

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5607538号  
(P5607538)

(45) 発行日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)

(24) 登録日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 G 18/00 (2006. 01)</b>	C O 8 G 18/00 C
<b>C O 9 D 11/30 (2014. 01)</b>	C O 9 D 11/30
<b>B 4 1 M 5/00 (2006. 01)</b>	B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 15 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538098 (P2010-538098)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年12月10日 (2008. 12. 10)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2011-506685 (P2011-506685A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成23年3月3日 (2011. 3. 3)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/086114		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02009/076377		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成21年6月18日 (2009. 6. 18)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成23年12月12日 (2011. 12. 12)		7
(31) 優先権主張番号	61/005, 963	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成19年12月10日 (2007. 12. 10)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

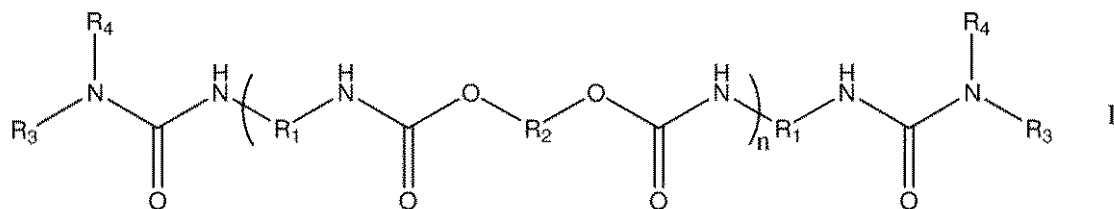
(54) 【発明の名称】 ウレア末端エーテル型ポリウレタンおよびそれらの水性分散系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般構造 (I) :

【化 1】



10

(式中、

R<sub>1</sub> = ジイソシアネートからのアルキル、置換アルキル、置換アルキル / アリールであり、R<sub>2</sub> = ジオールからのアルキル、置換 / 分岐アルキルであり、R<sub>3</sub> = アミン末端基からのアルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり、R<sub>4</sub> = アミン末端基からの水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり、

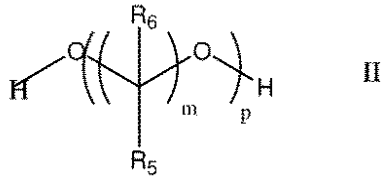
20

$n = 2 \sim 30$  であり；

そしてここで  $R_2 = Z_1$  または  $Z_2$  であり、少なくとも 1 つの  $Z_1$  および少なくとも 1 つの  $Z_2$  がポリウレタン組成物中に存在しなければならず；

【化 2】

$Z_1 =$



10

であり、

$m$  は 3 以上 ~ 約 12 であり、

$p$  は 2 以上であり、

$R_5$ 、 $R_6$  = 水素、アルキル、置換アルキル、アリールであり；ここで  $R_5$  は各 -  $C R_5 R_6$  に関して同じものまたは異なるものであり；ここで  $R_5$  と  $R_5$  または  $R_6$  とは一緒になって環状構造を形成することができ；

$Z_2$  はイオン基で置換されたジオールである）

の少なくとも 1 種の化合物を含むポリウレタン組成物のインクジェットインク用水性分散系であって、

20

ウレア末端ポリウレタンのウレア含有率がポリウレタンの少なくとも 2 重量% およびポリウレタンの多くとも 4.3 重量% であり、

ここで、前記ウレア末端ポリウレタンのウレア含有率は、連鎖停止アミンの重量を、他のポリウレタン成分及び連鎖停止アミンの合計重量で割り算し、その結果を重量% で表示するものであり、

前記水性分散系を含むインクジェットインクが、紙または織物材料に印刷可能である、水性分散系。

【請求項 2】

構造 II のポリエーテルジオールがポリエーテルジオールの少なくとも 50 重量パーセントである請求項 1 に記載のポリウレタン。

30

【請求項 3】

構造 II のポリエーテルジオールがポリエーテルジオールの少なくとも 75 重量パーセントである請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 4】

構造 II のポリエーテルジオールがポリエーテルジオールの少なくとも 90 重量パーセントである請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 5】

構造 II のポリエーテルジオールが 200 ~ 5000 の数平均分子量を有する請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 6】

40

構造 II のポリエーテルジオールが 240 ~ 3600 の数平均分子量を有する請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 7】

構造 II のポリエーテルジオールが  $m = 3$  または 4 を有する請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 8】

$R_5$  および  $R_6$  が水素である請求項 7 に記載のポリウレタン。

【請求項 9】

構造 II のポリエーテルジオールが  $m = 3$  を有し、このエーテルが生化学形質転換から誘導される基である請求項 1 に記載のポリウレタン。

50

## 【請求項 10】

基  $R_3$  および  $R_4$  がアルキルである請求項 1 に記載のポリウレタン。

## 【請求項 11】

基  $R_3$  および  $R_4$  が非イオン性の親水性基で置換されている請求項 1 に記載のポリウレタン。

## 【請求項 12】

基  $R_3$  および  $R_4$  がメトキシエチルである請求項 1 に記載のポリウレタン。

## 【請求項 13】

前記ポリウレタンのイオン含有率がポリウレタンの 100 g 当たり 10 ~ 210 ミリ当量である請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

10

## 【請求項 14】

前記ポリウレタンのイオン含有率がポリウレタンの 100 g 当たり 20 ~ 140 ミリ当量である請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

## 【請求項 15】

(a) (i) 少なくとも 1 種のジオール  $Z_1$ 、(ii) ジイソシアネートを含む少なくとも 1 種のポリイソシアネート成分、および (iii) イオン基、 $Z_2$  を含有する少なくとも 1 種のイソシアネート反応性成分を含む少なくとも 1 種の親水性反応剤を含む反応剤を提供するステップと；

(b) (i)、(ii) および (iii) を水混和性有機溶媒の存在下に接触させてイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを形成するステップと；

20

(c) 水を加えて水性分散系を形成するステップと；

(d) ステップ (c) の前に、それと同時にまたはその後で、前記イソシアネート官能性プレポリマーを第一級または第二級アミンで連鎖停止するステップと、

を含む、ウレア末端ポリウレタンを含むインクジェットインク用ポリウレタン組成物の製造方法であって、

前記ウレア末端ポリウレタンのウレア含有率が、ポリウレタンの少なくとも 2 . 5 重量 % であり、多くとも 4 . 3 重量 % であり、

ここで、前記ウレア末端ポリウレタンのウレア含有率が、連鎖停止アミンの重量を、他のポリウレタン成分及び連鎖停止アミンの合計重量で割り算し、その結果を重量 % で表示するものであり、

30

前記ポリウレタンが、紙または織物材料に印刷するためのインクジェットインクの成分として用いられる、

インクジェットインク用ポリウレタン組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 関連出願の相互参照

本出願は、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、(2007年12月10日出願の)米国仮特許出願第61/005,963号明細書の優先権を主張するものである。

40

## 【0002】

本発明は、ある種のポリエーテルジオールをベースとする水分散性のウレア末端ポリウレタン、かかるポリウレタンの水性分散系、かかる水性分散系のインクジェットインクおよびそれらの製造に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

ポリウレタンは、かなりの範囲の物理的および化学的特性を持った材料であり、コーティング、接着剤、繊維、発泡体およびエラストマーなどの様々な用途で幅広く使用されている。これらの用途の多くについては、ポリウレタンは有機溶媒型溶液として使用される。しかしながら、最近になって環境上の懸念から、溶媒型ポリウレタンが多くの用途にお

50

いて水性分散系によって置き換えられることが起こってきた。

【 0 0 0 4 】

ポリウレタンポリマーは、本開示の目的のためには、ポリマー主鎖が（例えば、2官能性またはより高次官能性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーポリイソシアネートからの）イソシアネート基と（例えば、2官能性またはより高官能性のモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーポリオールからの）ヒドロキシル基との反応に由来するウレタン結合を含有するポリマーである。かかるポリマーはまた、ウレタン結合に加えて、ウレアなどの他のイソシアネート由来結合、ならびに出発ポリイソシアネート成分および/またはポリオール成分中に存在する（例えば、エステルタイプおよびエーテル型結合などの）他のタイプの結合を含有してもよい。

10

【 0 0 0 5 】

ポリウレタンポリマーは、様々な周知の方法によって製造することができるが、多くの場合、先ずポリオール、ポリイソシアネートおよび他の任意の化合物からイソシアネート末端「プレポリマー」を製造し、次に所望の最終用途に適切な分子量および他の特性を有するポリマーを得るためにこのプレポリマーを鎖延長するおよび/または連鎖停止することによって製造される。3官能性およびより高官能性出発成分を、（単一鎖延長とは対照的に）ある程度の分岐および/または架橋をポリマー構造に付与するために利用することができる。

【 0 0 0 6 】

ポリウレタンは、Statutory Invention Registration（法定発明登録）US H2113に開示されているように、しかしポリウレタンが10超のヒドロキシル価を有し、従って記載されるポリウレタンがウレア末端ではないという制約付きでジオールから製造された。ポリウレタンは、EP第1167466号明細書、米国特許出願公開第2004/0092622号明細書および同第2003/0184629号明細書に開示されているようにポリエーテルジオールから製造されたが、これらのポリウレタンはジまたはトリアミンで鎖延長され、ジまたはトリアミン鎖延長によって架橋されたポリウレタンをもたらすであろう。米国特許出願公開第2004/0229976号明細書は、特に、多くとも2.0重量%のポリウレタンウレアをポリウレタン樹脂中に有する顔料が分散した水性記録液体での水分散性のポリウレタン樹脂の使用を記載している。

20

30

【 0 0 0 7 】

ポリウレタンはまた、（それらの開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される）米国特許第6,852,823号明細書、同第6,946,539号明細書、米国特許出願公開第2005/0176921A1号明細書、（2005年12月6日出願の）共同所有される同時係属中の米国特許出願第11/294850号明細書、およびConjeevaramら（J. Polym. Sci., 23（1985）、429ページ）に開示されているような、ポリトリメチレンエーテルグリコール（「PO3G」）ベースのホモポリマーおよびコポリマーを使用して製造された。PO3Gおよびその前駆体の最も一般的な供給源は、前述の特許および出願に記載されている生合成経路からである。生合成経路に少なくとも部分的に由来するポリウレタンは、それらが我々の石油化学工業への依存度を低下させるので、今日では重要である。

40

【 0 0 0 8 】

上に指摘されたように、環境上の理由から、ポリウレタンの水性分散系がまた提案されてきた。ポリウレタンの水性分散系は、顔料入りおよび無色コーティング、織物処理剤、塗料、印刷インク、接着剤および表面仕上げ剤を含むが、それらに限定されない、多数の最終用途に応用されてきた。一般にこれらのポリウレタン分散系は、自由に加えられる材料として調合物に加えられ、したがって調合物中で非干渉樹脂として挙動する。前記のポリウレタン樹脂は水性分散系へと調合し、様々な調合物用の、特に顔料用およびインクジェットインクのための顔料入りインク用の添加物として使用することができ、調合物は幾つかの性能パラメーターで一般に改善されるが、多くの場合に他の調合特性の劣化があ

50

る。例えば、水性インクジェットインクへのポリウレタン樹脂添加物は、印刷された画像の耐汚れ性および耐水性を向上させることができるが、熱安定性に関連して劣り、多くの場合にサーマルインクジェット装置で使用するできない。このように、調合物の特性の全部とは言わなくてもほとんどで改善された性能を提供するポリウレタン樹脂およびそれらの分散系が依然として必要とされている。

【 0 0 0 9 】

上記刊行物のどれも、ポリエーテル中に少なくとも2つのジオールと、ジオールのヒドロキシル基の間に少なくとも3、しかし12未満の(置換)メチレン基とを有する、ある種のポリオールをベースとする水分散性のウレア末端エーテル型ポリウレタンを開示していない。生合成経路に一部由来することができる、本明細書で発見されたこの新規クラスのポリウレタンは、特性の独特なバランスを有し、幾つかの他の特性を犠牲にして1つの特性を高めるものではない。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

塗料、インクジェットインクなど用の添加物として、または顔料および他の粒子用の分散剤としてのポリウレタンの使用は、向上した特性の塗料およびインクを製造するための手段として十分に確立されている。新規の改善されたウレア末端ポリウレタンの熱心な探究中に、主たるイソシアネート反応性基が、ある種のポリエーテルジオールに少なくとも一部由来するヒドロキシルである、ウレア末端ポリウレタンをベースとする新規クラスのポリウレタンが見いだされた。これらの分散剤中のイオン含有量は、イオン置換を有するイソシアネートまたはイソシアネート反応性成分に由来することができる。

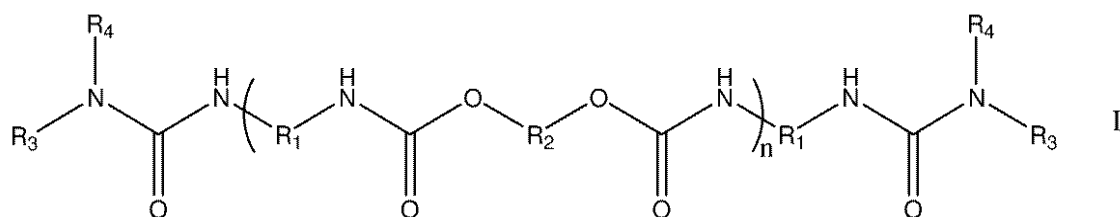
20

【 0 0 1 1 】

一態様では、本発明は、ウレア末端ポリウレタン分散剤が一般構造 ( I ) :

【 0 0 1 2 】

【化 1】



30

【 0 0 1 3 】

( 式中、

$R_1$  = ジイソシアネートからのアルキル、置換アルキル、置換アルキル / アリールであり、

$R_2$  = ジオールからのアルキル、置換 / 分岐アルキルであり、

$R_3$  = アミン末端基からのアルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり、

40

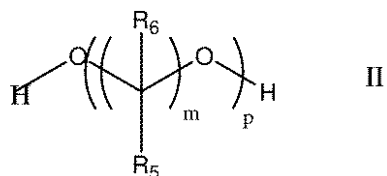
$R_4$  = アミン末端基からの水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり；

$n = 2 \sim 30$  であり；

そしてここで  $R_2 = Z_1$  または  $Z_2$  であり、少なくとも1つの  $Z_1$  および少なくとも1つの  $Z_2$  がポリウレタン組成物中に存在しなければならず；

【 0 0 1 4 】

## 【化 2】

Z<sub>1</sub> =

## 【 0 0 1 5 】

であり、

m は 3 以上 ~ 約 1 2 であり、

p は 2 以上であり、

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> = 水素、アルキル、置換アルキル、アリールであり；ここで R<sub>5</sub> は各 - C R<sub>5</sub> R<sub>6</sub> に関して同じものまたは異なるものであり；ここで R<sub>5</sub> と R<sub>5</sub> または R<sub>6</sub> とは一緒になって環状構造を形成することができ；

Z<sub>2</sub> はイオン基で置換されたジオールである )

の少なくとも 1 種の化合物を含む、ウレア末端ポリウレタンを含むポリウレタン組成物の水性分散系であって、

一般構造 ( I ) のウレア末端ポリウレタンのウレア含有率がポリウレタンの少なくとも 2 重量 % およびポリウレタンの多くとも約 1 4 重量 % である水性分散系に関する。

## 【 0 0 1 6 】

構造 I はウレア末端成分を示し、構造 I I は、構造 I のための構成要素であるポリエーテルジオールを示す。

## 【 0 0 1 7 】

本発明はまた、水を含む連続相と、水分散性のウレア末端ポリウレタンを含む分散相とを含む水性分散系に関する。本発明はさらに、ポリウレタンを分散系の連続相中に分散可能にするために十分な量のイオン官能性を含有する、上に一般的に述べられたようなウレア末端ポリウレタンを含む水性ポリウレタン組成物に関する。好ましくは、ポリウレタンはイオンで安定化されるポリウレタンポリマーである。

## 【 0 0 1 8 】

水性分散系の連続相は、水に加えて、水混和性の有機溶媒をさらに含んでもよい。有機溶媒の好ましいレベルは、連続相の重量を基準として、約 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % である。

## 【 0 0 1 9 】

水性分散系の分散相は好ましくは、分散系の総重量の約 1 0 重量 % ~ 約 5 5 重量 % である。

## 【 0 0 2 0 】

本発明はまた、ステップ：

( a ) ( i ) ジオールを含むポリエーテルジオール { 構造 I I } 成分、( i i ) ジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、ならびに ( i i i ) ( 1 ) イオン基を含有するモノまたはジイソシアネート、および ( 2 ) イオン基を含有するイソシアネート反応性成分からなる群から選択される化合物を含む親水性反応剤を含む反応剤を提供するステップと；

( b ) ( i )、( i i ) および ( i i i ) を水混和性有機溶媒の存在下に接触させてイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを形成するステップと；

( c ) 水を加えて水性分散系を形成するステップと；

( d ) ステップ ( c ) の前に、それと同時にまたはその後で、イソシアネート官能性プレポリマーを第一級または第二級アミンで連鎖停止するステップと  
を含むウレア末端ポリウレタンを含む水性ポリウレタン組成物の水性分散系の製造方法に関する。

## 【 0 0 2 1 】

連鎖停止アミンは典型的には、実質的にあらゆる残存イソシアネート官能性と反応するための量で水の添加前に加えられる。連鎖停止アミンは好ましくは非イオン性第二級アミンである。

## 【 0 0 2 2 】

親水性反応剤がイオン化可能な基を含有する場合、水の添加（ステップ（c））時に、イオン化可能な基は、ポリウレタンを安定に分散させ得るような量で（イオン化可能な基のタイプに依存して）酸または塩基を加えることによってイオン化されなければならない。

## 【 0 0 2 3 】

好ましくは、反応中のあるポイントで（一般に水の添加後におよび鎖延長後に）、有機溶媒は真空下に実質的に除去されて本質的に溶媒を含まない分散系を生成する。

## 【 0 0 2 4 】

上記の構造 I I に示されるポリエーテルジオールをベースとするウレア末端ポリウレタンの水性分散系は、分散性、親水性、可撓性、強靱性、および加工性の新規なおよび独特のバランスを潜在的に提供する。これらのポリエーテルジオールの使用は、ポリエチレングリコール（PEG）と比較して向上した耐水性およびより低い融点を提供する。これらのウレア末端ポリウレタン組成物は、より可撓性で、より分散性であり、ポリエチレングリコール（PEG）またはポリ（1, 2 - プロピレングリコール）（PPG）から誘導されたポリウレタンより顔料および他の成分との向上した相互作用を有する。ポリウレタン水性分散系（PUD）について、以前のPUD開発がPPG、PEG、およびPO4Gに限定され、イソシアネート反応性基、典型的にはアルコールで停止され、こうしてウレタン/アルコール末端ポリウレタンをもたらしたのに対して、ポリエーテルジオール（構造 I I）でのウレア末端ポリウレタンの使用はまた特性の新しいバランスを提供する。

## 【 0 0 2 5 】

一般に、これらのポリウレタン分散系は、自由に加えられる材料として調合物に加えられ、したがって調合物中で非干渉樹脂として挙動する。あるいはまた、これらのポリウレタンは、顔料、医薬品および他の小さい粒子用の分散剤として使用することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 6 】

本明細書に言及される全ての刊行物、特許出願、特許および他の参考文献は、特に明記しない限り、完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される。

## 【 0 0 2 7 】

特に定義しない限り、本明細書に用いられる技術的および科学的用語は、本発明が属する技術の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。矛盾が生じた場合には、定義を含めて、本明細書が優先される。

## 【 0 0 2 8 】

明記される場合を除いて、商標は大文字で示される。

## 【 0 0 2 9 】

特に明記しない限り、全ての百分率、部、比などは重量による。

## 【 0 0 3 0 】

量、濃度、または他の値もしくはパラメーターが範囲か、好ましい範囲か好ましい上限値と好ましい下限値とのリストかのどれかとして与えられるとき、これは、範囲が別々に開示されているかどうかにかかわらず、任意の上限範囲または好ましい値と任意の下限範囲または好ましい値との任意のペアから形成される全ての範囲を具体的に開示するとして理解されるべきである。数値の範囲が本明細書に列挙される場合、特に明記しない限り、範囲は、その終点、および範囲内の全ての整数および分数を包含することを意図される。本発明の範囲が範囲を画定するときに列挙される具体的な値に限定されることは意図されない。

## 【 0 0 3 1 】

用語「約」がある値または範囲の終点を記載するのに用いられるとき、本開示は、言及される具体的な値または終点を包含すると理解されるべきである。

## 【 0 0 3 2 】

本明細書で用いるところでは、用語「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含まれる (includes)」、「をはじめとする (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」またはそれらの任意の他の変形は、非排他的な包含をカバーすることを意図される。例えば、要素のリストを含むプロセス、方法、物品、もしくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確にリストされないか、またはかかるプロセス、方法、物品、もしくは装置に固有である他の要素を包含してもよい。さらに、相反する記載がない限り、「または」は、包含的な「または」を意味し、そして排他的な「または」を意味しない。例えば、条件 A または B は、次のいずれか 1 つで満たされる：A は真であり（または存在し）かつ B は偽である（存在しない）、A は偽であり（または存在せず）かつ B は真である（または存在する）、ならびに A および B の両方とも真である（または存在する）。

## 【 0 0 3 3 】

単数形（「a」または「an」）の使用は、本発明の要素および成分を記載するために採用される。これは、便宜上および本発明の一般的な意味を与えるために行われるにすぎない。この記載は、1 つまたは少なくとも 1 つを包含すると読まれるべきであり、そして単数はまた、それが複数ではないことを意味することが明確でない限り複数を包含する。

## 【 0 0 3 4 】

本明細書での材料、方法、および実施例は例示的なものであるにすぎず、具体的に述べられる場合を除いて、限定的であることを意図されない。本明細書に記載されるものに類似のまたは等価の方法および材料は、本発明の実施または試験に使用することができ、好適な方法および材料は本明細書に記載される。

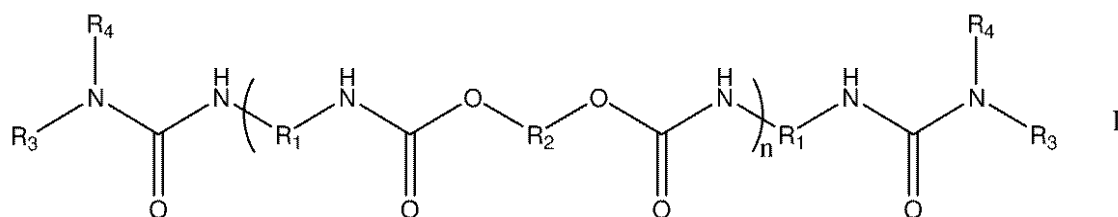
## 【 0 0 3 5 】

水分散性のウレア末端ポリエーテルポリウレタン

ポリウレタンは、構造 I ) のウレア末端ポリウレタンである。

## 【 0 0 3 6 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 3 7 】

式中、

$\text{R}_1$  = ジイソシアネートからのアルキル、置換アルキル、置換アルキル / アリールであり、

$\text{R}_2$  = ジオールからのアルキル、置換 / 分岐アルキルであり、

$\text{R}_3$  = アミン末端基からのアルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり、

$\text{R}_4$  = アミン末端基からの水素、アルキル、非イソシアネート反応性置換 / 分岐アルキルであり；

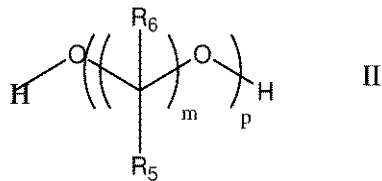
$n = 2 \sim 30$  であり；

そしてここで  $\text{R}_2 = \text{Z}_1$  または  $\text{Z}_2$  であり、少なくとも 1 つの  $\text{Z}_1$  および少なくとも 1 つの  $\text{Z}_2$  がポリウレタン組成物中に存在しなければならず；



【 0 0 3 8 】

【 化 4 】

 $Z_1 =$ 

【 0 0 3 9 】

10

であり、

mは3以上～約12であり、

pは2以上であり

$R_5$ 、 $R_6$  = 水素、アルキル、置換アルキル、アリールであり；ここで $R_5$ は各 - C  $R_5$   $R_6$  に関して同じものまたは異なるものであり；ここで $R_5$ と $R_6$ または $R_6$ とは一緒になって環状構造を形成することができ；

 $Z_2$ はイオン基で置換されたジオールであり；

式中、一般構造 I のウレア末端ポリウレタンのウレア含有率はポリウレタンの少なくとも2重量%および多くとも約14重量%である。

【 0 0 4 0 】

20

構造 I はウレア末端ポリウレタンを示し、構造 I I は、構造 I のための構成要素であるポリエーテルジオールを示す。

【 0 0 4 1 】

ポリウレタンは、

( a ) 構造 ( I I ) に示されるポリエーテルジオールを含むポリエーテルジオール成分と；

( b ) ジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と；

( c ) 水中のポリウレタンの安定な分散系を維持するために必要とされる量でのイオン官能性成分であって、イソシアネートおよび/またはイソシアネート反応性官能性を含むイオン官能性成分と；

30

( d ) ウレア末端を生成するための非イオン性の第一級または第二級アミンとを含む成分から製造される。

【 0 0 4 2 】

ポリウレタンの重要な特徴は、ポリエーテルジオールおよびウレア末端をもたらす第一級または第二級アミンである。理論に制約されることなく、これらのポリウレタンは、インクジェットインク、医薬品調合物などにフリー追加物として加えられたときにより良好に機能するかまたは顔料など用の分散剤として働く。同様に、ポリエーテルジオール/ウレア末端組み合わせは、顔料などとのより不十分な性能をもたらす得る汚染および/または甚だしい架橋を持たない比較的純粋なポリウレタンを生成するように思われる。

【 0 0 4 3 】

40

ポリウレタンを製造するために用いられる方法は上記の構造が最終生成物中に存在するウレア末端ポリウレタンポリマーを一般にもたすことが理解されるべきである。しかしながら、最終生成物が典型的には、その一部が上記ウレア末端ポリウレタンポリマーであり、他の部分が他のポリマー生成物の正規分布であり、そして様々な比の未反応モノマーを含有する可能性がある、生成物の混合物であろうことは理解される。得られたポリマーの不均一性は、当業者に明らかであるように、選択される反応剤および選択される反応条件に依存するであろう。

【 0 0 4 4 】

ポリエーテルジオール成分

上に示されたように、ポリエーテルジオール成分は、ポリエーテルジオール成分の重量

50

を基準として少なくとも約 50 重量%の Z<sub>1</sub> 構造 (I I) として示されるポリエーテルジオール、より好ましくは少なくとも約 66 重量%の構造 (I I) に示されるポリエーテルジオール、さらにより好ましくは少なくとも約 75 重量%の構造 (I I) に示されるポリエーテルジオール、なお一層さらにより好ましくは少なくとも約 90 重量%の構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールを含む。

【0045】

一実施形態では、構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールは、例えば、ポリオール、ポリアミン、ポリチオール、ポリチオアミン、ポリヒドロキシチオールおよびポリヒドロキシルアミンなどの他のオリゴマーおよび/またはポリマー多官能性イソシアネート反応性化合物とブレンドされてもよい。ブレンドされるとき、2 官能性成分、より好ましくは、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリレートジオール、ポリオレフィンジオールおよびシリコンジオールをはじめとする 1 種以上のジオールを使用することが好ましい。

【0046】

構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールは、繰返し単位の少なくとも 50 % がエーテル化学基中に 3 ~ 12 個のメチレン基を有するオリゴマーおよびポリマーである。繰返し単位のより好ましくは約 75 % ~ 100 %、さらにより好ましくは約 90 % ~ 100 %、なお一層より好ましくは約 99 % ~ 100 % がエーテル化学基中の 3 ~ 12 個のメチレン基である (構造 (I I) において  $m = 3 \sim 12$ )。メチレン基の好ましい数は 3 または 4 である。

【0047】

構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールは、 $m = 3 \sim 12$  であるアルファ、オメガジオールを含むモノマーの重縮合によって製造することができる。こうして、上に示される構造結合を含有するポリマーまたはコポリマーをもたらす。上に示されたように、繰返し単位の少なくとも 50 % は 3 ~ 12 個のメチレンエーテル単位である。

【0048】

構造 (I I) に示されるポリエーテルジオール {ここで  $p$  は 1 超である} をベースとするオリゴマーおよびポリマーは、構造 (I I) に示される 2 ~ 約 50 個のエーテルジオール繰返し基；より好ましくは構造 (I I) に示される約 5 ~ 約 20 個のエーテルジオール繰返し基を有する (ここで  $p$  は繰返し基の数を示す)。構造 (I I) において  $R_5$  および  $R_6$  は水素、アルキル、置換アルキル、アリールであり；ここで  $R_5$  および  $R_6$  は各置換メチレン基と同じものまたは異なるものであり、ここで  $R_5$  および  $R_6$  は一緒になって環状構造を形成することができる。置換アルキル基は、限定量の三価アルコールが許容され得る下記の場合を除いてイソシアネート反応性基を好ましくは含有しない。一般に、置換アルキルは、ポリウレタン製造中に不活性であることを意図される。

【0049】

3 ~ 12 個のメチレンエーテル単位に加えて、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドに由来する他のポリアルキレンエーテル繰返し単位などの、より少ない量の他の単位が存在してもよい。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのエポキシドに由来するエチレングリコールおよび 1, 2 - プロピレングリコールの量は、全ポリエーテルジオール重量の 10 % 未満に制限される。好ましいポリエーテルジオールは、ポリトリメチレンエーテルグリコール (「PO3G」) に由来する。用いられる PO3G は、様々な周知の化学ルートのいずれかによってかまたは生化学的変換ルートによって得ることができる。この生物化学的に得られる 1, 3 - プロパンジオールは、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、(2007 年 7 月 24 日出願の) 共同所有される同時係属中の米国特許出願第 11 / 782098 号明細書に見いだすことができる。

【0050】

製造用の出発原料は、所望のポリエーテルジオール、出発原料の入手可能性、触媒、装置などに依存し、「1, 3 ~ 12 - ジオール反応剤」を含む。「1, 3 ~ 12 - ジオール

10

20

30

40

50

反応剤」とは、1, 3 - ジオール、ならびに好ましくは2 ~ 50の重合度を有する1, 3 - ジオールのオリゴマーおよびプレポリマー、ならびにそれらの混合物を意味する。場合によっては、10%以上までの低分子量オリゴマーを、それらが入手可能である場合に使用することが望ましいかもしれない。このように、好ましくは出発原料は1, 3 - ジオールならびにその二量体および三量体を含む。特に好ましい出発原料は、1, 3 - ジオール反応剤の重量を基準として、約90重量%以上の1, 3 - ジオール、より好ましくは99重量%以上の1, 3 - ジオールからなる。

#### 【0051】

上に示されたように、構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、3 ~ 12個のメチレンエーテル単位に加えてより少量の他のポリアルキレンエーテル繰り返し単位を含むとしてもよい。ポリ(3 ~ 12)メチレンエーテルグリコールを製造するのに使用するためのモノマーは、それ故、1, 3 - プロパンジオール反応剤に加えて50重量%以下(好ましくは約20重量%以下、より好ましくは約10重量%以下、さらにより好ましくは約2重量%以下)のコモノマージオールを含むことができる。本方法での使用に好適であるコモノマージオールには、脂肪族ジオール、例えば、エチレングリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサジオール、および3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - ヘキサデカフルオロ - 1, 12 - ドデカンジオール; 脂環式ジオール、例えば、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよびイソソルビド; ならびにポリヒドロキシ化合物、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトールが含まれる。本発明を実施するのに有用な構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、(その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される)米国特許第6, 608, 168号明細書に記載されているなどの、例えば、脂肪族または芳香族二酸またはジエステルからの、少量の他の繰り返し単位を含むことができる。構造(II)に示されるこのタイプのポリエーテルジオールはまた、「ランダムポリメチレンエーテルエステル」と呼ぶことができ、1, 3 - 12ジオール反応剤と、テレフタル酸、イソフタル酸、ピ安息香酸、ナフタル酸、ビス(p - カルボキシフェニル)メタン、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - スルホニルジ安息香酸、p - (ヒドロキシエトキシ)安息香酸、およびそれらの組み合わせ、ならびにジメチルテレフタレート、ビベンゾエート、イソフタレート、ナフタレートおよびフタレート; ならびにそれらの組み合わせなどの、約10 ~ 約0.1モル%の脂肪族または芳香族二酸またはそのエステルとの重縮合によって製造することができる。これらのうちで、テレフタル酸、ジメチルテレフタレートおよびジメチルイソフタレートが好ましい。

#### 【0052】

本発明に使用するための構造(II)に示される好ましいポリエーテルジオールは、約200 ~ 約5000、より好ましくは約240 ~ 約3600の範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有する。構造(II)に示されるポリエーテルジオールのブレンドもまた使用することができる。例えば、構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、構造(II)に示されるより高い分子量のポリエーテルジオールが約1000 ~ 約5000の数平均分子量を有し、構造(II)に示されるより低い分子量のポリエーテルジオールが約200 ~ 約750の数平均分子量を有する、好ましくは構造(II)に示されるより高い分子量のポリエーテルジオールとより低い分子量のポリエーテルジオールとのブレンドを含むことができる。構造(II)に示されるブレンドされたポリエーテルジオールの $M_n$ は好ましくは依然として約250 ~ 約3600の範囲にあるだろう。本明細書での使用に好ましい構造(II)に示されるポリエーテルジオールは、好ましくは約1.0 ~ 約2.2, より好ましくは約1.2 ~ 約2.2、さらにより好ましくは約1.5 ~ 約2.1の多分散性(

10

20

30

40

50

すなわち、 $M_w / M_n$ ) を有する典型的に多分散性のポリマーである。多分散性は、構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールブレンドを使用することによって調整することができる。

【 0 0 5 3 】

本発明に使用するための構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールは好ましくは、約 1 0 0 A P H A 未満、より好ましくは約 5 0 A P H A 未満の明度を有する。

【 0 0 5 4 】

他のイソシアネート反応性成分

上に示されたように、構造 (I I) に示されるポリエーテルジオールは、約 3 0 重量 % 以下の、より好ましくは約 2 0 重量 % 以下の他の多官能性イソシアネート反応性成分、最もとりわけオリゴマーおよび / またはポリマーポリオールとブレンドされてもよい。

【 0 0 5 5 】

好適な他のジオールは少なくとも 2 個のヒドロキシル基を含有し、好ましくは約 6 0 ~ 約 6 0 0 0 の分子量を有する。これらのうち、他のポリマージオールは数平均分子量によって最良に特徴付けられ、約 2 0 0 ~ 約 6 0 0 0 、好ましくは約 8 0 0 ~ 約 3 0 0 0 、より好ましくは約 1 0 0 0 ~ 約 2 5 0 0 の範囲であることができる。分子量はヒドロキシル基分析 (O H 価) によって測定することができる。

【 0 0 5 6 】

ポリマーポリオールの例には、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリ (メタ) アクリレート、ポリエステルアミド、ポリチオエーテル、ならびにエステルおよびカーボネート結合の両方が同じポリマー中に見いだされるポリエステル - ポリカーボネートなどの混合ポリマーが挙げられる。これらのポリマーの組み合わせもまた使用することができる。例えば、ポリエステルポリオールおよびポリ (メタ) アクリレートポリオールが同じポリウレタン合成に使用されてもよい。

【 0 0 5 7 】

好適なポリエステルポリオールには、多価、好ましくは、三価アルコールが任意選択的に加えられてもよい二価アルコールと、多塩基性 (好ましくは二塩基性) カルボン酸との反応生成物が含まれる。三価アルコールは、幾らかの分岐が起こり得るが、顕著な架橋が全く起こらないように多くとも約 2 重量 % に制限され、N C O プレポリマーまたはポリウレタンの適度の分岐が望ましい場合に使用されてもよい。これらのポリカルボン酸の代わりに、相当するカルボン酸無水物もしくは低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはそれらの混合物がポリエステルを製造するために使用されてもよい。

【 0 0 5 8 】

ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および / または複素環式またはそれらの混合物であってもよく、それらは、例えば、ハロゲン原子によって置換されていても、および / または不飽和であってもよい。次のものが例として言及される: コハク酸; アジピン酸; スベリン酸; アゼライン酸; セバシン酸; 1, 1 2 - ドデシル二酸; フタル酸; イソフタル酸; トリメリット酸; 無水フタル酸; テトラヒドロフタル酸無水物; ヘキサヒドロフタル酸無水物; テトラクロロフタル酸無水物; エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物; グルタル酸無水物; マレイン酸; 無水マレイン酸; フマル酸; 単量体脂肪酸と混合されてもよい、オレイン酸などの二量体および三量体脂肪酸; ジメチルテレフタレートならびにビス - グリコールテレフタレート。

【 0 0 5 9 】

構造 (I I) に示されるポリオールとブレンドするための好ましいポリエステルジオールは、ヒドロキシル末端のポリ (ブチレンアジペート)、ポリ (ブチレンスクシネート)、ポリ (エチレンアジペート)、ポリ (1, 2 - プロピレンアジペート)、ポリ (トリメチレンアジペート)、ポリ (トリメチレンスクシネート)、ポリ乳酸エステルジオールおよびポリカプロラクトンジオールである。他のヒドロキシル末端ポリエステルジオールは、ジオールとスルホン化ジカルボン酸とに由来する繰返し単位を含み、(その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される)

米国特許第 6, 316, 586 号明細書に記載されているように製造されるコポリエーテルである。好ましいスルホン化ジカルボン酸は、5 - スルホ - イソフタル酸であり、好ましいジオールは 1, 3 - プロパンジオールである。

【0060】

好適なポリエーテルポリオールは、反応性水素原子を含有する出発化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリンまたはこれらの混合物などのアルキレンオキシドとの反応によって公知の方法で得られる。ポリエーテルは約 10 重量 % 超のエチレンオキシド単位を含有しないことが好ましい。より好ましくは、エチレンオキシドの添加なしに得られるポリエーテルが使用される。反応性水素原子を含有する好適な出発化合物には、ポリエステルポリオールを製造するために述べられた多価アルコールおよび、加えて、水、メタノール、エタノール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、蔗糖、フェノール、イソノニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 1, 1 - および 1, 1, 2 - トリス - (ヒドロキシフェニル) - エタン、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸が含まれる。

10

【0061】

アミン化合物を含有する出発化合物の反応によって得られたポリエーテルもまた使用することができる。好適なポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド、ポリヒドロキシポリアミドおよびポリヒドロキシポリチオエーテルだけでなくこれらのポリエーテルの例は、(その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される) 米国特許第 4, 701, 480 号明細書に開示されている。

20

【0062】

ヒドロキシル基を含有するポリカーボネートには、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオールおよび/または 1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールもしくはテトラエチレングリコール、より高次のポリエーテルジオールなどのジオールと、ホスゲン、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートとの、またはエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートなどの環状カーボネートとの反応から得られる生成物などの、それ自体、公知のものが含まれる。ホスゲン、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートまたは環状カーボネートとで上述のポリエステルまたはポリラクトンから得られるポリエステルカーボネートもまた好適である。

30

【0063】

ブレンディングのためのポリカーボネートジオールは、ポリエチレンカーボネートジオール、ポリトリメチレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオールおよびポリヘキシレンカーボネートジオールからなる群から好ましくは選択される。

【0064】

ヒドロキシル基を含有するポリ(メタ)アクリレートには、カチオン、アニオンおよびラジカル重合などの付加重合の技術分野で一般的なものが含まれる。例はアルファ - オメガジオールである。これらのタイプのジオールの例は、ポリマーの末端へのまたはその近くへの 1 個のヒドロキシル基の配置を可能にする「リビング」または「制御」または連鎖移動重合法によって製造されるものである。(それらの開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される) 米国特許第 6, 248, 839 号明細書および同第 5, 990, 245 号明細書には、末端ジオールを製造するためのプロトコールの例がある。他のジ - NCO 反応性ポリ(メタ)アクリレート末端ポリマーを使用することができる。例は、アミノまたはチオールなどのヒドロキシル以外の末端基であろうし、そしてまた例には、ヒドロキシルとの混合末端基が挙げられてもよい。

40

【0065】

ポリオレフィンジオールは、K R A T O N L I Q U I D L として S h e l l、およ

50

びPOLYTAIL Hとして三菱化学株式会社から入手可能である。

【0066】

シリコングリコールはよく知られており、代表的な例は、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第4,647,643号明細書に記載されている。

【0067】

NCOプレポリマーを製造するための他の任意の化合物には、約400以下の平均分子量を有する、より低分子量の、少なくとも二官能性のNCO反応性化合物が含まれる。例には、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールの製造について前に記載された、二価およびより高官能性アルコールが挙げられる。

10

【0068】

イソシアネートポリ付加反応において好ましくは二官能性である、上述の成分に加えて、一官能性成分ならびにトリメチロールプロパンまたは4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネートなどの、ポリウレタン化学において一般に知られる、さらに少量の三官能性およびより高官能性成分が、NCOプレポリマーまたはポリウレタンの分岐が望まれる場合に使用されてもよい。

【0069】

しかしながら、NCO官能性プレポリマーは実質的に線状であるべきであることが好ましく、これは、プレポリマー出発成分の平均官能性を2:1以下に維持することによって達成され得る。

20

【0070】

類似の、しかし他のNCO反応性基を含有するNCO反応性材料をヒドロキシ含有化合物およびポリマーについて記載されたように使用することができる。例は、ジチオール、ジアミン、チオアミンならびにさらにヒドロキシチオールおよびヒドロキシルアミンであろう。これらは、ポリオールについて記載されたような分子量すなわち数平均分子量の化合物またはポリマーであることができる。

【0071】

連鎖停止反応剤

停止剤は、ウレア末端を作るために加えられる第一級または第二級モノアミンである。構造(I)において停止剤は、ポリウレタン上の $R_3(R_4)N$ -置換基として示される。 $R_3$ および $R_4$ についての置換パターンには、水素、アルキル、置換/分岐アルキル、イソシアネート反応性基が含まれ、ここで置換基は、第一級または第二級アミンよりイソシアネート反応性が低いヒドロキシル、カルボキシル、メルカプト、アミドおよび他のものから選択されるイソシアネート反応性基であることができる。 $R_3$ および $R_4$ の少なくとも1つは、水素以外のものでなければならない。

30

【0072】

用いられる連鎖停止剤の量は、プレポリマー中の遊離のイソシアネート基におおよそ当量であるべきである。連鎖停止剤中の活性水素対プレポリマー中のイソシアネート基の比は好ましくは、当量基準で、約1.0:1~約1.2:1、より好ましくは約1.0:1.1~約1.1:1、さらにより好ましくは約1.0:1.05~約1.1:1の範囲にある。アミンで停止されていないいかなるイソシアネート基も水と反応することができるが、連鎖停止基対イソシアネート基の比は、ウレア末端を確実にするために選択される。ポリウレタンのアミン末端は、より良好な分子量制御と調合物に自由に加えられたときにおよび粒子分散剤としてより良好な特性とを有するウレア末端ポリエーテルジオールポリウレタンをもたらす連鎖停止剤の選択および量によって回避される。

40

【0073】

より低いイソシアネート反応性基で置換された任意の第一級または第二級モノアミンが連鎖停止剤として使用されてもよい。脂肪族第一級または第二級モノアミンが好ましい。連鎖停止剤として有用なモノアミンの例には、ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、ジイソプロパノールアミン、ステアリルアミン、ジ

50

ブチルアミン、ジノニルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジエチルアミン、ビス(メトキシエチル)アミン、N-メチルステアリルアミンおよびN-メチルアニリンが挙げられるが、それらに限定されない。より好ましいイソシアネート反応性連鎖停止剤はビス(メトキシエチル)アミンである。ビス(メトキシエチル)アミンは、置換基がイソシアネート化学において非反応性である好ましいクラスのウレア末端反応剤の一部であるが、非イオン性の親水性基である。この非イオン性の親水性基は好ましくは、ウレア末端ポリエーテルジオールポリウレタンにより多くの水相溶解性を提供する。

#### 【0074】

より低いイソシアネート反応性基はヒドロキシル、カルボキシル、アミドおよびメルカプトであることができよう。連鎖停止剤として有用なモノアミンの例には、モノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、イソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、6-アミノカプロン酸、8-アミノカプリル酸、3-アミノアジピン酸、およびリジンが挙げられるが、それらに限定されない。連鎖停止剤には、グルタミンなどの2個のより低いイソシアネート反応性基を持ったものが含まれてもよい。好ましいイソシアネート反応性連鎖停止剤はジエタノールアミンである。ジエタノールアミンは、置換基が向上した顔料湿潤を提供することができるヒドロキシル官能性である好ましいクラスのウレア末端反応剤の一部である。アミン対より低いイソシアネート反応性基の相対反応性とNCOおよび連鎖停止アミンのモル比とがウレア末端ポリウレタンを生成する。

#### 【0075】

ポリウレタンの重量パーセント単位でのウレア末端ポリウレタンのウレア含有率は、連鎖停止剤の質量を、連鎖停止剤を含む他のポリウレタン成分の合計で割ることによって求められる。ウレア含有率は約2重量%~約14重量%である。ウレア含有率は好ましくはポリウレタンの約2.5重量%~約10.5重量%である。

#### 【0076】

ポリイソシアネート成分

好適なポリイソシアネートは、イソシアネート基に結合した芳香族、脂環式または脂肪族基のどれかを含有するものである。これらの化合物の混合物がまた使用されてもよい。イソシアネートが脂環式または脂肪族部分に結合した化合物が好ましい。芳香族イソシアネートが使用される場合、脂環式または脂肪族イソシアネートが好ましくはその上存在する。R<sub>1</sub>は好ましくは脂肪族基で置換されることができる。

#### 【0077】

ジイソシアネートが好ましく、ポリエーテルグリコール、ジイソシアネートおよびジオールまたはアミンからポリウレタンおよび/またはポリウレタン-ウレアを製造するのに有用な任意のジイソシアネートを本発明に使用することができる。

#### 【0078】

好適なジイソシアネートの例には、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI); 2,6-トルエンジイソシアネート; トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI); 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI); 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H<sub>12</sub>MDI); 3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート(TODI); ドデカンジイソシアネート(C<sub>12</sub>DI); m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネート(TMXDI); 1,4-ベンゼンジイソシアネート; トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート; 1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI); 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI); 4,6-キシレンジイソシアネート; イソホロンジイソシアネート(IPDI); およびそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。IPDIおよびTMXDIが好ましい。

#### 【0079】

少量、好ましくはジイソシアネートの重量を基準として約3重量%未満のモノイソシアネートまたはポリイソシアネートを、ジイソシアネートとの混合物で使用することができ

10

20

30

40

50

る。有用なモノイソシアネートの例には、オクタデシルイソシアネートなどのアルキルイソシアネートおよびフェニルイソシアネートなどのアリールイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの例は、トリイソシアナトトルエン、HDI三量体 (Desmodur 3300)、ならびにポリマーMDI (Mondur MRおよびMRS) である。

#### 【0080】

##### イオン反応剤

親水性反応剤は、イオン性および/またはイオン化可能な基 (潜在的にイオン基) を含有する。好ましくは、これらの反応剤は、少なくとも1種のイオン性またはイオン化可能な基だけでなく、1または2種、より好ましくは2種のイソシアネート反応性基を含有するであろう。本明細書に記載されるウレア末端ポリエーテルポリウレタンの構造記述において、イオン基を含有する反応剤は $Z_2$ と表される。

10

#### 【0081】

イオン分散基の例には、カルボキシレート基 ( $-COOM$ )、ホスフェート基 ( $-PO_3M_2$ )、ホスホネート基 ( $-PO_3M_2$ )、スルホネート基 ( $-SO_3M$ )、第四級アンモニウム基 ( $-NR_3Y$ 、式中 $Y$ は、塩素もしくはヒドロキシルなどの一価アニオンである)、または任意の他の有効なイオン基が挙げられる。 $M$ は、一価金属イオン (例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ など)、 $H^+$ 、 $NR_4^+$ などのカチオンであり、各 $R$ は独立してアルキル、アラルキル、アリール、または水素であることができる。これらのイオン分散基は典型的にはポリウレタン主鎖からのペンダントで配置される。

20

#### 【0082】

イオン化可能な基は一般に、それらが酸 (カルボキシル  $-COOH$  などの) または塩基 (第一級、第二級または第三級アミン  $-NH_2$ 、 $-NRH$ 、または  $-NR_2$ ) 形態にあることを除いて、イオン基に相当する。イオン化可能な基は、それらが後述されるように分散/ポリマー製造プロセス中にそれらのイオン形態に容易に変換されるようなものである。

#### 【0083】

イオン基または潜在的イオン基は、ポリウレタンを分散系の水性媒体中に分散可能にするのに十分なイオン基含有率を (必要に応じて中和で) 提供するための量でポリウレタン中へ化学的に組み込まれる。典型的なイオン基含有率は、ポリウレタンの100g当たり、約10~約210ミリ当量 (meq) 以下、好ましくは約20~約140meqの範囲であろう。

30

#### 【0084】

これらの基を組み込むための好適な化合物には、(1) イオンおよび/またはイオン化可能な基を含有するモノイソシアネートまたはジイソシアネート、ならびに(2) イソシアネート反応性基とイオンおよび/またはイオン化可能な基との両方を含有する化合物が含まれる。本開示との関連で、用語「イソシアネート反応性基」は、イソシアネートと反応することが関連技術分野の当業者によく知られている基、好ましくはヒドロキシル、第一級アミノおよび第二級アミノ基を含むと解釈される。

#### 【0085】

イオン基または潜在的イオン基を含有するイソシアネートの例は、スルホン化トルエンジイソシアネートおよびスルホン化ジフェニルメタンジイソシアネートである。

40

#### 【0086】

イソシアネート反応性基とイオン基および潜在的イオン基とを含有する化合物に関して、イソシアネート反応性基は典型的にはアミノおよびヒドロキシル基である。潜在的イオン基またはそれらの相当するイオン基は、アニオン基が好ましいが、カチオンまたはアニオン基であってもよい。アニオン基の好ましい例には、カルボキシレートおよびスルホネート基が挙げられる。カチオン基の好ましい例には、第四級アンモニウム基およびスルホニウム基が挙げられる。

#### 【0087】

イオン化可能な基をイオン基に変換するための中和剤は、先の援用刊行物に記載されて

50



おり、本明細書でもまた後で説明される。本発明の枠内で、用語「中和剤」は、イオン化可能な基をより親水性のイオン（塩）基に変換するために有用である全てのタイプの試剤を包含することを意図される。

#### 【0088】

アニオン基置換の場合には、これらの基は、カルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基、リン酸基、ホスホネート基であることができる。酸塩は、NCOプレポリマーの形成前、形成中または形成後のいずれかに、好ましくはNCOプレポリマーの形成後に相当する酸基を中和することによって形成される。

#### 【0089】

カルボキシル基を組み込むための好適な化合物は、それらの開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第3,479,310号明細書、同第4,108,814号明細書および同第4,408,008号明細書に記載されている。カルボン酸基をカルボキシレート塩基に変換するための中和剤は、先の援用刊行物に記載されており、本明細書でもまた後で説明される。本発明の枠内で、用語「中和剤」は、カルボン酸基をより親水性のカルボキシレート塩基に変換するために有用である全てのタイプの試剤を包含することを意図される。類似の方法で、スルホン酸基、スルホネート基、リン酸基、およびホスホネート基は、それらのより親水性の塩形態に類似の化合物で中和することができる。

#### 【0090】

カルボン酸基含有化合物の例は、構造  $(\text{HO})_x\text{Q}(\text{COOH})_y$ （式中、Qは、1～12個の炭素原子を含有する直鎖または分岐の炭化水素ラジカルを表し、xは1または2（好ましくは2）であり、yは1～3（好ましくは1または2）である）に相当するヒドロキシ-カルボン酸である。

#### 【0091】

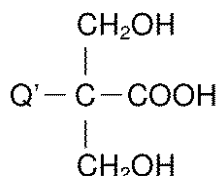
これらのヒドロキシ-カルボン酸の例には、クエン酸、酒石酸およびヒドロキシピバル酸が挙げられる。

#### 【0092】

特に好ましい酸は、 $x = 2$  および  $y = 1$  である上述の構造のものである。これらのジヒドロキシアルカン酸は、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第3,412,054号明細書に記載されている。特に好ましいジヒドロキシアルカン酸は、構造（III）：

#### 【0093】

#### 【化5】



#### 【0094】

（式中、Q'は水素または1～8個の炭素原子を含有するアルキル基である）で表されるアルファ、アルファ-ジメチロールアルカン酸である。最も好ましい化合物は、アルファ、アルファ-ジメチロールプロピオン酸である、すなわち、上記式中でQ'はメチルである。これらのジヒドロキシアルカン酸は、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第3,412,054号明細書に記載されている。好ましい群のジヒドロキシアルカン酸は、式  $\text{R}^7\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}$ （式中、 $\text{R}^7$ は水素または1～8個の炭素原子を含有するアルキル基である）で表される、 $\alpha,\alpha$ -ジメチロールアルカン酸である。これらのイオン化可能なジオールの例には、ジメチロール酢酸、2,2'-ジメチロールブタン酸、2,2

10

20

30

40

50

’ - ジメチロールプロピオン酸、および 2, 2’ - ジメチロール酪酸が挙げられるが、それらに限定されない。最も好ましいジヒドロキシアルカン酸は、2, 2’ - ジメチロールプロピオン酸（「DMPA」）である。好適なカルボキシレートにはまた、 $H_2N - (CH_2)_4 - CH(CO_2H) - NH_2$ 、および  $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - CO_2Na$  が含まれる。

#### 【0095】

イオン安定化基が酸であるとき、酸基は、ポリウレタンの 1.0 グラム当たり少なくとも約 6 ミリグラム、好ましくは少なくとも約 10 ミリグラムの KOH、なお一層より好ましくはポリウレタンの 1.0 グラム当たり 20 ミリグラムの KOH の酸価（固体ポリマーの 1 グラム当たり mg の KOH）として当業者によって知られる、酸基含有率をウレア末端ポリウレタンに提供するのに十分な量で組み込まれる。酸価（AN）についての上限は、約 120、好ましくは約 90 である。

10

#### 【0096】

これらのイオン基は、相当する潜在的イオン基またはイオン化可能な基を、ポリウレタンの形成前、形成中または形成後のいずれかに中和することによって形成される。潜在的イオン基がポリウレタンの形成前に中和されるときは、イオン基は直接組み込まれる。中和がポリウレタンの形成後に行われるときは、潜在的イオン基が組み込まれる。

#### 【0097】

上述されたカルボキシレート、スルホネートおよび第四級窒素基を組み込むための好適な化合物は、それらの開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第 3, 479, 310 号明細書、同第 4, 303, 774 号明細書および同第 4, 108, 814 号明細書に記載されている。

20

#### 【0098】

第三級スルホニウム基を組み込むための好適な化合物は、その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第 3, 419, 533 号明細書に記載されている。潜在的イオン基をイオン基に変換するための中和剤もまたそれらの特許に記載されている。本開示の枠内で、用語「中和剤」は、潜在的イオン基またはイオン化可能な基をイオン基に変換するために有用である全てのタイプの試剤を包含することを意図される。従って、この用語はまた、第四級化剤およびアルキル化剤を包含する。

30

#### 【0099】

ポリウレタンへの組み込みのための好ましいスルホネート基は、前に援用された米国特許第 4, 108, 814 号明細書に開示されているようなジオールスルホネートである。好適なジオールスルホネート化合物にはまた、ジオールとスルホン化ジカルボン酸とに由来する繰り返し単位を含み、前に援用された米国特許第 6, 316, 586 号明細書に記載されているように製造されるヒドロキシル末端コポリエーテルが含まれる。好ましいスルホン化ジカルボン酸は 5 - スルホ - イソフタル酸であり、好ましいジオールは 1, 3 - プロパンジオールである。

#### 【0100】

好適なスルホネートにはまた、 $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH - (CH_2)_r - SO_3Na$ （ここで  $r = 2$  または  $3$  である）；および  $HO - CH_2 - CH_2 - C(SO_3Na) - CH_2 - OH$  が含まれる。組み込みのための好ましいカルボキシレート基は、一般構造  $(HO)_x R^8(COOH)_y$ （式中、 $R^8$  は、1 ~ 12 個の炭素原子を含有する直鎖または分岐の炭化水素ラジカルを表し、 $x$  および  $y$  はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の値を表す）のヒドロキシ - カルボン酸に由来する。これらのヒドロキシ - カルボン酸の例には、クエン酸および酒石酸が挙げられる。

40

#### 【0101】

前述のものに加えて、1 個のアルキル基および 2 個のアルキルオール基を持った第三級アミンなどのカチオン中心もまた、イオン基またはイオン化可能な基として使用されてもよい。

50

## 【 0 1 0 2 】

アミンが中和剤として使用されるとき、ウレア末端を生成する連鎖停止反応は、イソシアネート反応性基としてもまた挙動することができる中和剤の添加前に好ましくは完了させられる。

## 【 0 1 0 3 】

好ましい潜在的アニオン基を、それらのプレポリマーへの組み込み前、組み込み中または組み込み後のいずれかにアニオン基に変換するために、揮発性または非揮発性のどちらかの塩基性物質がアニオン基の対イオンを形成するために使用されてもよい。揮発性塩基は、アニオン基の対イオンを形成するために使用される塩基の少なくとも約 90 % が、水性ポリウレタン分散系から水を除去するために用いられる条件下に揮発するものである。非揮発性の塩基性物質は、その塩基の少なくとも約 90 % が、水性ポリウレタン分散系から水を除去するために用いられる条件下に揮発しないものである。

10

## 【 0 1 0 4 】

潜在的アニオン基を中和するための好適な揮発性の塩基性有機化合物は、第一級、第二級または第三級アミンである。これらのうちでトリアルキル - 置換第三級アミンが好ましい。これらのアミンの例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジメチル - シクロヘキサンアミン、N, N - ジメチルステアリルアミン、N, N - ジメチルアニリン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、N - メチルピペラジン、N - メチルピロリジン、N - メチルピペリジン、N, N - ジメチル - エタノールアミン、N, N - ジエチル - エタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、2 - メトキシエチルジメチルアミン、N - ヒドロキシエチルピペラジン、2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ) - エタノールおよび 5 - ジエチルアミノ - 2 - ペンタノンである。

20

## 【 0 1 0 5 】

好適な非揮発性の塩基性物質には、一価金属、好ましくはアルカリ金属、より好ましくはリチウム、ナトリウムおよびカリウム、最も好ましくはナトリウムの、水素化物、水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩が含まれる。例えば、酸含有ジオールがイオン基として使用されるとき、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ 、 $\text{NaAc}$  (ここで Ac はアセテートを表す)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  などの比較的穏和な無機塩基が分散系を改善するのに役立つであろう。これらの無機塩基は、臭いが比較的 low、かつまた皮膚刺激物である傾向がない。

30

## 【 0 1 0 6 】

ポリウレタンの潜在的カチオン基またはアニオン基が中和されるとき、それらは親水性をポリマーに提供し、安定な水性ポリウレタン分散系の形成を容易にする。中和ステップは、(1) ポリウレタン形成前にか、または(2) ポリウレタン形成後に、しかしポリウレタンを分散させる前に潜在的イオン基を含有する成分を処理することによって行われてもよい。中和剤と潜在的アニオン基との反応は普通は、反応混合物を攪拌しながら、約 20 ~ 約 150 で行われてもよいが、約 100 より下、好ましくは約 30 ~ 約 80、より好ましくは約 50 ~ 約 70 の温度で行われる。イオン基または潜在的イオン基は、約 2 ~ 約 20 重量パーセント固形分の量で使用されてもよい。

40

## 【 0 1 0 7 】

イソシアネート反応性イオン反応剤は、少なくとも 1 つの、カルボキシル、スルホネートおよび第三級アンモニウム塩などのイオン基またはイオン化可能な基だけでなく、1 または 2 つの、より好ましくは 2 つの、アミノまたはヒドロキシル基などのイソシアネート反応性基を好ましくは含有するであろう。好ましいイオン基またはイオン化可能な基はカルボキシルである。

## 【 0 1 0 8 】

ポリウレタンおよび分散系の製造

本発明の分散系の製造方法は、混合方法または段階的方法によって製造することができる、ポリウレタンの製造から始まる。ポリウレタンの好ましい物理的形態は分散系としてであり、したがって自由に加えられるポリウレタンとして調合物に容易に加えることがで

50

きる。しかしながら、これらのウレア末端ポリエーテルポリウレタンは、顔料などの粒子用の分散剤として挙動することができる。この場合、ポリウレタンは、1) 相溶性溶媒中の溶解ポリウレタンとして利用され、ここで初期ポリウレタン/粒子混合物が製造され、次にポリウレタン分散粒子を生成するために分散装置を用いて処理されるか；または2) ポリウレタン分散系と分散粒子とが相溶性溶媒系中で混合され、順繰りにポリウレタン分散粒子を生成するために分散装置を用いて処理されるかのいずれかである。本発明のウレア末端ポリエーテルポリウレタンは、分散ポリウレタンおよびポリウレタン分散剤として機能することができる。

#### 【0109】

ウレア末端ポリウレタンを製造するための混合方法では、イソシアネート末端ポリウレタンは、構造(ⅠⅠ)のポリオール、イオン反応剤、50%以下の他のジオール、および溶媒を混合し、次にジイソシアネートを混合物に加えることによって製造される。この反応は、約40 ~ 約100、より好ましくは約50 ~ 約90で行われる。イソシアネート対イソシアネート反応性基の好ましい比は、約1.3:1 ~ 約1.05:1、より好ましくは約1.25:1 ~ 約1.1:1である。このイソシアネート末端ポリウレタンは多くの場合、連鎖移動剤との反応前にポリウレタンプレポリマーと呼ばれる。目標パーセントのイソシアネートに達したとき、第一級または第二級アミン連鎖停止剤が加えられ、次に塩基または酸が、イオン化可能な試薬から組み込まれたイオン化可能な部分を中和するために加えられる。ポリウレタン溶液は次に、高剪断下に水の添加によって水性ポリウレタン分散系に変換される。存在する場合、揮発性溶媒は減圧下に蒸留することができる。連鎖移動剤を加えるステップ、中和酸または塩基を加えるステップおよび水を加えるステップは、任意の便利な順番に行うことができる。

#### 【0110】

場合によっては、中和剤、好ましくは第三級アミンの添加は、ポリウレタン合成の早期段階中に都合よく加えられてもよい。あるいはまた、利点は、高剪断での転化の水と一緒に同時に、中和剤、好ましくはアルカリ塩基の添加によって達成されてもよい。

#### 【0111】

段階的方法では、イソシアネート末端ポリウレタンは、イオン反応剤を溶媒に溶解させ、次にジイソシアネートを混合物に加えることによって製造される。初期パーセントイソシアネート目標に達するとすぐに、ポリオール成分が加えられる。この反応は、約40 ~ 約100、より好ましくは約50 ~ 約90で行われる。イソシアネート対イソシアネート反応性基の好ましい比は、約1.3:1 ~ 約1.05:1、より好ましくは約1.25:1 ~ 約1.1:1である。あるいはまた、ポリエーテルポリオールおよび50%以下の他のジオールが第1ステップで反応させられてもよく、イオン反応剤は初期パーセントイソシアネート目標に達した後に加えられてもよい。ポリウレタンプレポリマーのための最終目標パーセントイソシアネートに達したときに、連鎖停止剤が加えられ、次に塩基または酸が、イオン化可能な試薬から組み込まれたイオン化可能な部分を中和するために加えられる。ポリウレタン溶液は次に、高剪断下に水の添加によって水性ポリウレタン分散系に変換される。存在する場合、揮発性溶媒は減圧下に蒸留される。

#### 【0112】

全てのポリウレタン反応スキームで中和反応剤がイソシアネート反応可能性を有する場合(例えばアルコール、第一級アミンまたは第二級アミン)、それは連鎖停止ウレア形成アミンの前に加えることができない。中和剤が構造(Ⅰ)による連鎖停止反応剤として機能することができる場合、それは、他のイソシアネート反応性基の全てが反応した後に加えられなければならない。

#### 【0113】

触媒はポリウレタンを製造するために必要ではないが、それらの製造に利点を提供する可能性がある。最も幅広く使用される触媒は、第三級アミンおよびオクタン酸第一スズ、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物である。

#### 【0114】

分散系へのその後の変換のためのポリウレタンの製造は、溶媒を使用することによって促進される。好適な溶媒は、水と混和性であり、かつ、イソシアネートおよびポリウレタンを形成するのに利用される他の反応剤に不活性であるものである。溶媒を含まない分散系を製造することが望まれる場合、蒸留による除去を可能にするのに十分に高い揮発性を持った溶媒を使用することが好ましい。しかしながら、重合性ビニル化合物がまた溶媒として使用されてもよく、これに転化後のフリーラジカル重合が続き、こうしてポリウレタンアクリル・ハイブリッド分散系を形成する。本発明の実施に有用な、典型的な溶媒はアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、およびN-メチルピロリドンである。好ましくは、反応に使用される溶媒の量は、重量の約10%～約50%、より好ましくは約20%～約40%であろう。あるいはまた、ポリウレタンは、5%未満の溶媒入り溶融物で製造することができる。

10

#### 【0115】

NC O含有プレポリマーを製造するためのプロセス条件は、前述の刊行物において説明されてきた。完成NC O含有プレポリマーは、プレポリマー固形分の重量を基準として、約1～約20重量%、好ましくは約1～約10重量%のイソシアネート含有率を有すべきである。

#### 【0116】

混合NC O反応性基を有する化合物および/またはポリマーの混合物もまた可能である。

#### 【0117】

20

本発明のウレア末端エーテル型ポリウレタンを製造するために用いられるプロセス条件は一般に、最終生成物中に存在する構造Iのポリウレタンポリマーをもたらす。しかしながら、最終生成物は典型的には、その一部が所望のポリウレタンポリマーであり、他の部分が他のポリマー生成物の正規分布である、生成物の混合物であり、様々な比の未反応モノマーを含有する可能性があることは理解される。得られたポリマーの不均一性は、当業者に明らかであるように、選択される反応剤および選択される反応剤条件に依存するであろう。

#### 【0118】

ポリウレタン分散系の製造

本発明に従って、用語「水性ポリウレタン分散系」は、当該用語が当業者によって理解されるように、ウレタン基を含有するポリマーの水性分散系を意味する。これらのポリマーはまた、水中のポリマーの安定な分散系を維持するために必要とされる程度まで親水性の官能性を組み込む。本発明の組成物は、水を含む連続相と、ポリウレタンを含む分散相とを含む水性分散系である。

30

#### 【0119】

好ましくは上述されたような溶媒の存在下に、所望のポリウレタン分散系を形成した後、pHは、必要ならば、イオン基へのイオン化可能な基の変換を確実にするために、典型的にはpH約7～9に調整されてもよい。例えば、好ましいジメチロールプロピオン酸がポリウレタンを製造するのに使用されるイオン成分またはイオン化可能な成分である場合、十分な水性塩基が、カルボキシル基をカルボキシレートアニオンに変換するために加えられる。

40

#### 【0120】

水性分散系への変換は、水の添加によって完成される。必要ならば、溶媒は次に、減圧下の蒸留によって部分的にまたは実質的に除去することができる。最終生成物は、約60重量%以下、好ましくは約10重量%～約60重量%、より好ましくは約20重量%～約45重量%の固形分を有する、安定な水性ポリウレタン分散系である。しかしながら、分散系を所望の任意の最小固形分に希釈することは常に可能である。生じた分散系の固形分は、サンプルをオープン中150 で2時間乾燥させ、乾燥前後の重量を比較することによって測定されてもよい。粒度は一般に約1.0ミクロンより下、好ましくは約0.01～約0.5ミクロンである。平均粒度は、約0.5ミクロン未満、好ましくは約0.01

50

～約 0.3 ミクロンであるべきである。小さい粒度は、分散粒子の安定性を高める。

【0121】

充填剤、可塑剤、顔料、カーボンブラック、シリカゾル、他のポリマー分散系および公知の均染剤、湿潤剤、消泡剤、安定剤、ならびに所望の最終用途のために公知の他の添加剤がまた、分散系へ組み込まれてもよい。

【0122】

中和

安定な分散系を有するために、任意の親水性のエチレンオキシドおよび他のアルケニルオキシド単位ならびに任意の外部乳化剤と組み合わせられるときに、生じたポリウレタンが水性媒体中に安定に分散されたままであるように、（存在する場合）十分な量のイオン基が中和されなければならない。一般に、酸基の少なくとも約 70%、好ましくは少なくとも約 80% が相当するカルボキシレート塩基に中和される。あるいはまた、ポリウレタン中のカチオン基は、第四級アンモニウム基（ $-NR_3Y$ 、式中 Y は、塩素もしくはヒドロキシルなどの一価アニオンである）であることができる。

【0123】

酸基を塩グループに変換するための好適な中和剤には、第三級アミン、アルカリ金属カチオンおよびアンモニアが含まれる。これらの中和剤の例は、（その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される）米国特許第 4,501,852 号明細書だけでなく、前に援用された米国特許第 4,701,480 号明細書に開示されている。好ましい中和剤は、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエタノールアミン、ならびにトリエタノールアミンおよびジメチルエチルアミンなどの、トリアルキル置換第三級アミンである。ジエチルエタノールアミンまたはジエタノールメチルアミンなどの置換アミンもまた、有用な中和群である。

【0124】

中和は、本方法の任意の時点で行われてもよい。典型的な手順には、プレポリマーの少なくとも幾らかの中和が含まれ、次に追加の中和剤の存在下に水中で鎖延長/停止される。

【0125】

最終生成物は、約 60 重量%以下、好ましくは約 15～約 60 重量%、より好ましくは約 30～約 40 重量%の固形分を有するポリウレタン粒子の安定な水性分散系である。しかしながら、分散系を所望の任意の最小固形分に希釈することは常に可能である。

【0126】

ウレア末端エーテルポリウレタンの使用

本明細書に記載される本発明ウレア末端エーテルポリウレタンは、インクジェットインク調合物、塗料、シードコーティング、医薬品調合物での賦形剤などを含む様々な商業用途への自由に加えられる材料として使用することができる。それらはまた、インクジェットインクのための顔料および分散染料ならびにそれらの混合物などの粒子用の分散剤として使用することができる。

【実施例】

【0127】

以下の実施例は、本発明を例示する目的のために示され、限定的であることを意図されない。全ての部、百分率などは、特に明記しない限り重量による。

【0128】

その製造が下の実施例に記載される分散系は、それらの粒度および粒度分布の点から特徴付けられた。

【0129】

実施例に利用される 1,3-プロパンジオールは、生物学的方法によって製造され、99.8%超の純度を有した。

【0130】

## 成分および省略形

D B T L = ジブチルスズジラウレート  
 D M E A = ジメチルエタノールアミン  
 D M I P A = ジメチルイソプロピルアミン  
 D M P A = ジメチロールプロピオン酸  
 E D A = エチレンジアミン  
 E D T A = エチレンジアミン四酢酸  
 H D I = 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート  
 I P D I = イソホロンジイソシアネート  
 N M P = n - メチルピロリドン  
 T E A = トリエチルアミン  
 T E O A = トリエタノールアミン  
 T E T A = トリエチレンテトラミン  
 T H F = テトラヒドロフラン

特に記載のない限り、上記の化学薬品は、Aldrich (Milwaukee, WI) または実験室化学薬品の他の同様な供給業者から入手した。

## 【0131】

ポリ-Gは、Arch Chemical (Norwalk, CT) 製のポリプロピレングリコールである。

TERATHANE (登録商標) 650は、Invista (Wichita, KS) 製の650分子量のポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) である。

TERATHANE (登録商標) 250は、250分子量のポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) である。

## 【0132】

## ポリウレタン反応の程度

ポリウレタン反応の程度は、ジブチルアミン滴定、ウレタン化学における共通方法によってNCO%を検出することによって測定した。

## 【0133】

この方法では、NCO含有プレポリマーのサンプルを既知量のジブチルアミン溶液と反応させ、残りのアミンをHClで逆滴定する。

## 【0134】

## 粒度測定

ポリウレタン分散系、顔料およびインクについての粒度は、Honeywell / Microtrac (Montgomeryville, PA) 製のMicrotrac (登録商標) UPA 150分析計を使用する動的光散乱によって測定した。

## 【0135】

この技法は、粒子の速度分布と粒度との関係に基づく。レーザーにより発生した光は各粒子から散乱され、粒子ブラウン (Brownian) 運動によってDopplerシフトする。シフトした光とシフトしていない光との周波数差が増幅され、デジタル化され、解析されて粒度分布を明らかにする。

## 【0136】

下の報告される数は体積平均粒度である。

## 【0137】

## 固形分測定

溶媒を含まないポリウレタン分散系についての固形分は、水分分析計、Sartorius製のモデルMA50で測定した。NMP、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどの、高沸点溶媒を含有するポリウレタン分散系については、固形分はそのとき150 オープン中で180分間のベーキング前後の重量差によって測定した。

## 【0138】

## MWキャラクタリゼーション

10

20

30

40

50

全ての分子量は、溶離液としてのテトラヒドロフランを使ってポリ(メチルメタクリレート)標準を使用するGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって測定した。Floryによって誘導された静力学を用いて、ポリウレタンの分子量は、NCO/OH比およびモノマーの分子量に基づいて計算または予測し得る。

#### 【0139】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例1 IPDI/T650/DMPA AN45  
2 Lの反応器に、136.7 gのTerathane(登録商標)650、84.3 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および32.1 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物をN<sub>2</sub>パージしながら110 に1時間加熱した。次に反応物を80 に冷却し、0.3 gのジブチルスズジラウレートを追加した。30分にわたって108.9 gのイソホロンジイソシアネート、引き続き28.2 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に5.5時間保持し、そのとき%NCOは1.6%より下であった。次に、11.9 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。80 で2時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH(22.8 g)と320 gの水との混合物、引き続き追加の361.5 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、20.6 cPsの粘度、23.7%の固形分、d<sub>50</sub> = 14 nmおよびd<sub>95</sub> = 18 nmの粒度、ならびにM<sub>n</sub> 6320、M<sub>w</sub> 17000、およびPd 2.7のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は4.1%である。

#### 【0140】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例2 IPDI/T650/DMPA AN30  
2 Lの反応器に、154.3 gのTerathane(登録商標)650、95.2 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および20.4 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物をN<sub>2</sub>パージしながら110 に1時間加熱した。次に反応物を80 に冷却し、0.4 gのジブチルスズジラウレートを追加した。30分にわたって96.0 gのイソホロンジイソシアネート、引き続き24.0 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に2時間保持し、そのとき%NCOは1.2%より下であった。次に、10.6 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。80 で2時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH(16.8 g)と236 gの水との混合物、引き続き追加の467 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、11.4 cPsの粘度、25.3%の固形分、d<sub>50</sub> = 22 nmおよびd<sub>95</sub> = 35 nmの粒度、ならびにM<sub>n</sub> 6520、M<sub>w</sub> 16000、およびPd 2.5のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は3.8%である。

#### 【0141】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例3: IPDI/1000 PO3G/DMPA AN25  
2 Lの反応器に245.4 gのPO3G(1075 MW)を入れ、内容物が600 ppm未満の水を有するまで真空下に110 に加熱した。次に、170 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および22.4 gのジメチロールプロピオン酸を加えた。反応物を60 に冷却し、0.36 gのジブチルスズジラウレートを追加した。1時間にわたって、96.7 gのイソホロンジイソシアネート、引き続き21.5 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に2時間保持し、そのとき%NCOは0.9%より下であった。反応物を50 に冷却し、次に、水中の35.3 gの30重量%ビス(メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。60 で0.5時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH(18.8 g)と262.5 gの水との混合物、引き続き追加の631.6 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、13 cPsの粘度、25.5%の固形分、ならびにd<sub>50</sub> = 35 nmおよびd<sub>95</sub> = 47 nmの粒度を有した。ウレア含有率は2.8%である。

#### 【0142】



## ウレア末端ポリエーテルジオール実施例4 IPDI / 500 PO3G / DMPA AN20

2 Lの反応器に、214.0 gのPO3G (545 MW)、149.5 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および18.0 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物を、内容物が500 ppm未満の水を有するまで真空下に110 に加熱した。次に反応物を50 に冷却し、0.24 gのジブチルスズジラウレートを追加した。30分にわたって128.9 gのイソホロンジイソシアネート、引き続き21.2 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に3時間保持し、そのとき% NCOは1.1%より下であった。反応物を50 に冷却し、次に、14.1 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。60 で1時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH (15.1 g)と211.2 gの水との混合物、引き続き追加の727.8 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、7.86 cPsの粘度、25.5%の固形分、ならびに $d_{50} = 47 \text{ nm}$ および $d_{95} = 72 \text{ nm}$ の粒度を有した。ウレア含有率は3.8%である。

## 【0143】

## ウレア末端ポリエーテルジオール実施例5 TDI / 500 PO3G / DMPA AN30

2 Lの反応器に、166.4 gのPO3G (545 MW)、95.8 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および21.2 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物を、内容物が400 ppm未満の水を有するまで；およそ3.5時間真空下に110 に加熱した。次に反応物を70 に冷却し、30分にわたって、89.7 gのトルエンジイソシアネート、引き続き15.8 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に2時間保持し、そのとき% NCOは1.5%より下であった。次に、12.4 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。1時間後に、50 gを分析のために取り去った。残りのポリウレタン溶液を、45%のKOH (15.5 g)と218.0 gの水との混合物、引き続き追加の464 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、17.6 cPsの粘度、22.9%の固形分、 $d_{50} = 16 \text{ nm}$ および $d_{95} = 35 \text{ nm}$ の粒度、ならびに $M_n = 7465$ 、 $M_w = 15500$ 、および $Pd = 2.08$ のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は4.3%である。

## 【0144】

## ウレア末端ポリエーテルジオール実施例6 MDI / 500 PO3G / DMPA AN30

この製造は、メチレンジフェニルジイソシアネートをトルエンジイソシアネートの代わりに使用し、処方を、同じNCO / OH比を維持するために分子量差について調節したことを除いては、ジオール実施例5と同一であった。ポリウレタン分散系は、34 cPsの粘度、23.5%の固形分、 $d_{50} = 18 \text{ nm}$ および $d_{95} = 23 \text{ nm}$ の粒度、ならびに $M_n = 11692$ 、 $M_w = 29141$ 、および $Pd = 2.49$ のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は3.7%である。

## 【0145】

## ウレア末端ポリエーテルジオール実施例7 IPDI / 500 PO3G / DMPA AN30

この製造は、イソホロンジイソシアネートをトルエンジイソシアネートの代わりに使用し、処方を、同じNCO / OH比を維持するために分子量差について調節したことを除いては、ジオール実施例5と同一であった。ポリウレタン分散系は、22.1 cPsの粘度、24.4%の固形分、 $d_{50} = \text{nm}$ および $d_{95} = \text{nm}$ の粒度、ならびに $M_n = 8170$ 、 $M_w = 18084$ 、および $Pd = 2.21$ のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は4.2%である。

## 【0146】

## ウレア末端ポリエーテルジオール実施例8 IPDI / 1500 PO3G / DMPA

10

20

30

40

50

## A N 3 0

2 Lの反応器に、194.3 gのPO3G (1516 MW)、95.8 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および21.0 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物を、内容物が400 ppm未満の水を有するまで；おおよそ3.5時間真空下に110 に加熱した。次に反応物を70 に冷却し、30分にわたって、69.6 gのm-イソホロンジイソシアネート、引き続き11.6 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に4.5時間保持し、そのとき%NCOは1.1%より下であった。次に、7.6 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。1時間後に、50 gを分析のために取り去った。残りのポリウレタン溶液を、45%のKOH (15.4 g)と216 gの水との混合物、引き続き追加の478 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、8.8 cPsの粘度、23.2%の固形分、 $d_{50} = 12 \text{ nm}$ および $d_{95} = 23 \text{ nm}$ の粒度、ならびに $M_n = 8848$ 、 $M_w = 19048$ 、および $Pd = 2.15$ のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は2.6%である。

10

## 【0147】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例9 TMXDI / T1000 / DMPA AN30

2 Lの反応器に、221.6 gのTerathane 1000 (977 MW)、127.5 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および27.0 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物を1時間真空下に110 に加熱した。次に反応物を90 に冷却し、0.32 gのジブチルスズジラウレートを追加した。30分にわたって115 gのm-テトラメチレンキシリレンジイソシアネート、引き続き18.9 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を90 に2時間保持し、そのとき%NCOは0.7%より下であった。次に、11.4 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。1時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH (22.6 g)と316 gの水との混合物、引き続き追加の640 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。ポリウレタン分散系は、 $d_{50} = 34 \text{ nm}$ および $d_{95} = 48 \text{ nm}$ の平均粒度で25%の固形分であった。ウレア含有率は3.0%である。

20

## 【0148】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例10 IPDI / T650 / DMPA AN45

この製造は、同じNCO / OH比を維持しながらポリウレタンの最終酸価を60 mgのKOH / 1 gのポリマーに調節するためにTerathane 650の幾らかを置き換えるために追加のジメチロールプロピオン酸を使用したことを除いては、ジオール実施例1と同一であった。このポリウレタン分散系は、24.1%の固形分で21 cPsの粘度、 $d_{50} = 19 \text{ nm}$ および $d_{95} = 24 \text{ nm}$ の粒度、ならびに $M_n = 5944$ のGPCによる分子量を有した。

30

## 【0149】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例11 IPDI / PO3G500 / DMPA / BMEA / AN45

本実施例は、ポリトリメチレンエーテルグリコール、イソホロンジイソシアネート、ジメチロールプロピオン酸イオン性反応剤およびビス(メトキシエチル)アミン連鎖停止剤からの有機溶媒含有の水性ポリウレタン分散系の製造を例示する。

40

## 【0150】

2 Lの反応器に、214.0 gのポリトリメチレンエーテルグリコール (545の $M_n$ )、149.5 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および18.0 gのジメチロールプロピオン酸を入れた。混合物を、内容物が500 ppm未満の水を有するまで真空下に110 に加熱した。反応器を50 に冷却し、0.24 gのジブチルスズジラウレートを追加した。128.9 gのイソホロンジイソシアネートを30分にわたって、引き続き21.2 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。反応物を80 に3時間保持し、重量%NCOは1.1%より下であると測定された。反応物を5

50

0 に冷却し、次に 14.1 g のビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。60 で1時間後に、ポリウレタン溶液を、45%のKOH(15.1 g)と211.2 gの水との混合物、引き続き追加の727.8 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。

【0151】

生じたポリウレタンは20 mgのKOH/1 gの固形分の酸価を有し、ポリウレタン分散系は、7.86 cPsの粘度、25.5重量%の固形分、ならびにd50 = 47 nmおよびd95 = 72 nmの粒度を有した。ウレア含有率は3.8%である。

【0152】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例12 IPDI/T250/DMPA AN40 10

本実施例は、ポリトリメチレンエーテルグリコール、トルエンジイソシアネート、ジメチロールプロピオン酸イオン性反応剤およびビス(2-メトキシエチル)アミン連鎖停止剤からの有機溶媒含有の水性ポリウレタン分散系の製造を例示する。

【0153】

2 Lの反応器に、166.4 gのポリトリメチレングリコールエーテル(545のMn)、95.8 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルおよび21.2 gのジメチロールプロピオン酸を装入した。混合物を、内容物が400 ppm未満の水を有するまで真空下に110 に加熱した。これはおおよそ3.5時間を要した。次に反応物を70 に冷却し、30分にわたって、89.7 gのトルエンジイソシアネート、引き続き15.8 gのテトラエチレングリコールジメチルエーテルを加えた。生じた反応混合物を80 20  
に2時間保持し、その時間の終わりに重量%NCOは1.5%より下であると測定された。次に、12.4 gのビス(2-メトキシエチル)アミンを5分にわたって加えた。60 で1時間撹拌した後、50 gを分析のために取り去った。残りのポリウレタン溶液を、45%のKOH(15.5 g)と218.0 gの水との混合物、引き続き追加の464 gの水を加えることによって高速混合下に転化させた。

【0154】

生じたポリウレタンは30 mgのKOH/1 gの固形分の酸価を有し、ポリウレタン分散系は、17.6 cPsの粘度、22.9%の固形分、および95%が35 nmより下で、16 nmの平均粒度を有した。分析のために乾燥されたサンプルはMn 7465およびMw 15,500のGPCによる分子量を有した。ウレア含有率は4.3%である。 30

【0155】

ウレア末端ポリエーテルジオール実施例13 IPDI/T250/DMPA AN40

この製造は、DMPAが30の酸価をもたらすように調節され、中和剤がトリエチルアミンであったことを除いては、ジオール実施例12と同一であった。

【0156】

ウレア末端ポリウレタンが分散剤として利用された顔料入り分散系の製造

本発明に使用される顔料入り分散系は、当該技術分野で公知の任意の従来型ミリング法を用いて製造することができる。ほとんどのミリング法は、第1混合ステップ、引き続き第2破碎ステップを含む2ステッププロセスを用いる。第1ステップは、成分全て、すなわち、顔料、分散剤、液体キャリア、pH調整剤およびブレンドされた「プレミックス」 40  
を提供するためのどれでも任意の添加剤の混合を含む。典型的には全ての液体成分を最初に、引き続き分散剤、最後に顔料を加える。混合は一般に、撹拌される混合容器で行い、高速分散機(HSD)が特に混合ステップに好適である。HSDに取り付けられ、500 rpm~4000 rpm、好ましくは2000 rpm~3500 rpmで運転されるCowells型ブレードは、所望の混合を達成するための最適な剪断を提供する。適切な混合は通常、15分~60分の混合で達成される。

【0157】

第2ステップは、顔料入り分散系を生成するためのプレミックスの破碎を含む。他のミリング技術を用いることができるが、好ましくは、破碎は媒体ミリングプロセスによって行う。本発明では、Eiger Machinery Inc.(Chicago, IL 50

l i n o i s ) 製の実験室規模のE i g e r M i n i m i l l、モデルM 2 5 0、V S E E X Pを使用した。破碎は、約8 2 0グラムの0 . 5 Y T Zジルコニア媒体をミルに装入することによって行った。ミルディスク速度を2 0 0 0 r p m ~ 4 0 0 0 r p m、好ましくは3 0 0 0 r p m ~ 3 5 0 0 r p mで運転した。分散系は、再循環破碎プロセスを用いて処理し、ミル中を通しての流量は典型的には2 0 0 ~ 5 0 0グラム/分、好ましくは3 0 0グラム毎分であった。ミリングは、溶媒のある分画を粉碎から取っておき、ミリングが完了した後に加える段階的手順を用いて行ってもよい。ミリング中にとっておく溶媒のこの量は、分散系によって変わり、典型的には全8 0 0グラム回分サイズのうちの2 0 0 ~ 4 0 0グラムである。これは、破碎効率のための最適なレオロジーを達成するために行う。本発明の分散系はそれぞれ、合計4時間のミリング時間処理した。

10

#### 【0158】

ミリングプロセスの完了後に、分散系をポリエチレン容器へ充填した。任意選択的に、分散系は、当該技術分野で公知の従来式濾過手順を用いてさらに処理してもよい。分散系は、共溶媒および他の汚染物質、イオンまたは不純物を分散系から除去する限外濾過技術を用いて処理してもよい。分散系を、p H、導電率、粘度および粒度について試験した。分散系の安定性を評価するために、上記の特性を、7 0 で1週間のサンプルのオープン老化後に再測定し、初期の読みに対するかなりの変化が起こったかどうか注目した。

#### 【0159】

顔料入り分散系を、マゼンタ、イエロー、シアンおよびブラック顔料で製造した。表1の実施例については、次の顔料を使用した：C l a r i e n t H o s t a p e r m P i n k E - 0 2、P R - 1 2 2 (マゼンタ)、S u n C h e m i c a lのS u n b r i t e Y e l l o w 2 7 2 - 0 5 5 9、Y - 7 4 (イエロー)、A z t e c h C C 1 5 3 1 A Z E W (シアン)、およびD e g u s s aのN i p e x 1 8 0 I Q粉末 (ブラック、K)。

20

#### 【0160】

以下の手順を用いて発明分散樹脂を使って顔料分散系を製造した。E i g e r M i n i m i l lを使用して、プレミックスを典型的には2 0 ~ 3 0 %顔料使用量で製造し、目標の分散剤レベルを1 . 5 ~ 3 . 0のP / D (顔料 / 分散剤)比で選択した。2 . 5のP / Dは、顔料に関して4 0 %分散剤レベルに相当する。加えて、共溶媒を、プレミックス段階における顔料湿潤および樹脂の溶解とミリング段階中の破碎の容易とを促進するために全分散系調合物の1 0 %で加えた。他の類似の共溶媒が好適であるが、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (D o w C h e m i c a lから供給されるようなT E B) が最適な共溶媒であった。本発明のポリウレタン樹脂を、水への溶解性および溶解を容易にするためにK O Hまたはアミンで中和した。プレミックス段階中に顔料レベルを典型的には2 7 %に維持し、その後ミリング段階中に最適媒体ミル破碎条件のために脱イオン水を加えることによって約2 4 %に低下させた。典型的には4時間である、ミリング段階の完了後に、脱イオン水の残りのレットダウンを加え、十分に混合した。最後に、分散系を、典型的には1 0 ~ 1 2 %の顔料レベルまで限外濾過した。

30

#### 【0161】

全ての顔料入り分散系を、限外濾過法を用いて精製して共溶媒を除去し、存在する可能性がある他の不純物およびイオンを濾過して取り除いた。完了後に、分散系中の顔料レベルは約1 0 ~ 1 2 %に低下した。合計8つの異なるマゼンタ、1つのイエロー、1つのシアンおよび3つのブラック分散系を、本発明の分散樹脂を使って製造した。

40

#### 【0162】

##### 実施例の顔料分散系

上で前に概説された方法によって合成された、ポリウレタン分散剤で安定化された8つのマゼンタ顔料分散系 (実施例M 1 ~ M 8) を下で表にする。リストされるポリウレタン分散剤は、上に列挙されたポリウレタン分散剤を意味する。ポリウレタンアイオノマーを、分散プロセスを容易にするためにK O Hで中和した。同様に含まれる顔料入り分散系実施例は、イエロー (実施例Y 1)、シアン (実施例C 1)、およびブラック (実施例K

50

1, K2およびK3)顔料分散系である。

【0163】

初期分散系特性を表にし、それらの1週間オープン安定性結果を、それぞれ、表1および2に報告する。これらの分散系についての初期の粒度、粘度、および導電率は、pHが8.1~9.9の範囲で、それぞれ、68~144nm、3.1~9.8cPs、および0.71~2.1mS/cmであった。これらの分散系についての粒度は、オープン老化で5%の典型的な平均粒度変化で、オープン老化で安定であったが、粘度およびpHはかなり変化した。

【0164】

【表1】

10

表 1. 顔料分散系実施例

顔料 分散系	顔料 %	顔料/ 分散剤	ポリウレタン 分散剤実施例	粒度 d50, nm	粘度 (cPs)	導電率 (mS/cm)	pH
M1	11.5	2.5	3	122	5.0	0.86	8.7
M2	11.7	2.5	8	144	9.8	0.84	8.5
M3	12.3	2.5	7	111	7.0	0.85	8.6
M4	11.9	2.5	6	96	4.8	1.00	8.8
M5	11.9	2.5	9	103	4.9	0.81	8.5
M6	12.5	2.5	1	92	5.5	1.51	9.0
M7	11.6	2.5	10	101	4.6	1.57	9.9
M8	12.3	2.5	2	100	6.6	1.28	9.3
Y1	11.8	2.0	6	109	3.1	0.71	8.1
C1	11.2	2.5	7	149	3.0	0.92	8.4
K1	11.0	2.0	7	122	9.1	1.55	8.7
K2	11.2	2.0	2	68	3.6	1.03	8.2
K3	10.8	2.0	10	80	3.1	2.13	8.2

20

30

【0165】

## 【表 2】

表 2. オープン老化(70°C、1 週間)後の顔料分散系特性

顔料	粒度	粘度	導電率	pH
分散系	nm, d <sub>50</sub>	(cPs)	(mS/cm)	
M1	124	4.4	0.97	8.7
M2	145	5.0	1.02	8.3
M3	115	4.2	1.06	8.5
M4	96	3.3	1.37	8.9
M5	99	3.0	1.07	8.8
M6	88	4.2	1.82	9.8
M7	99	3.7	1.89	9.9
M8	98	3.5	1.18	9.4
Y1	114	2.3	0.91	7.8
C1	152	2.6	1.10	8.0
K1	127	6.2	1.86	7.4
K2	72	2.6	1.46	7.2
K3	77	2.7	2.3	7.3

## 【0166】

## インクの製造

インクを、当該技術分野に公知の従来法によって、上記の発明分散性ポリマーを使用して製造した顔料入り分散系を使って製造した。顔料入り分散系を、インクジェットインク処方に好適な所定の操作によって処理する。

## 【0167】

典型的には、インクを製造するに際して、顔料入り分散系を除いて全ての成分を先ず一緒に混合する。他の成分を全て混合した後、顔料入り分散系を加える。顔料入り分散系に有用なインク調合物中の共通成分には、1 種以上の保湿剤、共溶媒、1 種以上の界面活性剤、殺生物剤、pH 調整剤、および脱イオン水が含まれる。

## 【0168】

表 2 の実施例の分散系からの顔料入り分散系を、インクジェットインク中の目標パーセント顔料が 3.0 % であるインク調合物へと調製した。水、グリセロール、1,2-ヘキサジオール、エチレングリコール、Surfynol 465、2-ピロリドン、および Proxel GXL を、表 3 に詳述される百分率で製造される顔料分散系と混合した。Proxel GXL は、Avecia, Inc. から入手可能な殺生物剤であり、Surfynol 465 は Air Products から入手可能な界面活性剤である。インクを 4 時間混合し、次に 1 ミクロン濾過装置を通して濾過し、いかなる大きい塊、凝集体または粒子状物質も除去した。

## 【0169】

10

20

30

40

## 【表 3】

表 3. インク組成

インク成分	インク中の重量%
1,2-ヘキサンジオール	4.00%
グリセロール	15.00%
エチレングリコール	5.00%
Surfynol 465	0.50%
2-ピロリドン(94.5%活性)	3.00%
Proxel GXL	0.14%
顔料	3%
水(100%への残り)	残り

10

## 【0170】

## インク特性

測定されたインク特性はpH、粘度、導電率、粒度および表面張力であった。粒度は、LeedsおよびNorthrup、Microtrac Ultrafine Particle Analyser (UPA)を使用して測定した。粘度は、Brookfield Viscometer (スピンドル00、25、60rpm)で測定した。本発明の分散樹脂を含有する実施例の分散系を使用して製造されたインクの特性を表4に報告する。これらのインクについて、pHが7.2~8.5の範囲で、粒度、粘度、導電率、および表面張力は、それぞれ、71~143nm、2.6~3.4cPs、0.25~0.46mS/cmおよび31~33ダイン/cmであった。

20

## 【0171】

ジェット速度、滴径および安定性は、インクの表面張力および粘度によって大きな影響を受ける。インクジェットインクは典型的には、25で約20ダイン/cm~約60ダイン/cmの範囲の表面張力を有する。粘度は25で30cPsほどに高いものであることができるが、典型的にはそれよりかなり低い。これらのインクは、広範囲の吐出条件、すなわち、圧電素子の駆動周波数、またはサーマルヘッドに対する、ドロップ-オン-デマンド装置かもしくは連続装置に対する吐出条件、ならびにノズルの形状およびサイズに適合する物理的特性を有する。本発明のインクは、インクジェット装置において有意な程度に詰まらないように長期間優れた貯蔵安定性を有するべきである。さらに、それは、それが接触するインクジェット印刷装置の構成材料を変えず、かつ本質的に無臭および無毒性であるべきである。

30

## 【0172】

いかなる特定の粘度範囲またはプリントヘッドにも限定されないが、本発明のインクは、小さい液滴体積、例えば、約20pL未満をジェットするより高い解像度(より高いdpi)プリントヘッドによって必要とされるものなどのより低い粘度用途に適している。このように、本発明のインクの(25での)粘度は、約7cPs未満であることができ、好ましくは約5cPs未満、最も有利には約3.5cPs未満である。

40

## 【0173】

## 【表 4】

表 4. ポリウレタン分散剤を使用する顔料入りインクのインク特性

インク	pH	導電率 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	粘度 (cPs)	粒度 $d_{50}$	表面張力 ダイン/cm
インク-M1	8.2	0.25	3.04	143	32.7
インク-M2	8.0	0.26	3.26	143	32.8
インク-M3	8.0	0.25	3.01	119	32.9
インク-M4	8.2	0.29	2.80	93	33
インク-M5	7.9	0.23	2.77	99	32.7
インク-M6	8.3	0.36	3.06	91	32.8
インク-M7	8.3	0.39	3.12	99	32.8
インク-M8	8.4	0.26	2.87	103	32.5
インク-Y1	7.8	0.26	2.60	112	31.9
インク-C1	7.9	0.26	2.79	133	32.7
インク-K1	8.5	0.36	3.38	130	32.7
インク-K2	8.1	0.29	2.80	71.4	32.7
インク-K3	7.9	0.46	3.05	72.0	33

## 【0174】

## 印刷特性

インク印刷は、任意の好適なインクジェットプリンターを使用することができるが、商業的に入手可能なEpson 980圧電プリントヘッド型プリンターを使用して行った。本発明の分散樹脂を使ったインクジェットインクを、Hammermill Copy Plus、Xerox X4024およびEpson Photo Glossy Premium紙を含む、3つの異なる商業的に入手可能な紙基材に印刷した。Coral Draw 10を、パーセント面積被覆率の関数として色目標を生成するために使用した。普通紙（Hammermill Copy PlusおよびXerox X4024）については、プリンターをモード：Normal～720dpiおよび色調整なしに設定した。Epson Glossy Photo紙への印刷は、Photoモード-1440dpiおよび色調整なしを用いて行った。

## 【0175】

重要な特性には、普通紙上の色、写真用紙上での写真品質（色、光沢およびDOI）ならびに印刷性能が含まれる。色測定、具体的にはクロマおよび色相は、Gretag Macbeth Spectroeyeモデル36.64.00比色計を使用して行った。印刷物の写真品質を確認するために、画像の明確さ（DOI）をBYK Gardnerモデル4816 Wavescanメーターで測定し、光沢をBYK Gardnerモデル4520 Glossmeterで測定した。印刷性能は、5ページ後のノズルアウトを測定することによって測定した。ノズル点検パターンを、100%被覆率での5ベタページの印刷前後に印刷した。

## 【0176】

本発明の分散樹脂によって安定化された顔料を使った選択的インク銘柄について、Epson 980圧電型プリンターを使用した印刷結果を表6に報告する。マゼンタインクについて普通紙（Hammermill copy plus）上の色は、ODが0.85～1.0の範囲で344～349の色相角および65.4～67.6のクロマを有した。イエローおよびシアン印刷物は、それぞれ、95.4～258.2の色相角、85.1



～ 54.7 のクロマ、および 0.93 ～ 0.87 の OD を有した。普通紙上のブラック印刷物は、29 ～ 346.4 の色相角、0.7 ～ 1 のクロマ、および 0.86 ～ 0.94 の OD を有した。色、特にクロマ / OD は、写真用紙によって、この基材上への着色剤のホールドアップのために高められるが、これらの発明ポリウレタンを使った顔料分散系は、それぞれ、85 ～ 126 および 1.8 ～ 2.6 の 60° 光沢および DOI 値で染料様の光沢および DOI をもたらしした。インクのほとんどを、5 ぺたページ後にわずか 0 ～ 2 ノズルアウトでインクジェット印刷し、たった 1 つのインクが相当な数のノズルアウトを有する。参考までに、Epson 980 プリンターは、黒色用の 192 - ノズルプリントヘッドおよび CYM 用の 96 - ノズルプリントヘッドを有する。概して、これらのインクは、いかなる深刻な問題もなく印刷された。

10

【 0 1 7 7 】

【 表 5 】

表 5. ポリウレタン分散剤を使った顔料入りインクの印刷特性

インク	Hammermill Copy Plus			Epson Premium Photo Glossy					ノズル アウト
	OD	クロマ	色相	OD	クロマ	色相	60° 光沢	DOI	
インク-M1	1.00	68	347	1.74	88	346	97	2.3	9
インク-M2	0.91	65	348	1.87	89	348	110	2.3	0
インク-M3	0.92	66	348	1.83	89	348	102	2.1	0
インク-M4	0.90	66	348	1.91	90	347	107	2.2	0
インク-M5	0.90	66	347	1.95	91	347	106	2.3	0
インク-M6	0.87	66	346	1.96	93	345	111	2.1	1
インク-M7	0.85	66	346	1.88	93	344	110	2	0
インク-M8	0.87	66	345	1.81	93	344	105	2.5	2
インク-Y1	0.93	85	95	1.37	110	92	100	2.4	0
インク-C1	0.87	55	258	1.63	79	265	85	2.6	1
インク-K1	0.94	1	29	2.00	3	265	102	1.8	0
インク-K2	0.91	0.7	346	1.98	2.3	268	126	2.4	0
インク-K3	0.86	0.7	323	1.96	2.5	266	104	1.9	2

20

30

【 0 1 7 8 】

ウレア末端ポリウレタンの他の使用を示す 5 つの黒色インクを製造した。インク K 4 ～ K 7 は、分散剤およびポリマーインク添加剤の両方としてのウレア末端ポリウレタンの使用を示す。インク K 8 は、米国特許出願公開第 2005 / 0090599 号明細書に記載されているイオンで安定化された分散剤をベースとするインクへのフリー添加剤としてのウレア末端ポリウレタンの使用を示す。

【 0 1 7 9 】

40

【表 6】

表 6. ウレア末端ポリウレタンを使った黒色インク

インク	分散剤	%顔料	ポリマー	光学	光学	光学
実施例			インク添加剤	密度	密度	密度
				HCP	Xerox 4200	SO 41286
本発明 K4	PUD #4	1.5%	PUD インク添加剤 #4	0.75	0.82	1.85
本発明 K5	PUD #4	3.0%	PUD インク添加剤 #4	1.01	1.03	1.98
本発明 K6	PUD #4	4.5%	PUD インク添加剤 #4	1.10	1.14	1.93
本発明 K7	PUD #4	6.0%	PUD インク添加剤 #4	1.16	1.22	1.86
本発明 K8	分散剤(1)	6%	1%の PUD インク添加剤 #4	1.01	1.12	1.89

1) 分散剤、米国特許出願公開第 2005/0090599 号の実施例 2a

## 【0180】

捺染特性：織物

発明分散樹脂を使ったインクジェットインクを、任意の好適なインクジェットプリンターを使用することができるが、商業的に入手可能な Epson 3000 圧電プリントヘッド型プリンターを使用して捺染した。使用された基材は、Testfabrics 製の 419 100%綿であった。捺染織物は任意選択的に、（その開示が完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される）米国特許出願公開第 2003/0160851 号明細書に開示されているなど、熱および/または圧力で後処理されてもよい。この場合には、全ての試験捺染物を約 170 で約 2 分間融解させた。

## 【0181】

比色測定は、Spectra Match ソフトウェアを用いる Minolta Spectrophotometer CM-3600d を使用して行った。

## 【0182】

示される場合には、捺染織物を、American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) (Research Triangle Park, NC) によって開発された方法に従って洗濯堅牢度について試験した。AATCC 試験方法 61-1996、「Colorfastness to Laundering, Home and Commercial: Accelerated」を用いた。当該試験では、色堅牢度は、「材料の加工、試験、貯蔵または使用中に遭遇する可能性がある任意の環境への材料の暴露の結果として、その色特性のいずれかの変化に対する、隣接材料へのその着色剤の移動に対するまたは両方に対する材料の抵抗」と説明されている。試験 3A を行い、色洗濯堅牢度および汚れ格付けを記録した。これらの試験についての格付けは、5 が最良の結果である、すなわち、それぞれ、色の損失がほとんどまたは全くない、および別の材料への色の移動がほとんどまたは全くない状態で 1~5 である。クロック測定は、AATCC 試験方法 8-1996 に記載されている方法論を用いて行った。

## 【0183】

発明分散樹脂によって安定化された顔料を使った選択的インク銘柄について、Epson 3000 圧電型プリンターを使用した捺染結果を表 7 に報告する。

## 【0184】

## 【表 7】

表 7. ポリウレタン分散剤を使った顔料入りインクの捺染特性

インク	OD	3A 洗濯堅牢度	ドライ クロック	ウェット クロック
インク-M1	1.02	4.5	3.5	3.0
インク-M2	1.02	4.0	3.5	3.0
インク-M3	1.04	4.5	3.0	3.0
インク-M5	1.03	4.5	3.0	2.5

10

## 【0185】

本発明のウレア末端ポリウレタン分散剤は、捺染のために優れた性能を提供する。

## 【0186】

黒色インクを次の組成に従って製造し、織物への捺染について試験した。

## 【0187】

## 【表 8】

表 8. インク組成

インク成分	インク中の重量%
ウレア末端ポリエーテル ジオール 実施例 13	3.0%
グリセロール	24.00%
エチレングリコール	5.00%
Surfynol 440	1.0%
架橋ポリウレタン(1)	3.00%
Proxel GXL	0.16%
SDP 顔料(2)	6%
水(100%への残り)	残り

20

1. 架橋ポリウレタンは、米国特許出願公開第 2005/018154 号の実施例 2 に記載されている

2. 米国特許第 6,852,156 号の実施例 1

30

## 【0188】

## 【表 9】

インク特性

インク	pH	導電率	粘度	粒度	表面張力
		( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	(cPs)	$d_{50}$	ダイン/cm
インク-1	7.6	0.7	6.73	133	32.4

40

## 【0189】

【表 1 0】

190℃/1 分で融解された;100%綿(Testfabrics 製の 419)での捺染インク性能

インク	OD	ドライ クロック	ウェット クロック	3A 洗 浄	捺染 格付け
インク-1	1.21	3.1	1.8	2.4	良好

【 0 1 9 0 】

【表 1 1】

10

170℃/2 分で融解された;ポリエステル/綿ブレンド(Testfabrics 製の 7409)での  
捺染インク性能

インク	OD	ドライ クロック	ウェット クロック	3A 洗 浄	捺染 格付け
インク-1	1.21	3.1	1.8	2.4	良好

---

フロントページの続き

(72)発明者 シー . チャド ロバーツ

アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ファーガソン ドライブ 2 1 3  
2

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 2 8 5 9 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0

C 0 9 D 1 1 / 3 0