成18年11月24日(2006.11.24) |
| (31) 優先権主張番号 | 09/209,373 |
| (32) 優先日 | 平成10年12月4日(1998.12.4) |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 591223105 |
| | ハーキュリーズ・インコーポレイテッド |
| | HERCULES INCORPORATED |
| | アメリカ合衆国19894-0001デラウェア州ウィルミントン、ノース・マーケット・ストリート1313番 ハーキュリーズ・プラザ |
| (74) 代理人 | 100062144 |
| | 弁理士 青山 稔 |
| (74) 代理人 | 100088801 |
| | 弁理士 山本 宗雄 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】疎水変性された櫛形コポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 親水性単位と、(b) ペンダント疎水性基を含む単位とを含む主鎖を含む櫛形コポリマーであって、ジェミナルジハロゲノ化合物から2個のハロゲン原子を除去して得られるアセタールまたはケタールの結合を介して、単位(a)と単位(b)とが結合され、重量平均分子量が6,000~150,000である、櫛形コポリマー。

【請求項 2】

親水性単位が、水溶性ポリアルキレンオキサイドおよびそのコポリマーから成る群より選択される化合物から誘導される請求項1記載のコポリマー。

【請求項 3】

ペンダント疎水性基を含む単位が、
- 活性な水素原子を有する疎水性化合物およびそのアルコキシル化誘導体から成る群より選択される化合物から誘導される請求項1記載のコポリマー。

【請求項 4】

ジハロゲノ化合物が、ジハロゲノアルカンおよびその誘導体から成る群より選択され、ペンダント疎水性基を含む単位が、
- 活性な水素原子を有する疎水性化合物およびそのエトキシル化誘導体から成る群より選択される化合物から誘導され、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイドのコポリマーが、分子量200~35,000を有し、疎水性化合物の疎水性基が、分子量15~1,100を有し、櫛形コポリマー主鎖の結合構造が、直鎖、分枝または星形であり、疎水性基が、ヒドロカルビル基、アル

キル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、脂環式基、パーフルオロアルキル基、カルボシリル基、フラーレニル基、多環式基および錯体デンドリマー基から成る群より選択され、疎水性基が、炭素原子 1 個 ~ 90 個までを有する、請求項 2 記載のコポリマー。

【請求項 5】

ポリアルキレンオキサイド単位が、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンオキサイドの水溶性コポリマーから誘導される請求項 4 記載のコポリマー。

【請求項 6】

主鎖が、疎水性基で末端キャップされている請求項 1 記載のコポリマー。

【請求項 7】

ジハロゲノ化合物が、ジェム - ジハロゲノメタンおよびその誘導体であり、ペンダント疎水性基を含む単位が、アルキレンオキサイド変性された脂肪アミン、および疎水性基が結合した、エトキシ化有機ケイ素または有機リン化合物から誘導され、ポリエチレンオキサイドが、分子量 8,000 ~ 10,000 を有し、疎水性化合物の疎水性基が、分子量 115 ~ 250 を有し、櫛形コポリマー主鎖の結合構造が、直鎖であり、疎水性基が、アルキル基であり、櫛形コポリマーの重量平均分子量が、15,000 ~ 100,000 までであり、そして疎水性基が、炭素原子 6 個 ~ 22 個までを有する請求項 5 記載のコポリマー。

【請求項 8】

疎水性部位が、アルコキシ化脂肪アミンから誘導される請求項 7 記載のコポリマー。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の主鎖を含む櫛形コポリマーの調製方法であって、

(1) ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイドのコポリマー、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリル酸 - コ - メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(ジアルキルジアリルアンモニウム塩)、ポリアミドポリアミン、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(メチルビニルエーテル - コ - 無水マレイン酸)、ポリビニルピロリドン、ポリ(2 - エチルオキサゾリン)およびポリペプチドから成る群より選択される、
- 活性な水素原子を有する水溶性ポリマー、

(2) , - 活性な水素原子を有する疎水性化合物もしくはそのエトキシ化誘導体、あるいは , - ハロゲン原子または , - エポキシ基を有する疎水性化合物、および

(3) ジハロゲノアルカンおよびその誘導体、ジハロゲノ置換芳香族化合物およびその誘導体、そしてジハロゲノ有機金属化合物およびその誘導体から成る群より選択されるジハロゲノ化合物

を塩基の存在下、十分な時間で共重合して前記櫛形コポリマーを形成することを含む、櫛形コポリマーの調製方法。

【請求項 10】

疎水性化合物が、ヒドロカルビル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、脂環式基、パーフルオロアルキル基、カルボシリル基、フラーレニル基、多環式基および錯体デンドリマー基から成る群より選択される疎水性基を有する請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

水溶性ポリマーが、ポリアルキレンオキサイドおよびそのコポリマーから成る群より選択され、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイドのコポリマーが、重量平均分子量 200 ~ 35,000 を有し、疎水性化合物の分子量が、15 ~ 1,100 であり、疎水性基が、炭素原子 1 個 ~ 90 個を有する、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

櫛形コポリマーを、活性な水素原子と反応し得る疎水性化合物と反応させることを含む請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイドのコポリマーが、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンオキサイドの水溶性コポリマーから成る群より選択される請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 4】

ジハロゲノアルカンおよびその誘導体が、ジブロモ - およびジクロロ - メタンおよびそれらの誘導体から成る群より選択され、ジハロゲノ置換された芳香族化合物およびその誘導体が、 - ジクロロ - および - ジブロモ - キシレンおよびそれらの誘導体から成る群より選択され、そしてジハロゲノ有機金属化合物およびその誘導体が、ジェム - ジクロロ - および - ジブロモ - オルガノシラン、ジェム - ジクロロ - および - ジブロモ - 有機リン化合物、およびそれらの誘導体から成る群より選択され、 - 活性な水素原子を有する疎水性化合物が、アルキレンオキサイド変性された脂肪アミン、および疎水性基が結合したエトキシ化有機ケイ素または有機リン化合物から成る群より選択され、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンオキサイドのコポリマーが、8 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 までの分子量を有し、疎水性化合物の疎水性基が、1 1 5 ~ 2 5 0 までの分子量を有し、疎水性基が、アルキル基であり、楕形コポリマーの重量平均分子量が 1 5 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であり、そして疎水性基が、6 個 ~ 2 2 個の炭素原子を有する請求項 1 3 記載の方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の楕形コポリマーを含有する成膜用コーティング組成物。

20

【請求項 1 6】

該組成物がラテックス塗料である請求項 1 5 記載の成膜用コーティング組成物。

【請求項 1 7】

ジハロゲノ化合物が、ジハロゲノ置換された芳香族化合物、ジハロゲノ有機金属化合物、ジハロゲノキシレン、およびそれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 4 記載のコポリマー。

【請求項 1 8】

ジハロゲノ化合物が、ジハロゲノキシレン、ジハロゲノオルガノシラン、ジハロゲノ有機リン化合物、ジブロモ - およびジクロロ - メタン、およびそれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 7 記載のコポリマー。

30

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の分野

本発明は、疎水変性されたポリマーに関し、特に、水によって運ばれる系 (water-borne system) を増粘するのに適した疎水変性された水溶性楕形コポリマーに関する。

【0 0 0 2】

先行技術の説明

水溶性ポリマー（これは通常、「増粘剤」または「レオロジー変性剤」ともいう）は、その流動性を変性するための添加剤として、多くの工業用の水によって運ばれる系において広く使用されている。高充填された水性系の一つは、ラテックス塗料であり、これはポリマーラテックス、顔料およびクレールおよびその他の添加物の水中分散体から構成される。

40

【0 0 0 3】

一般には、少量の（0.1 ~ 5 重量％）水溶性ポリマーは、製造中、貯蔵中および適用中に以下の性能特徴を達成するために、ラテックス塗料に添加される。

- a) 速い速度での形成容易性および製造能力、
- b) 貯蔵中の懸濁粒子（ラテックス、顔料など）の沈降防止、
- c) 過剰なブラシまたはローラー抗力を用いずに、効率の良い隠蔽性を達成するための適用中の良好な成膜性、
- d) 良好なローラースパッター耐性、
- c) 垂直な表面へ適用した後、過剰に垂れ下がらないこと、および

50

e)優れた外観を有する、平滑で連続した膜の形成における良好な流動性およびレベリング。

【0004】

現在ラテックス塗料に使用されている種々の水溶性ポリマーは、i)天然の多糖類、ii)化学変性された多糖類、そしてiii)合成ポリマーである。多糖類系の増粘剤の例としては、キサンタンガム、イナゴマメガム、およびヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースおよびエチルヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース類が挙げられる。合成増粘剤は、ホモポリマーまたはコポリマーで有り得る、ポリアクリレート、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアクリルアミドである。しかし、これらの加水分解安定性および機能性は、pH依存性である。

10

【0005】

前記天然および合成の増粘剤は、異なる程度の増粘効率と適用特性を与える。しかし、これらは、艶有り塗料における重要な機能性を必ずしも提供できない。前記機能性には、一般に溶剤系アルキド塗料によって提供される、良好な成膜性、流動性およびレベリング、そして艶が包含される。前記増粘剤のもう一つの欠点は、様々な塗料成分と低い相溶性を示すことである。

【0006】

通常使用される増粘剤のいくつかの機能欠如を無くすために、普通、「会合性増粘剤」と呼ばれる新しい類の増粘剤が、最近、設計および商品化されている（イー・ジェイ・シェイラーおよびピー・アール・スペリー著、「ハンドブック・オブ・コーティングズ・アッディティヴズ」、エル・ジェイ・カルボ編、第2巻、105頁、1992年；マーセル・デッカー・インコーポレイテッド、ニューヨークを参照のこと）。前記増粘剤は、疎水変性された水溶性ポリマーである。これは、水溶液中で分子間会合を起し、それによって高い溶液粘度を発現する。それは、水性分散体の分散相粒子に吸収でき、それによって立体ネットワークを形成する。それは、通常使用される増粘剤では付与されない高い塗料特性を提供することから、産業上の重要性を獲得している。

20

【0007】

多糖類系の会合性増粘剤は、少量の疎水性基（ $C_{10}-C_{24}$ アルキル）を多糖類主鎖に化学的にグラフト化することによって製造されるものであり、米国特許第4,228,277号公報、同第4,243,802号公報および欧州特許第281,360号公報に記載されている。

30

【0008】

市販の非イオン性の合成会合性増粘剤のうち、疎水変性されたエチレンオキサイドウレタン（HEUR）ブロックコポリマーは、重要な分類を構成する。これは、米国特許第4,079,028号公報、同第4,155,892号公報および同第5,281,654号公報に記載されている。これらは、比較的 low molecular weight のポリエチレングリコール（分子量 $\sim 10,000$ ）を疎水性ジイソシアネートと縮合し、そして疎水性アルコールまたはアミンで末端キャップすることによって製造された低分子量のポリウレタンである。これは、3つ以上の疎水性基を有することを特徴とする。そのうちの2つは末端にあり、残りは分子内にある。これらの疎水性基は、ウレタン結合を介して親水性ポリエチレンオキサイドブロックに結合されている。

40

【0009】

水分散性HEURの調製は、米国特許第4,499,233号公報および同第5,023,309号公報に開示されている。このHEURは、水性系での優れた粘稠性と高いレベリングを与えるとクレームされている。

【0010】

バンチ中にペンダント疎水性基を有するHEURの製造方法は、米国特許第4,426,485号公報および同第4,496,708号公報に記載されている。このHEURは、ミセル様の会合によって水性系に高い増粘性を提供すると考えられる。

【0011】

枝分かれした構造と末端疎水性基を有するHEURは、米国特許第4,327,008号公報に開示されている。これは、ポリアルキレンオキサイドを、多官能性物質、ジイソシアナート

50

および水と反応させて、得られる生成物を疎水性単官能の活性な水素含有化合物またはモノイソシアナートで末端キャップすることによって製造される。

【0012】

塗料やコーティング中で特に有用性を示すケイ素含有HEURは、欧州特許出願公開第0498,442号公報に開示されている。これは、イソシアナート官能価物質、ポリエーテルポリオール、単官能の活性な水素含有疎水性化合物、シラン官能価物質および水との反応生成物である。

【0013】

HEUR増粘剤の欠点の一つは、強酸またはアルカリ条件下、特に高温で加水分解に不安定であることである。そのため、これは、前記状況では加工または使用できない。

10

【0014】

利用および経済的な観点からのHEUR増粘剤の主要な欠点は、その高いコスト、取り扱い困難性、および塗料を不安定にし易いこと（水相からの分散粒子の分離）である（ジー・ディー・シェイおよびエイ・エフ・リッチ著、ジャーナル・オブ・コーティングズ・テクノロジー、第58巻、第7号、第43頁、1986年）。

【0015】

エチレンオキサイドと長鎖アルキルエポキシドとのランダムコポリマーは、米国特許第4,304,902号公報に記載されている。このコポリマーは、向上した水性粘着性を与えるが、ラテックス塗料中での良好な流動性やレベリングは提供されない。

【0016】

20

米国特許第4,411,819号公報には、分枝鎖構造を有しかつ末端疎水性基を有することを特徴とするポリエーテルの調製が記載されている。これは、低分子量のポリオールを、エチレンオキサイドと炭素数3～4の低級アルキレンオキサイド少なくとも1個との混合物と反応させることによって製造される。ポリエーテルは、その後、 $C_{12}-C_{18}$ -オレフィンオキシドの混合物で末端キャップされる。

【0017】

低分子量（～9,000）の疎水性末端キャップポリエーテルは、国際特許出願公開第92/08753号公報に開示されている。これは、低分子量（～4,500）の界面活性剤をm-ジクロロメチルベンゼンと結合させることによって製造される。低分子量（～9,000）の疎水性基末端キャップポリエーテルの調製も、米国特許第5,045,23号公報に開示されている。これは、 C_8-C_{22} 脂肪アルコールを、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの混合物と反応させ、その後、そのアルコキシ化アルコールをジエポキシドと結合させてポリエーテル（MW～9,000）を形成することによって得られる。前記疎水性末端キャップポリエーテルは、低分子量であることから、ラテックス塗料を含む水系を効率よく増粘しない。

30

【0018】

米国特許第5,574,127号公報には、疎水性基でキャップされる末端基を含むポリ(アセタールもしくはケタール-ポリエーテル)の主鎖を有する水溶性ポリマー組成物である会合性増粘剤が開示されている。これは、 α -ジオール、 β -ジオールまたは-ジアミノポリエーテルをジェムジハライド化合物と、塩基の存在下で共重合して、 α -ジオール、 β -ジオールもしくは-ジアミノポリ(アセタール-もしくはケタール-ポリエーテル)を形成した後、疎水性試薬と反応させて最終生成物を形成することによって調製される。この会合性増粘剤は、ラテックス塗料のようなコーティング組成物を成膜する際に使用される。

40

【0019】

種々の水によって運ばれる系について、より優れたレオロジー特性を達成するための代わりの戦略は、櫛形構造を有する会合性増粘剤の特性に関する。櫛形ポリウレタン増粘剤は、米国特許第5,496,908号公報に記載されている。このポリマーは、水溶液中で中程度の粘度を示し、アルキド-またはラテックス系の塗料用の増粘剤として有用である。櫛形ポリウレタン増粘剤の合成および粘弾性特性も報告されている（シュー・ビーら著、ラングミュアー、1997年、13、第6896頁；シュー・ビーら著、ラングミュアー、1997年、13、第

50

6903頁)。

【0020】

水によって運ばれるコーティングに要求される所望の機能性を全て提供するような単一の増粘剤はないことは、当該分野では知られている。そのため、非常にために、2種以上の異なる増粘剤のブレンドを用いて目標とされるコーティングレオロジーを達成しようとする試みが成されている。このアプローチは、限られた方法ではうまくいくが、増粘剤の混合は、しばしば、扱い難く、そして別個の増粘剤間での相互作用に依存して、コーティングの安定性や機能性が危うくなることがある。

【0021】

当該分野での引き続いた研究もかわらず、広範なpHに互って、そして高温において加水分解安定性を有し、かつコスト効率の良い方法で水性組成物を増粘するのに有用な、疎水変性された合成の水溶性ポリマーは製造されていない。

10

【0022】

発明の要旨

本発明によれば、(a)親水性単位、(b)ハロゲン原子が取り除かれた後のジハロゲノ化合物の残基少なくとも1個、および(c)ペンダント疎水性基を含有する部位少なくとも1個を含有する主鎖を含む櫛形コポリマーが提供される。加えて、前記櫛形コポリマーの鎖末端は、疎水性基を有してよい。

【0023】

本発明によれば、(a)親水性単位、(b)ハロゲン原子が取り除かれた後のジハロゲノ化合物の残基少なくとも1個、および(c)ペンダント疎水性基を含有する部位少なくとも1個を含有する主鎖を含む櫛形コポリマーの調製方法であって、

20

(1) 親水性水素を有する水溶性ポリマー、

(2) 疎水性水素原子を有する疎水性化合物またはそのアルコキシル化

誘導体、および

(3)ジハロゲノ化合物またはその誘導体

を塩基の存在下、十分な時間で共重合して櫛形コポリマーを形成する工程を含む、櫛形コポリマーの調製方法も提供される。

【0024】

本発明によれば、本発明の櫛形コポリマーを含有する成膜用コーティング組成物が提供される。

30

【0025】

発明の詳細な説明

(a)親水性単位、(b)ハロゲン原子が取り除かれた後のジハロゲノ化合物の残基少なくとも1個、および(c)ペンダント疎水性基を含有する部位少なくとも1個を含有する主鎖を含む櫛形コポリマーは、ラテックス塗料を含む様々な水によって運ばれる系を効率良く増粘し、有効な方法で、塗料特性の最も良好な組み合わせ(流動性およびレベリング、成膜性、スパッター耐性および垂れ下がり抵抗)を提供することが分かった。残基(b)を提供するジハロゲノ化合物は、ペンダント疎水性基を含有していても、含有していなくてもよい。その化学組成に依存して、櫛形コポリマーは、非イオン性、カチオン性またはアニオン性であり得る。

40

【0026】

本発明で使用される「流動性およびレベリング」とは、コーティングが適用後、刷毛目、「オレンジピール」外観、突出部またはクレーターののような表面の不規則性を隠すように流れ出す程度をいい、コーティングを適用する機械的なプロセスによって行なわれる。

【0027】

「成膜性」とは、コーティングされる基材の表面を均一に覆う、連続した膜の形成を意味する。

【0028】

「スパッター耐性」とは、コーティングの適用中に小さな飛散液滴の形成を阻止する、コ

50

ーティング配合の能力を意味する。

【0029】

「安定性」とは、エージング時に粘度を保持し、かつ相分離を防止する能力を意味する。

【0030】

本明細書において「垂れ下がり抵抗」とは、適用から固定するまでの時間における、垂直な表面上でのコーティングの下方への運動耐性をいう。垂れ下がりとは、厚い底部端を有する不均一なコーティングを導く。得られる垂れは、通常、垂直な表面の局所的な領域に限定されており、ドレープの付いたカーテンの特徴を有し得る。垂れ下がりとは、審美的に望ましくない。加えて、良好な垂れ下がり抵抗を有するコーティングは、ペイントブラシまたはペイントローラーから容易に滴り落ちず、そして適用後、天井のような水平表面からも容易に滴り落ちない。

10

【0031】

親水性単位が誘導できる水溶性親水性ポリマーは、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドのコポリマー、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリル酸-コ-メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(ジアルキルジアルリアンモニウム塩)、ポリアミドポリアミン、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(メチルビニルエーテル-コ-無水マレイン酸)、ポリビニルピロリドン、ポリ(2-エチルオキサゾリン)およびポリペプチドから成る群より選択される。

【0032】

ポリアルキレンオキサイド単位は、水溶性ポリアルキレンオキサイドおよびそのコポリマーから成る群より選択される化合物から誘導され、好ましくは、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレンオキサイドの水溶性コポリマーから誘導される。

20

【0033】

ポリアルキレンオキサイドとポリアルキレンオキサイドのコポリマーは、一般に、重量平均分子量(Mw)少なくとも約200、好ましくは少なくとも約8,000を有する。ポリアルキレンオキサイドとポリアルキレンオキサイドのコポリマーは、一般には、Mw約35,000まで、好ましくは約10,000までを有する。

【0034】

ジハロゲノ類の残基は、ヒドロカルビル基、好ましくは炭素数1~20のヒドロカルビル基で有り得る。

30

【0035】

ジハロゲノ類の残基は、ジハロゲノ化合物およびその誘導体から誘導できる。一般には、ジハロゲノ化合物は、ジハロゲノアルカン、ジハロゲノ置換芳香族化合物、ジハロゲノ有機金属化合物、およびそれらの誘導体であり得る。好ましくは、ジハロゲノ化合物は、ジェム-ジハロゲノメタンおよびその誘導体、ジハロゲノキシレンおよびその誘導体、ジハロゲノオルガノシランおよびジハロゲノ有機リン化合物およびそれらの誘導体である。最も好ましくは、ジハロゲノ化合物は、ジプロモ-およびジクロロ-メタンおよびそれらの誘導体、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -ジクロロ-および-ジプロモキシレンおよびそれらの誘導体、並びにジェム-ジクロロ-および-ジプロモ-オルガノシランおよび有機リン化合物およびそれらの誘導体である。

40

【0036】

ジハロゲノ化合物の残基は、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基、キシレニレン基、またはオルガノシリル基および/またはオルガノホスホリル基のような有機金属基で有り得る。

【0037】

本発明において、「誘導体」という用語は、ジハロゲノ化合物およびその誘導体に言及するとき、前記化合物がアルキル基、アリール基、および/またはアラルキル基で置換されていることを意味する。

【0038】

ペンダント疎水性基を含有する部位は、 C_6H_5 -活性な水素原子を有する疎水性化合物お

50

よびそのアルコキシル化誘導体から、好ましくはアルキレンオキサイド変性された脂肪アミン、および疎水性基が結合した、エトキシル化有機ケイ素または有機リン化合物から、そしてフラーレン化合物（炭素数60～90の炭素かご型化合物）から、最も好ましくはエトキシル化脂肪アミンから誘導される。疎水性基は、ヒドロカルビル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、脂環式基、パーフルオロアルキル基、カルボシリル基、フラーレニル基、多環式基および錯体 dendrimer 基で有り得、好ましくはそれはアルキル基である。一般に、疎水性基は、少なくとも1個の炭素原子、好ましくは少なくとも6個の炭素原子を有する。一般には、疎水性基は、炭素原子90個まで、好ましくは炭素原子22個まで有する。

【0039】

10

一般に、疎水性化合物中の疎水性基の分子量は、少なくとも約15、好ましくは少なくとも約115である。一般に、疎水性基の分子量は、約1,100まで、好ましくは約250までである。

【0040】

櫛形コポリマー主鎖の結合構造は、直鎖、分枝または星形であり、好ましくは直鎖であり得る。一般に、櫛形コポリマーの重量平均分子量は、少なくとも約6,000、好ましくは少なくとも約15,000である。一般に、櫛形コポリマーの重量平均分子量は、約150,000まで、好ましくは約100,000までである。

【0041】

ペンダント疎水性基に加えて、本発明の櫛形コポリマーは、場合により、櫛形コポリマーの鎖末端に疎水性基を有していてもよい。

20

【0042】

本発明の櫛形の疎水変性コポリマーは、

(1) ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイドのコポリマー、ポリ(アクリル酸)、ポリ(アクリル酸-コ-メタクリル酸)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(ジアルキルジアルアンモニウム塩)、ポリアミドポリアミド、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(メチルビニルエーテル-コ-無水マレイン酸)、ポリビニルピロリドン、ポリ(2-エチルオキサゾリン) およびポリペプチドのような、- 活性な水素原子を有する水溶性（親水性）ポリマー、
(2) アルキレンオキサイド変性された脂肪アミン、および疎水性化合物基が結合した疎水性化合物を有するエトキシル化有機ケイ素化合物または有機リン化合物のような、- 活
(3) ジハロゲノ化合物またはその誘導体
を、塩基の存在下、十分な時間で共重合して、櫛形コポリマーを形成することによって製造される。

30

【0043】

本発明において、「、- 活性な水素原子を有する疎水性化合物」という用語は、1個より多い活性な水素を有する疎水性化合物を意味し、そして「そのアルコキシル化誘導体」という用語は、アルキレンオキサイドで変性された前記化合物を意味する。

【0044】

40

その後形成される櫛形コポリマーは、活性な水素原子と反応し得る疎水性化合物と反応して、疎水性末端キャップされた櫛形コポリマーを形成することができる。疎水性基は、ヒドロカルビル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、脂環式基、パーフルオロアルキル基、カルボシリル基、フラーレニル基、多環式基および錯体 dendrimer 基で有り得、好ましくは、それはアルキル基である。

【0045】

前記プロセスは、活性な水素を有さず、かつ塩基に安定な溶媒または溶媒混合液中で行なうことができる。しかし、好ましい溶媒は、テトラヒドロフランおよびアルキレングリコールのアルキルエーテルまたは炭化水素溶媒のような酸素化溶媒である。溶媒中で前記プロセスを行なう場合、塩基は、どのような強塩基でもあり得、好ましくは塩基は水素化ナトリウムである。

50

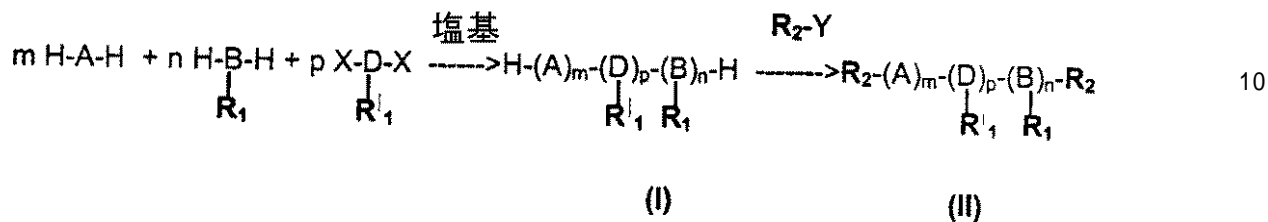
【 0 0 4 6 】

加えて、前記プロセスは、溶媒の不存在下で行なうこともある。この場合、好ましい塩基は、アルカリ金属水酸化物であり、水酸化ナトリウムが最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の櫛形コポリマーを成形する反応スキームは、以下のスキームで表される。

【 化 1 】



【 0 0 4 8 】

I は、ペンダント疎水性基を有する櫛形コポリマーである。

II は、ペンダントおよび末端疎水性基を有する櫛形コポリマーである。

ここで、H-A-H は、
- 活性な水素原子を有する親水性ポリマーであり、
H-B(R₁)-H は、化学的実体「B」（これは、原子または原子の群で有り得る）を含む化合物であって、少なくとも原子価 3 を有し、かつ「B」と結合する、
- 活性な水素原子とペンダント疎水性基「R₁」またはその混合物を有するものであり、

R₁ は、ヒドロカルビル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、脂環式基、パーフルオロアルキル基、カルボシリル基、フラーレニル基、多環式基および錯体デンドリマー基であり、

X-D(R¹₁)-X は、D が好ましくは炭素原子 1 ~ 20 の炭化水素部位またはオルガノシリル基またはオルガノホスホリル基のような有機金属基であるジハロゲン化合物、あるいはそれらの混合物であり、

R¹₁ は、H または疎水性基または有機金属基であり、

X は、Br、Cl などのようなハロゲンであり、

R₂-Y は、櫛形コポリマー（I）の末端の活性な水素と、その官能基 Y を介して反応し得る疎水性化合物であり、

R₂ は、ヒドロカルビル、アルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アリールアルケニル、脂環式、パーフルオロアルキル、カルボシリル、フラーレニル、多環式および錯体デンドリマー群であり、

m、n および p は、櫛形コポリマー（I）および櫛形コポリマー（II）中の -A-、-B(R₁)- および -D(R¹₁)- の単位の数を表し、好ましくは m は 1 ~ 50 であり、n は 1 ~ 20 であり、p は 1 ~ 10 である。

X-D(R¹₁)-X がジェミナルジハロゲン化合物であれば、その後、櫛形コポリマー（I）と櫛形コポリマー（II）中のブロック A および B は、アルカリ環境下で安定なアセタールまたはケタール結合を介して結合されている。

【 0 0 4 9 】

H-A-H および H-B(R₁)-H 中の活性な水素は、-OH、-SH および -NH₂ のような官能基の一部で有り得る。

【 0 0 5 0 】

疎水性基の種類に関する限り、ペンダントおよび末端疎水性基は、同一または異なっていてよい。同様に、末端疎水性基は、同一または異なっていてよい。

【 0 0 5 1 】

当業者が認めるように、広範な櫛形疎水変性ポリアセタール-またはポリケタール-ポリエーテルは、種々の反応条件を適当に選択し、そして反応物 H-A-H、H-B(R₁)-H、X-D(R¹₁)-X および R₂-Y の化学量論量や構造を巧みに操作することによって製造さ

10

20

30

40

50

れ得る。

【0052】

本発明の櫛形コポリマーを製造する好ましい手順は、 $H-A-H$ および $H-B(R_1)-H$ を不活性溶媒に懸濁または溶解し、そして好適な塩基または触媒の存在下、高温で $X-D(R_1)-X$ と共重合させることを含む。末端キャップされた疎水変性された櫛形コポリマーは、その後、前記櫛形コポリマーを疎水性試薬と反応させることによって製造できる。好適な溶媒としては、トルエン、キシレン、脂肪族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、アルキレングリコールのジアルキルエーテル、ジエトキシメタンなどが挙げられる。好適な塩基としては、微分散された水素化ナトリウム、アルカリ金属水素化物およびアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。有機塩基も使用できる。前記プロセスで使用される反応溶媒と試薬は、無水であるか、または水分を実質上含まないことが重要である。

10

【0053】

以下の実施例によって、クレームに記載した本発明の範囲は限定されるものではない。以下の実施例は単に例示目的で表されている。部は全て、特に断りのない限り、重量部である。

【0054】

本発明の疎水変性された櫛形コポリマーは、塗料、紙のコーティング、人の身体のケア用製品、織物、添加物、インキ、油井穿孔等におけるレオロジー変性剤としての使用に好適である。

【0055】

20

疎水変性された櫛形コポリマーの重量平均分子量を決定する手順

種々の疎水変性された櫛形コポリマーの重量平均分子量を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で測定した。SEC測定法は、0.20 M酢酸リチウム緩衝液 (pH 4.8) と1.0 % ランダムに置換されたメチル化 α -シクロデキストリンと0.1 % N-メチルピロリドン (NMP) から成る移動相において、カラムと屈折率測定器を共に40℃に調温して行なった。ポリマーは、4本のショーデックス・プロテイン (登録商標) カラム一式 (KW804 + KW804 + KW803 + KW803) を通して流速1.0 mL / 分でクロマトグラフした。試料濃度0.15 %を200マイクロリットルの注入量で使用した。分子量分布データは、狭い分子量分布のポリエチレンオキサイド / ポリエチレングリコール標準をベースとしており、絶対値ではない。

30

【0056】

実施例 1

C_{16} / C_{18} ペンダント疎水性基を含有する C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ステンレス鋼製加圧反応容器 (ケムコ型) に、ポリエチレングリコール (Mw ~ 8,000) (PEG-8000) (563 g) (すなわち、水分約2 %を含むもの)、ローダミン (登録商標) T-50 (獣脂系のエトキシ化3級アミン (C_{16} / C_{18}) 基およびエチレンオキサイド50モル) (ローディア・インコーポレイテッド社製) (58 g)、テトラヒドロフラン (THF) (750 mL) および水素化ナトリウム (鉱油中、60 %分散液) (22 g) を加えた。反応容器をシールした後、反応容器の内容物を80℃で1時間加熱し、次いで40℃に冷却した。その後、ジブロムメタン (12 g) を反応混合物に40℃で加えて、得られた反応混合物を80℃で4時間加熱した。

40

【0057】

80℃の反応混合物に、臭化セチル (65 g) を添加し、得られる反応混合物を120℃で2時間加熱した。その後、反応混合物を室温に冷却して、反応容器内容物をポリプロピレントレーに移した。溶媒を蒸発させた後、ふわふわした固体が得られた。

【0058】

こうして形成された C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーは、重量平均分子量42,923であり、多分散度2.22であった。これは、水に溶解した (2 %溶液 30 rpm、22℃におけるブルックフィールド粘度 ~ 510 cP)。前記コポリマーのセチル

50

およびステアリル含量はそれぞれ、1.67重量%および0.05重量%であった。

【0059】

実施例 2

C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

以下の組成を用いて、実施例 1 を繰り返した。

- a) PEG-8000 - 560 g
- b) ロードミン T-50 - 44 g
- c) THF - 750 mL
- d) 水素化ナトリウム (鉱油中、60%分散液) - 22 g
- e) ジブロモメタン - 12 g
- f) 臭化セチル - 65 g

10

【0060】

こうして形成された C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は 52,154 であり、多分散度は 2.26 であった。前記コポリマーのセチル含量は 1.3 重量%であった。これは、水に溶解した (2%溶液 30 rpm、22 におけるブルックフィールド粘度 ~ 335 cps)。

【0061】

実施例 3

C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

20

以下の組成を用いて、実施例 1 を繰り返した。

- a) PEG-8000 - 376 g
- b) ロードミン T-50 - 116 g
- c) THF - 750 mL
- d) 水素化ナトリウム (鉱油中、60%分散液) - 22 g
- e) ジブロモメタン - 12 g
- f) 臭化セチル - 65 g

【0062】

こうして形成された C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は 48,919 であり、多分散度は 2.14 であった。これは、ポリマーを水中に懸濁させ、2 時間攪拌して、一晩放置すると、膨潤したポリマーの相分離で判断されるように膨潤した。

30

【0063】

実施例 4

C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

以下の組成を用いて、実施例 1 を繰り返した。

- a) PEG-8000 - 654 g
- b) ロードミン T-50 - 29 g
- c) THF - 750 mL
- d) 水素化ナトリウム (鉱油中、60%分散液) - 22 g
- e) ジブロモメタン - 12 g
- f) 臭化セチル - 65 g

40

【0064】

こうして形成された C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は 45,722 であり、多分散度は 1.94 であった。前記コポリマーのセチル含量は 1.16 重量%であった。これは、水に溶解した (2%溶液 30 rpm、22 におけるブルックフィールド粘度 ~ 130 cps)。

【0065】

実施例 5

50

エチレンオキサイド50モルを用いる、 C_{16} / C_{18} ペンダント疎水性基を含有する C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

アップリボンブレンダーに、PEG-8000(1000g)、ローダミンT-50(46g)および水酸化ナトリウム(34g)を加えた。反応容器をシールした後、混合物を80℃で1時間加熱した。次いで、ジブロモメタン(20g)をPEG-8000/NaOH混合物に添加し、得られた反応混合物を80℃で4時間加熱して、PEG-8000/ローダミンT-50/メチレンターポリマーを形成した。

【0066】

このターポリマーに80℃で臭化セチル(70g)を添加し、得られた反応混合物を120℃で2時間加熱した。この後、反応容器を開封し、熔融反応混合物をプラスチックトレイに流し出した。室温に冷却すると、反応混合物は固化した。

【0067】

こうして形成された C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は33,069であり、多分散度は1.82であった。これは、水に溶解した(2%溶液 30rpm、22℃におけるブルックフィールド粘度~580cps)。前記コポリマーのセチル含量は2.2重量%であった。

【0068】

疎水性の末端キャップされた櫛形コポリマーの塗料特性

疎水性の末端キャップされた櫛形コポリマーのUCAR367ビニル/アクリルフラット塗料特性

本発明の櫛形コポリマーは、90-95クレブ単位の初期ストーマー粘度を得るために、ビニル/アクリルラテックス(UCAR367)系フラット塗料(顔料体積濃度=60%)と全アクリル(ロープレックスAC-417M)半艶有り塗料に組み込んだ。種々の塗料特性の意味と尺度は以下の通りである。

a) ストーマー粘度(初期および一晩貯蔵後)は、ストーマー粘度計により、せん断速度200秒⁻¹において測定し、クレブ単位(KU)で表す。

b) ICI粘度は、ICIプレートおよびコーン粘度系によって、10,000秒⁻¹において測定し、ポアズで表す。

c) 増粘効率(TE)は、初期ストーマー粘度を達成するために塗料中に必要とされる増粘剤の量(重量%)として測定した。

d) レネタ(Leneta)法によるレベリング(0~10の尺度で測定したもの; 0が最も悪く、10が最も良い)。

e) レネタ法による、中程度のバー、垂れが生じる湿潤膜厚(WFT、単位:ミル)より厚い湿潤膜厚を用いた垂れ下がり抵抗。

f) 黒色パネル上を転がすことによるスプッター抵抗(0~10の尺度で測定したもの; 0が最も悪く、10が最も良い)。

g) 60°グロス度は、60℃で視認した鏡面反射率グロスである。

【0069】

種々の疎水性の末端キャップされた櫛形コポリマーの塗料特性を、表1および2に示す。

【0070】

表 1

C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーのロープレックスAC-417Mアクリル半艶有り塗料特性

【表1】

10

20

30

40

| 実施例の 櫛形 コポリマー | PEG- 8000 (g) | RT-50 ⁽²⁾ (g) | 2% BF ⁽³⁾ (cps) | TE(%) | ストーマー 粘度 (KU) | ICI (ボアズ) | レベリング | 垂れ下 がり 抵抗 | スパッター 耐性 | 60° グロス |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------|---------------------|--------------|-------|-----------------|-------------|------------|
| 実施例 3 | 376 | 116 | 膨潤性 | 0.26 | 88/99 | 0.7 | 2 | 18 | 8 | 45.4 |
| 実施例 1 | 563 | 58 | 510 | 0.25 | 92/102 | 0.8 | 4 | 11 | 7 | 49.2 |
| 実施例 2 | 560 | 44 | 335 | 0.33 | 92/106 | 1.1 | 6 | 10 | 9 | 49.0 |
| 実施例 4 | 654 | 29 | 130 | 0.55 | 88/101 | 1.6 | 10 | 6 | 9 | 49.0 |
| 比較例 1 | | -- | 410 | 0.36 | 90/106 | 1.6 | 9 | 8 | 9 | 47.3 |
| 実施例 1 : 比較例 1 (1) 1:3 ブレンド | | | -- | 0.38 | 89/103 | 1.2 | 6 | 9 | 9 | 47.7 |
| 実施例 1 : 比較例 1 1:1 ブレンド | | | -- | 0.38 | 91/106 | 1.2 | 7 | 10 | 8 | 47.0 |

(1) 比較例 1 米国特許第5,574,127号公報の実施例 28 に従って調製された C₁₆ 末端キャップされた直鎖ポリ(アセタール-ポリエーテル)

(2) RT-50は、ローダミン(登録商標) T-50

(3) BF は、30 rpmでのブルックフィールド粘度測定結果

【0071】

表 2

C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの UCAR367 ビニル / アクリルフラット塗料特性

【表 2】

| 実施例の 櫛形 コポリマー | PEG- 8000 (g) | RT-50 (g) | 2% BF (cps) | TE(%) | ストーマー 粘度 (KU) | ICI (ボアズ) | レベリング | 垂れ下 がり 抵抗 | スパッター 耐性 | 60° グロス |
|------------------------------|---------------------|--------------|----------------|-------|---------------------|--------------|-------|-----------------|-------------|------------|
| 実施例 3 | 376 | 116 | 膨潤性 | 0.59 | 94/108 | 0.9 | 9 | 6 | 9 | |
| 実施例 1 | 563 | 58 | 510 | 0.54 | 93/109 | 1.4 | 9 | 6 | 9 | |
| 実施例 2 | 560 | 44 | 335 | 0.58 | 97/113 | 1.9 | 9 | 6 | 9 | |
| 実施例 4 | 654 | 29 | 130 | 0.88 | 94/110 | 2.5 | 9 | 6 | 9 | |
| 比較例 1 | | -- | 410 | 0.63 | 97/109 | 2.2 | 9 | 6 | 9 | |
| 実施例 1 : 比較例 1 1:3 ブレンド | | | -- | 0.64 | 96/114 | 2.3 | 9 | 6 | 9 | |
| 実施例 1 : 比較例 1 1:1 ブレンド | | | -- | 0.63 | 95/111 | 1.8 | 9 | 6 | 9 | |

【0072】

実施例 6

C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

以下の試薬を用いて、実施例 5 を繰り返した。

- a) PEG-8000 - 1000 g
- b) ローダミン T-50 - 44.5 g
- c) 水酸化ナトリウム - 35 g
- d) ジプロモメタン - 19 g
- f) 臭化セチル - 100 g

【0073】

こうして形成された C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は 25,672 であった(多分散度 ~ 1.8)。これは、水に溶解した(2% 溶液 30 rpm、22 におけるブルックフィールド粘度 ~ 250 cps)。

【0074】

実施例 7

C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する櫛形コポリマーの調製

P E G -8000、ローダミン T -50およびジブロモメタンを共重合することにより形成されたターポリマーが臭化セチルと反応しなかったこと以外は、以下の試薬を用いて、実施例 5 を繰り返した。

- a) P E G -8000 - 750 g
- b) ローダミン T -50 - 154 g
- c) 水酸化ナトリウム - 35 g
- d) ジブロモメタン - 20 g

【 0 0 7 5 】

こうして形成された櫛形コポリマーの重量平均分子量は 3 1 , 9 1 8 であった (多分散度 ~ 1 . 7 9) 。これは、水に溶解した (6 % 溶液 3 0 r p m 、 2 2 におけるブルックフィールド粘度 ~ 1 2 8 c p s) 。

【 0 0 7 6 】

実施例 8C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

以下の試薬を用いて実施例 5 を繰り返し、P E G -8000、ローダミン T -50およびジブロモメタンを共重合することにより形成されたターポリマーを臭化セチルで末端キャップした。

- a) P E G -8000 - 750 g
- b) ローダミン T -50 - 154 g
- c) 水酸化ナトリウム - 35 g
- d) ジブロモメタン - 20 g
- e) 臭化セチル - 55 g

【 0 0 7 7 】

こうして形成された C₁₆ 末端キャップされた櫛形コポリマーは、水に溶解した (2 % 溶液 3 0 r p m 、 2 2 におけるブルックフィールド粘度 ~ 7 6 0 c p s) 。

【 0 0 7 8 】

実施例 9C₁₆ / C₁₈ ペンダント疎水性基を含有する櫛形コポリマーの調製

以下の試薬を用いて、実施例 7 を繰り返した。

- a) P E G -8000 - 751 g
- b) ローダミン T -50 - 232 g
- c) 水酸化ナトリウム - 35 g
- d) ジブロモメタン - 22 g

【 0 0 7 9 】

こうして形成された櫛形コポリマーの重量平均分子量は 2 4 , 4 8 1 であった (多分散度 ~ 1 . 9 3) 。これは、水に溶解した (6 % 溶液 3 0 r p m 、 2 2 におけるブルックフィールド粘度 ~ 1 2 8 c p s) 。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 0C₁₆ 末端キャップされた P E G -8000 / ビスフェノール - A / メチレンターポリマーの調製

以下の試薬を用いて、実施例 7 を繰り返した。

- a) P E G -8000 - 1000 g
- b) ビスフェノール - A ポリエトキシレート - 27 g
(O : M A C O L R D 230 E) (ピーピージー・インダストリーズ社製)
- c) 水酸化ナトリウム - 35 g
- d) ジブロモメタン - 22 g
- (e) 臭化セチル - 100 g

【 0 0 8 1 】

こうして形成されたターポリマーは、水に溶解した（2%溶液 30 rpm、22 におけるブルックフィールド粘度～588 cps）。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 1

ローダミン（登録商標）T-12/90を用いる、C₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミン（登録商標）T-50の代わりにローダミン（登録商標）T-12/90を用いて、実施例 5 を繰り返した。注：ロディア・インコーポレイテッド社製ローダミン（登録商標）T-12/90は、獣脂基（C₁₆ および C₁₈ 疎水性基の混合物）とエチレンオキサイド20モルをベースとするエトキシ化3級アミンである。

10

【 0 0 8 3 】

櫛形コポリマーを製造するのに用いた種々の試薬を以下に記す。

- (a) PEG-8000 - 1000 g
- (b) ローダミン（登録商標）T-12/90 - 40 g
- (c) 水酸化ナトリウム - 34 g
- (d) ジブロモメタン - 20 g
- (e) 臭化セチル - 70 g

【 0 0 8 4 】

こうして形成されたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は19,000であり、多分散度は1.49であった。これは、水に溶解した（2%溶液 30 rpmにおけるブルックフィールド粘度～50 cps）。前記コポリマーのセチル含量およびオクタデシル含量はそれぞれ、2.3重量%および0.03重量%であった。

20

【 0 0 8 5 】

実施例 1 2

3-オクタデシロキシ-1,2-プロパンジオールを用いる、C₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミン（登録商標）T-50の代わりに3-オクタデシロキシ-1,2-プロパンジオールを用いて、実施例 5 を繰り返した。

- 1. PEG-8000 - 1000 g
- 2. DL-3-オクタデシロキシ-1,2-プロパンジオール - 11 g
- 3. 水酸化ナトリウム - 34 g
- 4. ジブロモメタン - 20 g
- 5. 臭化セチル - 70 g

30

【 0 0 8 6 】

こうして形成されたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は58,969であり、多分散度は1.99であった。これは、水に溶解した（2%溶液 30 rpmにおけるブルックフィールド粘度～540 cps）。前記コポリマーのセチル含量およびオクタデシル含量はそれぞれ、1.26重量%および0.14重量%であった。

40

【 0 0 8 7 】

実施例 1 3

C₁₈疎水性基を有するポリアセタールポリエーテル櫛形コポリマーの調製

末端キャップ剤として臭化セチルを用い、実施例 1 2 を繰り返した。

- 1. PEG-8000 - 820 g
- 2. DL-3-オクタデシロキシ-1,2-プロパンジオール - 8.2 g
- 3. 水酸化ナトリウム - 27 g
- 4. ジブロモメタン - 16.4 g

【 0 0 8 8 】

C₁₈ペンダント疎水性基を有する櫛形コポリマーの重量平均分子量は47,381であり、多分散度は1.72であった。これは、水に溶解した（7.3%溶液 30 rpmにお

50

けるブルックフィールド粘度 ~ 25 c p s)。前記コポリマーのセチル含量はそれぞれ、 0.17 重量%および 0.21 重量%であった。

【0089】

実施例 14

1-フェニル-1,2-エタンジオールを用いる、 C_{16} 末端キャップされた櫛形ポリマーの調製

3-オクタデシロキシ-1,2-プロパンジオールの代わりに1-フェニル-1,2-エタンジオールを用い、実施例 12 を繰り返した。

- | | | |
|-----------------------|----------|----|
| 1. PEG-8000 | - 1000 g | |
| 2. 1-フェニル-1,2-エタンジオール | - 4.7 g | 10 |
| 3. 水酸化ナトリウム | - 34 g | |
| 4. ジブロモメタン | - 20 g | |
| 5. 臭化セチル | - 70 g | |

【0090】

こうして得られた C_{16} 末端キャップされた櫛形ポリマーの重量平均分子量は $34,772$ であり、多分散度は 1.57 であった。これは、水に溶解した(2% 溶液 30 r p m)におけるブルックフィールド粘度 ~ 470 c p s)。前記コポリマーのセチル含量は、 1.95 重量%であった。

【0091】

実施例 15

ペンダントパーフルオロアルキル疎水性基を有する C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミン(登録商標) T-50の代わりに1H, 1H, 2H, 3H, 3H-ペンタフルオロウンデカン-1,2-ジオールを用い、実施例 1 を繰り返した。

- | | | |
|---|-----------|----|
| 1. PEG-8000 | - 100 g | |
| 2. 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-ペンタフルオロウンデカン-1,2-ジオール | - 1.67 g | |
| 3. 水素化ナトリウム(鉱油中、 60% 分散液) | - 4 g | |
| 4. テトラヒドロフラン | - 750 m L | |
| 5. ジブロモメタン | - 2.4 g | 30 |
| 6. 臭化セチル | - 11.5 g | |

【0092】

こうして得られた C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は $60,762$ であり、多分散度は 3.6 であった。これは、水に溶解した(2% 溶液 30 r p m)におけるブルックフィールド粘度 ~ 470 c p s)。前記コポリマーのセチル含量は、 0.5 重量%であった。

【0093】

実施例 16

1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノールを用いる、 C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミン(登録商標) T-50の代わりに1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノールを用い、実施例 5 を繰り返した。

- | | | |
|-------------------------|----------|--|
| 1. PEG-8000 | - 1000 g | |
| 2. 1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノール | - 4.7 g | |
| 3. 水酸化ナトリウム | - 34 g | |
| 4. ジブロモメタン | - 20 g | |
| 5. 臭化セチル | - 70 g | |

【0094】

こうして得られた C_{16} 末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は $34,870$ であり、多分散度は 1.95 であった。これは、水に溶解した(2.3% 溶液 30 r

10

20

30

40

50

p mにおけるブルックフィールド粘度～475 c p s)。前記コポリマーのセチル含量は、1.95重量%であった。

【0095】

実施例 17

ペンダントフルオロベンザル疎水性基を有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ジプロモメタンの代わりに3-フルオロベンザルプロマイドを用い、実施例1を繰り返した。用いた成分は以下の通りである。

- | | | |
|--|-----------|----|
| 1. PEG-8000 | - 100 g | |
| 2. テトラヒドロフラン | - 750 m L | 10 |
| 3. 3-フルオロベンザルプロマイド (ランカスター・シンセシス・インコーポレイテッド社製) | - 3.8 g | |
| 4. 水酸化ナトリウム (鉱油中、60%分散液) | - 4 g | |
| 5. 臭化セチル | - 6 g | |

【0096】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は11,079であり、多分散度は1.09であった。これは、水に膨潤した。前記コポリマーのセチル含量は、0.9重量%であった。

【0097】

実施例 18

異なる分子量のポリエチレングリコールの混合物とローダミンT-50を用いる、C₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ポリエチレングリコールの混合物とローダミンT-50を用い、実施例5を繰り返した。

- | | | |
|----------------------------|---------|--|
| 1. ポリエチレングリコール (Mw ~ 8000) | - 980 g | |
| 2. ポリエチレングリコール (Mw ~ 2000) | - 30 g | |
| 3. ローダミンT-50 | - 46 g | |
| 4. 水酸化ナトリウム | - 34 g | |
| 5. ジプロモメタン | - 20 g | |
| 6. 臭化セチル | - 70 g | |

【0098】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は49,844であり、多分散度は1.92であった。これは、水に溶解した(2%溶液 30 r p mにおけるブルックフィールド粘度～600 c p s)。前記コポリマーのセチル含量は、1.52重量%であった。

【0099】

実施例 19

ペンダントC₁₆疎水性基を含有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミンT-50の代わりに1-ヘキサデシルアミンを用い、実施例5を繰り返した。

- | | | |
|----------------|----------|----|
| 1. PEG-8000 | - 1000 g | |
| 2. 1-ヘキサデシルアミン | - 8 g | 40 |
| 3. 水酸化ナトリウム | - 34 g | |
| 4. ジプロモメタン | - 20 g | |
| 5. 臭化セチル | - 70 g | |

【0100】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は45,842であり、多分散度は1.74であった。これは、水に溶解した(2%溶液 30 r p mにおけるブルックフィールド粘度～520 c p s)。前記コポリマーのセチル含量は、1.5重量%であった。前記コポリマーの窒素含量は、29 p p mであった。

【0101】

実施例 20

10

20

30

40

50

(ジメチル-n-プロピル)シリルペンダント基を有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ジブロモメタンの代わりに、ジブロモメタンと(ジクロロメチル)ジメチル-n-プロピルシランの混合物を用い、実施例1を繰り返した。

1. PEG-8000 - 100 g
2. テトラヒドロフラン - 750 mL
3. 水素化ナトリウム(鉱油中、60%分散液) - 4 g
4. (ジクロロメチル)ジメチル-n-プロピルシラン(ランカスター・シンセシス・インコーポレイテッド社製) - 0.5 g
5. ジブロモメタン - 2 g
6. 臭化セチル - 7 g

10

【0102】

こうして得られたC₁₆末端キャップされたシリル化櫛形コポリマーの重量平均分子量は17,318であり、多分散度は1.27であった。これは、水に溶解した(4%溶液 30 rpmにおけるブルックフィールド粘度~17 cps)。

【0103】

実施例21

ペンダントボロナートフルオロフェニル疎水性基を含有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ローダミンT-50の代わりに4-フルオロベンゼン**ボロン**酸を用い、実施例5を繰り返した。

20

1. PEG-8000 - 1250 g
2. 4-フルオロベンゼン**ボロン**酸 - 3 g
3. 水酸化ナトリウム - 34 g
5. ジブロモメタン - 20 g
6. 臭化セチル - 70 g

【0104】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は31,007であり、多分散度は1.6であった。これは、水に溶解した(1.7**重量**%溶液 30 rpmにおけるブルックフィールド粘度~220 cps)。前記コポリマーのセチル含量は、1.97**重量**%であった。前記コポリマーのホウ素含量は164 ppmであった。

30

【0105】

実施例22

ペンダント(ジメチル-n-プロピル)シリルペンダント疎水性基を含有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの調製

ジブロモメタンの代わりにジブロモメタンと(ジクロロメチル)ジメチル-n-プロピルシランの混合物を用い、実施例5を繰り返した。

1. PEG-8000 - 1152 g
2. 水酸化ナトリウム - 34 g
3. (ジクロロメチル)ジメチル-n-プロピルシラン - 3.6 g
4. ジブロモメタン - 17 g
5. 臭化セチル - 70 g

40

【0106】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマーの重量平均分子量は30,176であり、多分散度は1.5であった。これは、水に溶解した(2**重量**%溶液 30 rpmにおけるブルックフィールド粘度~230 cps)。前記コポリマーのセチル含量は、1.86**重量**%であった。

【0107】

実施例23

ペンダントフルオロフェニル疎水性基を有するC₁₆末端キャップされた櫛形コポリマー

50

の調製

ジブロモメタンの代わりに、ジブロモメタンと3-フルオロベンザルブロマイドの混合物を用い、実施例5を繰り返した。

- 1. PEG-8000 - 1152 g
- 2. 水酸化ナトリウム - 34 g
- 3. 3-フルオロベンザルブロマイド - 5 g
- 4. ジブロモメタン - 17 g
- 5. 臭化セチル - 70 g

【0108】

こうして得られたC₁₆末端キャップされた楡形コポリマーの重量平均分子量は31,492であり、多分散度は1.57であった。これは、水に溶解した(1.7重量%溶液30rpmにおけるブルックフィールド粘度~330cps)。前記コポリマーのセチル含量は、1.92重量%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 アージュン・シー・ソー
アメリカ合衆国19711 デラウェア州ニューアーク、ラングウォーター・ドライブ521番、シス
トルベリー・ファームズ

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開平10-176048(JP,A)
特開平10-324717(JP,A)
特表平08-510499(JP,A)
特表2002-517169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 85/00
C08F 8/02
C09D 5/02
C09D 151/00
C09D 201/04