

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5607539号  
(P5607539)

(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 1  
C O 8 G 18/65 (2006.01) C O 8 G 18/65 Z

請求項の数 10 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538099 (P2010-538099)	(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2011-506686 (P2011-506686A)		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/US2008/086118		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02009/076379		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	61/007,022	(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

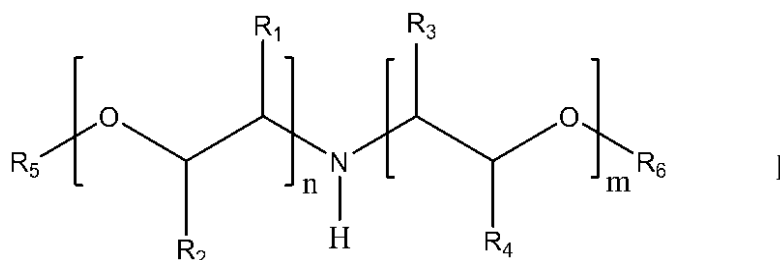
(54) 【発明の名称】 ノニオン性親水性末端封止基を有するポリウレタンおよびその水性分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 少なくとも1種のジオール
- (b) 少なくとも1種のジイソシアネート
- (c) (i) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート、および (ii) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からなる群から選択される親水性反応体、
- (d) 構造 I もしくは II、または、構造 I および II の組み合わせによるノニオン性親水性第二級アミン鎖末端封止剤、

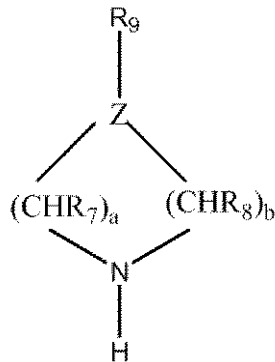
【化 1】

(式中、 $n > 0$  かつ  $m > 0$ 、 $n + m < 10$  であり $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、ならびに $R_1 \sim R_4$  は結合して環式置換基を形成することが可能であり

10

20

$R_5$ 、 $R_6$ は $C_1 \sim C_5$ 脂肪族基であり、  
アルキル置換エーテル（但し、 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1つが $C_1 \sim C_5$ 脂肪族基である場合）、 $R_5$ 及び $R_6$ は、イソシアネート基とのさらなる反応のための部位を有しない。）；  
 【化2】



II

（式中、 $Z = N$ 、 $O$ 、 $S$ であり

$R_7$ および $R_8$ は、水素または $C_1 \sim C_5$ 脂肪族基であり、

$R_9$ は、 $Z = N$ である場合、 $C_1 \sim C_5$ 脂肪族基であり、

$a = 2$ または $3$ であり、 $b = 1 \sim 3$ である）；

を含む反応体から形成される尿素末端ポリウレタン組成物を含む水性ポリウレタン分散体であって、

（ $a$ ）、（ $b$ ）および（ $c$ ）を一緒に接触させた後に、鎖末端封止剤（ $d$ ）を他の反応体（ $a$ ）、（ $b$ ）および（ $c$ ）と接触させ、

前記イソシアネート基のモル数が、前記ノニオン性親水性第二級アミンを含まない前記イソシアネート反応性基のモル数を超えている水性ポリウレタン分散体。

【請求項2】

前記尿素末端ポリウレタンのポリウレタン尿素含有量の重量パーセントが、ポリウレタン樹脂の少なくとも0.75重量%および14.5重量%以下である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項3】

前記尿素末端ポリウレタンのポリウレタン尿素含有量の重量パーセントが、少なくとも2重量%および12.5重量%以下である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項4】

前記ポリウレタンの酸価が10～120である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項5】

前記ポリウレタンの酸価が20～90である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項6】

構造（I）について、 $n$ および $m$ が1であると共に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ がメチルまたは水素である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項7】

構造（I）について、 $n$ および $m$ が1であると共に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ が水素である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項8】

構造（I）について、 $n$ および $m$ が1であると共に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ が水素である、請求項1に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項9】

10

20

30

40

50

構造 (I) について、 $n$  および  $m$  が 1 であり； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  がメチルまたは水素であり；ならびに、 $R_5$  および  $R_6$  がメチルである、請求項 1 に記載の水性ポリウレタン分散体。

【請求項 10】

(a)

(i) 少なくとも 1 種のジオール、

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、ならびに

(iii) (1) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート、および (2) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からなる群から選択される少なくとも 1 種の親水性反応体、

を含む反応体を提供するステップ；

(b) (i)、(ii) および (iii) を、水混和性の有機溶剤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；

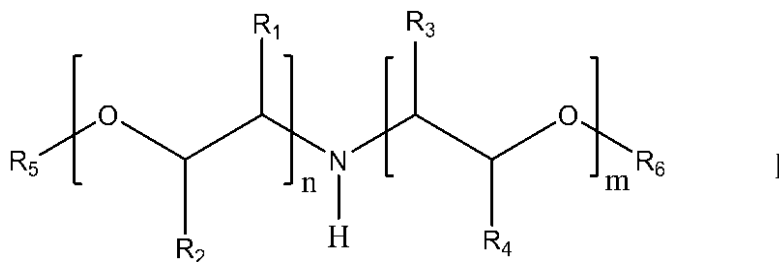
(c) 水を添加して水性分散体を形成するステップ；ならびに

(d) ステップ (c) の前、または、これと同時に、イソシアネート官能性プレポリマーを、ノニオン性親水性第二級アミンで鎖末端封止するステップ；

を含む水性ポリウレタン分散体を形成する方法であって、

前記ノニオン性親水性第二級アミンが、下記構造 I もしくは II：

【化 1】



(式中、 $n > 0$  かつ  $m > 0$ 、 $n + m < 10$  であり

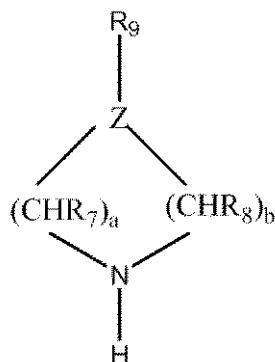
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、ならびに

$R_1 \sim R_4$  は結合して環式置換基を形成することが可能であり

$R_5$ 、 $R_6$  は  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、

アルキル置換エーテル（但し、 $R_1 \sim R_4$  のうちの少なくとも 1 つが  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基である場合）、 $R_5$  及び  $R_6$  は、イソシアネート基とのさらなる反応のための部位を有しない。）；

【化 2】



(式中、 $Z = N$ 、 $O$ 、 $S$  であり

$R_7$  および  $R_8$  は、水素または  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、

$R_9$  は、 $Z = N$  である場合、 $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、

$a = 2$  または  $3$  であり、 $b = 1 \sim 3$  である)

、または、前記構造ⅠおよびⅠⅠの組み合わせである、水性ポリウレタン分散体を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

この出願は、米国仮特許出願第60/070222号明細書(2007年12月10日出願)による優先権を主張し、この開示は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。

【0002】

10

本発明は、富イソシアネートポリウレタンプレポリマーとノニオン性親水性第二級アミンとの反応から形成される水分散性尿素末端ポリウレタン、このようなポリウレタンの水性分散体、ポリウレタンに基づく分散剤、ならびに、インクジェットインクにおけるその使用およびその製造に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリウレタンは、相当の範囲の物理的および化学的特性を有する材料であり、コーティング、接着剤、繊維、フォームおよびエラストマーなどの多様な用途において広く用いられている。これらの用途の多くについて、ポリウレタンは、有機溶剤ベースの溶液として用いられる。しかしながら、近年において、環境問題により、多くの用途において、溶剤ベースのポリウレタンが水性分散体によって置き換えられてきている。

20

【0004】

ポリウレタンポリマーは、本発明の目的については、ポリマー主鎖が、(例えば、ジ機能性モノマーまたはより高次の機能性モノマー、オリゴマー系および/または高分子ポリイソシアネートからの)イソシアネート基と、(例えば、ジ機能性モノマーまたはより高次の機能性モノマー、オリゴマー系および/または高分子ポリオールからの)水酸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。このようなポリマーは、ウレタン結合に追加して、尿素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に存在する他のタイプの結合(例えば、エステル型およびエーテル型結合など)をも含有し得る。

30

【0005】

ポリウレタンポリマーは、多様な周知の方法により製造されることが可能であるが、多くの場合、まず、イソシアネート末端「プレポリマー」をポリオール、ポリイソシアネートおよび他の任意の化合物から形成し、次いで、このプレポリマーを鎖延長および/または鎖末端封止することにより調製され、これにより、所望される最終用途について適切な分子量および他の特性を有するポリマーが得られる。トリ-およびより高次の官能性出発成分を利用して、いくらかのレベルの分枝および/または架橋をポリマー構造(単純な鎖延長とは対照的に)に付与することが可能である。

【0006】

ポリウレタンは、法定の特許登録第US H2113号明細書に開示されているとおりジオールから調製されているが、ポリウレタンは10を超えるヒドロキシル数を有し、それ故、記載のポリウレタンは尿素末端封止されていないという制限がある。ポリウレタンはまた、欧州特許第1167466号明細書、米国特許出願公開第2004/0092622号明細書および米国特許出願公開第2003/0184629号明細書に開示されているとおりポリエーテルジオールから調製されているが、これらのポリウレタンは、ジアミンまたはトリアミンで鎖延長されており、これは、ジアミンまたはトリアミン鎖延長により橋架けされたポリウレタンをもたらすこととなる。米国特許出願公開第2004/0229976号明細書は、特に、2.0重量%以下のポリウレタン尿素をポリウレタン樹脂中に有する顔料分散水性記録用液体における水分散性ポリウレタン樹脂の使用を記載する。

40

50

## 【 0 0 0 7 】

水性ポリウレタン分散体は、数多くの最終用途において用途が見出されており、特にこれらに限定されないが、顔料および無色コーティング、織物処理、塗料、印刷用インク、接着剤および表面仕上げが含まれる。これらの既述のポリウレタン樹脂は種々の配合物、特にインクジェットインク用の顔料および顔料インクに対する添加剤であることが可能であるが；これらの配合物は、いくつかの性能パラメータが向上されている一方で、他の配合物特性に劣っている。それ故、配合物の特性のすべてではなくてもほとんどにおける向上した性能を含む、特性の良好なバランスをもたらすポリウレタン樹脂に対する要求がいまだ存在する。例えば、インクジェットインク用のポリウレタン樹脂添加剤は、耐スミア性および耐水性を向上させることが可能であるが、これらのインクは熱安定性に対して劣っており、サーマルインクジェットデバイスで使用できないことも多い。

10

## 【 0 0 0 8 】

上記公報のいずれも、ノニオン性親水性第二級アミンとの反応前の、ノニオン性親水性第二級アミンおよびポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート基との反応の生成物である末端封鎖尿素基に基づく水分散性の尿素末端エーテルタイプポリウレタンは開示していない。これらの新規なポリウレタンおよびその分散体は、自由に添加される材料として配合物に添加されると共に、配合物において非作用性の樹脂として作用することが可能であることが発見されている。これらの新規なポリウレタンのさらなる用途は、医薬品、顔料、特にインクジェットインク用の顔料を含む粒子用の分散剤としてである。

20

## 【 発明の概要 】

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 9 】

一態様において、本発明は：

( a ) 少なくとも 1 種のジオール

( b ) 少なくとも 1 種のジイソシアネート

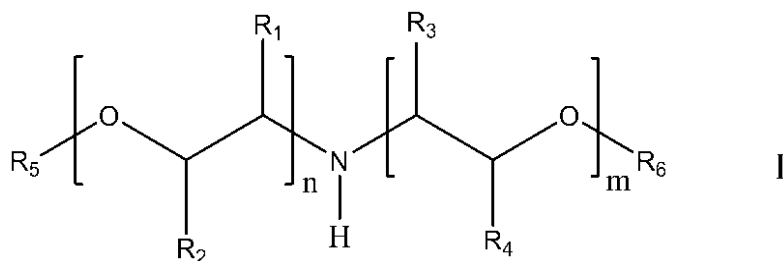
( c ) ( i ) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート、および ( i i ) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からなる群から選択される親水性反応体、

( d ) 構造 I もしくは II、または、構造 I および II の組み合わせによるノニオン性親水性第二級アミン鎖末端封止剤、

30

## 【 0 0 1 0 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 1 】

( 式中、 $n > 0$  かつ  $m > 0$ 、 $n + m < 10$  であり

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、ならびに

$R_1 \sim R_4$  は結合して環式置換基を形成することが可能であり

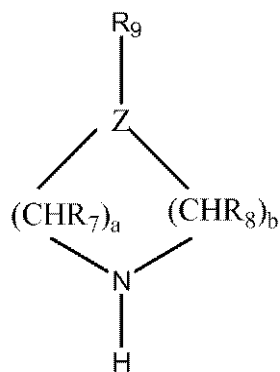
$R_5 \sim R_6$  は  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、

アルキル置換エーテル（但し、 $R_1 \sim R_4$  のうちの少なくとも 1 つが  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基である場合）、 $R_5$  及び  $R_6$  は、イソシアネート基とのさらなる反応のための部位を有しない。）；

40

## 【 0 0 1 2 】

## 【化 2】



II

10

## 【0013】

(式中、Z = N、O、Sであり

R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>脂肪族基であり、

R<sub>9</sub>は、Z = Nである場合、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>脂肪族基であり、

a = 2 または 3 であり、b = 1 ~ 3 である) ;

を含む反応体から調製される尿素末端ポリウレタン組成物に関し

ここで、所望のポリウレタン構造が形成されるよう、(a)、(b)および(c)を一  
緒に接触させた後に鎖末端封止剤(d)を他の反応体と接触させ ;

20

イソシアネート基のモル数は、ノニオン性親水性第二級アミンイソシアネート反応性ア  
ミンを含まないイソシアネート反応性基のモル数を超えている。

## 【0014】

本発明はまた、水を含む連続相と、上記に示されている水分散性尿素末端ポリウレタン  
を含む分散相とを含む水性分散体に関する。本発明は、一般に上記に記載されているとあ  
り、尿素末端ポリウレタンを含む水性ポリウレタン組成物にさらに関し、ここで、これは  
、ノニオン性親水性第二級アミン、および、ポリウレタンを分散体の連続相中に分散性と  
するために十分な量のイオン性官能基を含有する。好ましくは、ポリウレタンは、イオン  
的に安定化されたポリウレタンポリマーである。

30

## 【0015】

水に追加して、水性分散体の連続相は水和性の有機溶剤をさらに含み得る。好ましいレ  
ベルの有機溶剤は、連続相の重量に基づいて約0重量%～約30重量%である。

## 【0016】

水性ポリウレタン分散体の分散相は、好ましくは分散体の総重量の約10重量%～約6  
0重量%である。

## 【0017】

他の態様においては、本発明は :

(a)

(i) 少なくとも1種のジオール、

(ii) 少なくとも1種のジイソシアネート、および

(iii) (1) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート  
、および(2) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からな  
る群から選択される少なくとも1種の親水性反応体を、水和性の有機溶剤の存在下に接触  
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、

40

(b) 水を添加して水性分散体を形成するステップ、ならびに

(c) ステップ(b)の前、または、これと同時に、イソシアネート官能性プレポリマ  
ーを、構造IもしくはII、または、構造IおよびIIの組み合わせによるノニオン性親  
水性第二級アミンで鎖末端封止するステップ、

を含む、尿素末端ポリウレタン分散体組成物の調製に関する。

50

## 【 0 0 1 8 】

ジオール、ジイソシアネートおよび親水性反応体が、任意の順番で一緒に添加されてもよい。

## 【 0 0 1 9 】

鎖末端封止アミンは、典型的には、水の添加の前に、実質的に残留するイソシアネート官能基のすべてと反応する量で添加される。親水性反応体がイオン化基を含有する場合、水の添加時（ステップ（c））には、イオン性基は、酸または塩基（イオン化基のタイプに応じて）をポリウレタンが安定して分散されることが可能であるような量で添加することによりイオン化されなければならない。

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは、反応の最中のいずれかの時点で（一般に、水の添加後および鎖延長後）、有機溶剤が、減圧下で実質的に除去されて、基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

## 【 0 0 2 1 】

普通、これらのポリウレタン分散体は、自由に添加される材料として配合物に添加されると共に、配合物において非作用性の樹脂として作用する。あるいは、これらのポリウレタンは、顔料、医薬品および他の小粒子のための分散剤として用いられることが可能である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 2 】

本明細書に記載のすべての公報、特許出願、特許および他の文献は、そうでないと記載されていない限り、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。

## 【 0 0 2 3 】

そうでないと定義されていない限りにおいて、本明細書において用いられているすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術分野における当業者によって通例理解されるものと同一の意味を有する。抵触する場合には、定義を含めて本明細書が優先される。

## 【 0 0 2 4 】

明確に記載されている場合を除き、商標は大文字で示されている。

## 【 0 0 2 5 】

他に記載されていない限りにおいて、すべての割合、部、比等は重量基準である。

## 【 0 0 2 6 】

量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、好ましい範囲または好ましい上方値および好ましい下方値の列挙のいずれかとして記載されている場合、これは、範囲が個別に開示されているかどうかにかかわらず、いずれかの範囲上限または好ましい値と、いずれかの範囲下限または好ましい値とのいずれかの対から形成されるすべての範囲を特定的に開示していると理解されるべきである。本明細書において数値の範囲に言及されている場合、他に明記されていない限りにおいて、この範囲は、その端点、ならびに、その範囲内のすべての整数および分数を含むと意図されている。本発明の範囲が、範囲を定義する際に言及された特定の値に限定されることは意図されていない。

## 【 0 0 2 7 】

「約」という用語が値または範囲の端点の説明において用いられている場合、この開示は、参照された特定の値または端点を含むと理解されるべきである。

## 【 0 0 2 8 】

本明細書において用いられるところ、「含む（comprises）」、「含んでいる（comprising）」、「含む（includes）」、「含んでいる（including）」、「有する（has）」、「有している（having）」という用語またはこれらのいずれかの他の派生語は、非排他的な包含をカバーすると意図される。例えば、列挙された構成要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、必ずしもこれらの

10

20

30

40

50

構成要素のみに限定されることはなく、明示的に列挙されていないか、または、このようなプロセス、方法、物品または装置に固有の他の構成要素を含んでもよい。さらに、そうでないと明確に記載されていない限りにおいて、「または」は、包含的なまたはを指し、排他的なまたはを指さない。例えば、条件 A または B は、以下のいずれか 1 つにより満たされる：A が真であり（または存在し）、かつ、B が偽である（または存在しない）、A が偽であり（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 の両方が真である（または存在する）。

# 【 0 0 2 9 】

「a」または「an」の使用は、本発明の構成要素および成分を説明するために利用される。これは、単に簡便性のため、および、本発明の一般的な意味を提供するためになされる。この記載は、1 つまたは少なくとも 1 つを包含し、単数形はまた、そうでないことを意味することが明らかでなければ複数形をも包含すると読解されるべきである。

10

# 【 0 0 3 0 】

特定の記載されている場合を除いて、本明細書における材料、方法および実施例は単に例示的であり、限定的であるとは意図されない。本発明の実施またはテストにおいて、本明細書に記載のものと同様であるかまたは同等の方法および材料を用いることが可能であるが、好適な方法および材料が本明細書に記載されている。

# 【 0 0 3 1 】

一態様において、本発明は：

(a) 少なくとも 1 種のジオール

20

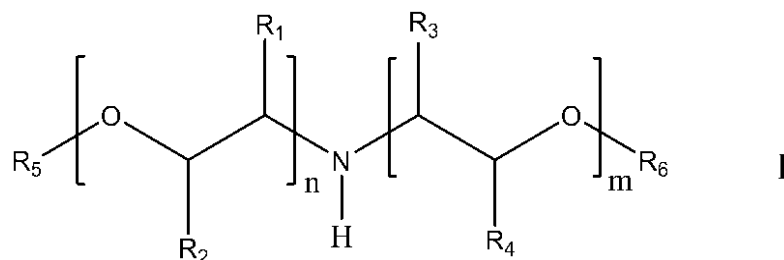
(b) 少なくとも 1 種のジイソシアネート

(c) (i) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート、および (ii) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からなる群から選択される親水性反応体、

(d) 構造 I もしくは II、または、構造 I および II の組み合わせによるノニオン性親水性第二級アミン鎖末端封止剤、

# 【 0 0 3 2 】

# 【 化 3 】



30

# 【 0 0 3 3 】

(式中、 $n \geq 0$  かつ  $m > 0$ 、 $n + m < 10$  であり

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素、 $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、ならびに

$R_1 \sim R_4$  は結合して環式置換基を形成することが可能であり

$R_5 \sim R_6$  は  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基であり、

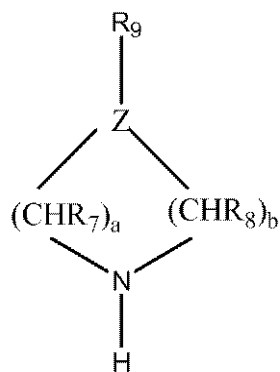
40

アルキル置換エーテル（但し、 $R_1 \sim R_4$  のうちの少なくとも 1 つが  $C_1 \sim C_5$  脂肪族基である場合）、 $R_5$  及び  $R_6$  は、イソシアネート基とのさらなる反応のための部位を有しない。）；

# 【 0 0 3 4 】



## 【化 4】



II

10

## 【0035】

(式中、Z = N、O、Sであり

R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>脂肪族基であり、

R<sub>9</sub>は、Z = Nである場合、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>脂肪族基であり、

a = 2 または 3 であり、b = 1 ~ 3 である) ;

を含む反応体から調製される尿素末端ポリウレタン組成物に関し、

ここで、(a)、(b)および(c)と一緒に接触させた後に鎖末端封止を他の反応体と接触させ ;

20

イソシアネート基のモル数は、ノニオン性親水性第二級アミンイソシアネート反応性アミンを含まないイソシアネート反応性基のモル数を超えている。

## 【0036】

本発明はまた、水を含む連続相と、上記に示す水分散性尿素末端ポリウレタンを含む分散相とを含む水性分散体に関する。本発明は、一般に上記に記載されているとおり、尿素末端ポリウレタンを含む水性ポリウレタン組成物にさらに関し、ここで、これは、ノニオン性親水性第二級アミン、および、ポリウレタンを分散体の連続相中に分散性とするために十分な量のイオン官能基を含有する。好ましくは、ポリウレタンは、イオンの安定化されたポリウレタンポリマーである。

30

## 【0037】

水に追加して、水性分散体の連続相は水混和性の有機溶剤をさらに含み得る。好ましいレベルの有機溶剤は、連続相の重量に基づいて約0重量%～約30重量%である。

## 【0038】

水性ポリウレタン分散体の分散相は、好ましくは分散体の総重量の約10重量%～約60重量%である。

## 【0039】

他の態様においては、本発明は :

(a)

(i) 少なくとも1種のジオール、

(ii) 少なくとも1種のジイソシアネート、および

(iii) (1) イオン基またはイオン性基を含有するモノまたはジイソシアネート、および(2) イオン基またはイオン性基を含有するイソシアネート反応性反応体からなる群から選択される少なくとも1種の親水性反応体を、水和性の有機溶剤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、

40

(b) 水を添加して水性分散体を形成するステップ、ならびに

(c) ステップ(b)の前、または、これと同時に、イソシアネート官能性プレポリマーを、構造IもしくはII、または、構造IおよびIIの組み合わせによるノニオン性親水性第二級アミンで鎖末端封止するステップ、

を含む、尿素末端ポリウレタン分散体組成物の調製に関する。

50

## 【 0 0 4 0 】

ジオール、ジイソシアネートおよび親水性反応体が、任意の順番で一緒に添加されてもよい。

## 【 0 0 4 1 】

鎖末端封止アミンは、典型的には、水の添加の前に、実質的に残留するイソシアネート官能基のすべてと反応する量で添加される。親水性反応体がイオン性基を含有する場合、水の添加時（ステップ（c））には、イオン性基は、酸または塩基（イオン性基のタイプに応じて）をポリウレタンが安定して分散されることが可能であるような量で添加することによりイオン化されていなければならない。

## 【 0 0 4 2 】

好ましくは、反応の最中のいずれかの時点で（一般に、水の添加後および鎖延長後）、有機溶剤が、減圧下で実質的に除去されて、基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

10

## 【 0 0 4 3 】

親水性反応体がイオン化基を含有する場合、水の添加時（ステップ（c））には、イオン性基は、酸または塩基（イオン性基のタイプに応じて）をポリウレタンが安定して分散されることが可能であるような量で添加することによりイオン化される。

## 【 0 0 4 4 】

好ましくは、反応の最中のいずれかの時点で（一般に、水の添加後および鎖延長後）有機溶剤が減圧下で実質的に除去されて、基本的に溶剤を含まない分散体が生成される。

20

## 【 0 0 4 5 】

鎖末端封止反応体

末端封止剤は、尿素末端封止を形成するために添加されるノニオン性親水性第二級アミンである。構造（I）および（II）は、ノニオン性親水性第二級アミンを示す。アミン窒素は、過剰量のイソシアナト基と反応して尿素末端ポリウレタンを形成することが意図されている。アルキル置換エーテル、 $R_5$ および $R_6$ は、イソシアネート基とのさらなる反応のための部位を有していない。理論には束縛されないが、 $-O-CH_2-CH_2-$ 基は、追加の親水性挙動をポリウレタンに付与すると考えられている。しかも、ポリウレタン上のこのノニオン性置換基の末端封止位置は、これらの尿素末端ポリウレタンに対して追加の利点を付与することが可能である。

30

## 【 0 0 4 6 】

採用される連鎖停止剤の量は、プレポリマー中の遊離イソシアネート基とおよそ同等であるべきであり、ノニオン性親水性第二級アミン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、当量ベースで、好ましくは約 1.0 : 1 ~ 約 1.2 : 1、より好ましくは約 1.0 : 1.1 ~ 約 1.1 : 1、およびさらに好ましくは約 1.0 : 1.05 ~ 約 1.1 : 1 の範囲である。アミンで末端封止されていないイソシアネート基のいずれも水と反応することが可能であるが、ノニオン性親水性第二級アミン対イソシアネート基の比は、尿素末端封止が保障されるよう選択される。ポリウレタンのアミン末端封止は、尿素末端ポリウレタンをもたらすノニオン性親水性第二級アミンの選択および量によって回避される。このポリウレタンは、配合物に自由に添加されたときに、および、粒子分散剤として、より良好に制御された分子量およびより良好な特性を有する。

40

## 【 0 0 4 7 】

イソシアネートと反応性である第二級アミン（構造 I、II を参照のこと）は、連鎖停止剤として用いられ得る。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。他のノニオン性親水性第二級アミンとしては、モルホリンおよび類似する第二級窒素複素環などの複素環構造が挙げられる。このノニオン性親水性基は、より高い水親和性を有する尿素末端ポリウレタンを提供することが好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

構造（I）に関するノニオン性親水性第二級アミンについての置換パターンは、 $n$  および  $m$  は 1 であると共に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  はメチルまたは水素である。構造（I

50

）に関する代替的な置換パターンは、 $n$ および $m$ が1であると共に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ が水素である。ビス（メトキシエチル）アミン{ここで、構造（I）について、 $n$ および $m$ が1であり； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ がメチルまたは水素であり；ならびに、 $R_5$ および $R_6$ がメチルである}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がノニオン性親水性基である、尿素末端封止反応体の好ましいクラスの一部である。構造（II）に関する置換パターンは、 $a$ および $b$ が2であり； $R_8$ および $R_9$ が水素であり；ならびに、 $Z$ が酸素である。

#### 【0049】

ポリウレタンのパーセントでの尿素含有量は、ノニオン性親水性第二級アミンの質量を、ノニオン性親水性第二級アミン薬剤を含む他のポリウレタン成分の和で除することにより判定される。尿素含有量は、好ましくは、約0.75重量%～約14.5重量%である。尿素含有量は、好ましくは、約1.5重量%～約13.5重量%である。尿素含有量は、好ましくは、約2.0重量%～約12.5重量%である。

10

#### 【0050】

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いずれかを含有するものである。これらの化合物の混合物もまた用いられ得る。脂環式または脂肪族部分に結合したイソシアネートを有する化合物が好ましい。芳香族イソシアネートが用いられる場合、脂環式または脂肪族イソシアネートもまた存在することが好ましい。 $R_1$ は、好ましくは、脂肪族基で置換されていることが可能である。

20

#### 【0051】

ジイソシアネートが好ましく、ポリウレタンおよび/またはポリウレタン-尿素の、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の調製に有用であるいずれかのジイソシアネートが本発明において用いられることが可能である。

#### 【0052】

好適なジイソシアネートの例としては、これらに限定されないが、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( $H_{12}$ 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( $C_{12}$ DI)； $m$ -テトラメチレンキシリレンジイソシアネート(TM $\times$ DI)；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-キシリレンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)；およびこれらの組み合わせが挙げられる。IPDIおよびTM $\times$ DIが好ましい。

30

#### 【0053】

少量、好ましくは、ジイソシアネートの重量に基づいて約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において用いることが可能である。有用なモノイソシアネートの例としては、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、トリイソシアナートトルエンHDI三量体(Desmodur 3300)、および高分子MDI(Mondur MRおよびMRS)である。

40

#### 【0054】

ジオール成分

前付加物と反応されてNCOプレポリマーを調製し得る、少なくとも2つのヒドロキシ基を含有する好適なより高分子量のジオールまたはポリオールは、約200～約6000、好ましくは約600～約3000、およびより好ましくは約800～約2500の分子量を有するものである。分子量は、数平均分子量( $M_n$ )であると共に、末端基分析(O

50

H数、ヒドロキシル分析)により測定される。これらの高分子量化合物の例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシ、ポリカーボネート、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およびポリヒドロキシポリチオエーテルが挙げられる。ジオールの組み合わせもまたポリウレタンにおいて用いられることが可能である。

【0055】

好ましいポリオールはジオールである。これらの高分子量化合物の例としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリエステルポリカーボネートジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアセタールジオールポリアクリレートジオール、ポリエステルアミドジオールおよびポリチオエーテルジオールが挙げられる。異なるジオールおよび/またはポリオールの混合物が用いられてもよい。

10

【0056】

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などのアルキレンオキシド、または、これらのアルキレンオキシドの混合物との反応による、公知の様式で入手される。ポリエーテルが、約10重量%を超えるエチレンオキシド単位を含有していないことが好ましい。もっとも好ましくは、エチレンオキシドの付加なしで得られるポリエーテルが用いられる。反応性水素原子を含有する好適な出発化合物としては、ポリエステルポリオールの調製について記載されている多価アルコール、ならびに、これ加えて、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、スクロース、フェノール、イソノニルフェノール、レソルシノール、ハイドロキノン、1,1,1-または1,1,2-トリス-(ヒドロキシフェニル)エタンが挙げられる。

20

【0057】

ジオール成分は、2個の水酸基の間に少なくとも3個のメチレン基および30個以下のメチレン基を有する、ジアルコールの一方の基づいていることが可能である。これらの、ジアルコールのオリゴマーもまた、本発明のポリウレタンのための候補ポリエーテルである。特に好ましいジオールおよびポリエーテルジオールは、1,3および1,4ジオールに由来するものである。好ましいポリエーテルジオールは、1,3-プロパンジオール(PO3G)から誘導される。採用されるPO3Gは、種々の周知の化学的経路または生化学的形質変換経路のいずれかにより入手され得る。好ましくは、1,3-プロパンジオールは、再生可能な原料から生化学的に得られる(「生物学的誘導」1,3-プロパンジオール)。この生化学的に得られた1,3-プロパンジオールの説明は、共同出願された、同時係属中の米国特許出願第11/782,098号明細書(2007年7月24日出願)に見出されることが可能であり、この開示は、本明細書における参照によりすべての目的についてその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。

30

【0058】

アミン化合物を含有する出発化合物の反応により得られたポリエーテルも用いられることが可能であるが、本発明における使用については好ましさに劣る。これらのポリエーテル、ならびに、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の例は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして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。

40

【0059】

好適なポリエステルジオールとしては、多価、好ましくは、三価アルコールが付加され得る二価アルコールと、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挙げられる。これらのポリカルボン酸の代わりに、低級アルコールの対応するカルボン酸無水

50

物もしくはポリカルボン酸エステル、または、これらの混合物が、ポリエステルの調製に用いられ得る。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および／または複素環式であり得、これらは、例えばハロゲン原子で置換されていてもよく、および／または、不飽和であってもよい。以下が例として挙げられる：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；フタル酸；イソフタル酸；トリメリット酸；フタル酸無水物；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；マレイン酸無水物；フマル酸；単量体脂肪酸が混合されてもよい、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およびビス－グリコールテレフタレート。好適な多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール；プロピレングリコール－（１，２）および－（１，３）；ブチレングリコール－（１，４）および－（１，３）；ヘキサンジオール－（１，６）；オクタンジオール－（１，８）；ネオペンチルグリコール；シクロヘキサンジメタノール（１，４－ビス－ヒドロキシメチル－シクロヘキサン）；２－メチル－１，３－プロパンジオール；２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール；トリエチレングリコール；テトラ－エチレングリコール；ポリエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ポリプロピレングリコール；ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール、グリセリンならびにトリメチロール－プロパンが挙げられる。ポリエステルはまた、カルボキシル末端基の一部を含有し得る。例えば－カプロラクトンといったラクトンのポリエステル、または、例えば－ヒドロキシカプロン酸といったヒドロキシカルボン酸もまた用いられ得る。

#### 【００６０】

水酸基を含有するポリカーボネートとしては、プロパンジオール－（１，３）、ブタンジオール－（１，４）および／またはヘキサンジオール－（１，６）などのジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールあるいはテトラエチレングリコールと、ホスゲン、ジフェニルカーボネートなどのジアリアルカーボネートとの、または、エチレンもしくはプロピレンカーボネートなどの環式炭酸塩との反応から得られる生成物などの、それ自体公知であるものが挙げられる。上述のポリエステルまたはポリラクトンと、ホスゲン、ジアリアル炭酸塩または環式炭酸塩とから得られるポリエステル炭酸塩も好適である。

#### 【００６１】

水酸基を含有するポリ（メタ）アクリレートとしては、カチオン性、アニオン性およびラジカル、重合等などの付加重合の技術分野において一般的であるものが挙げられる。～ ジオールが好ましい。これらのタイプのジオールの一例は、ポリマーの終端またはその付近への１つの水酸基の配置を可能とする「リビング」または「制御」または連鎖移動重合プロセスにより調製されるものである。米国特許第６，２４８，８３９号明細書および米国特許第５，９９０，２４５号明細書（共に本明細書における参照によりすべての目的についてその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される）は、末端ジオールを形成するための手順の例を有する。

#### 【００６２】

少なくとも２個の水酸基を含有するポリヒドロキシポリエステルアミドもまたジオールとして用いられ得る。これらのポリエステルアミドの形成に用いられることが可能であるモノマーの例は、１，３－ビス（２－ヒドロキシエチル）－ジメチルヒダントインである。このヒダントインジオールは、本発明のポリウレタンを調製するためのジオールとして用いられ得る。

#### 【００６３】

高分子量ポリオールは、一般に、ポリウレタンの重量に基づいて、少なくとも約５％、好ましくは少なくとも約１０重量％の量でポリウレタン中に存在する。これらのポリオールの最大量は、一般に、ポリウレタンの重量に基づいて約８５％、および好ましくは約７５重量％である。

#### 【００６４】

## イオン性反応体

親水性反応体は、イオンおよび/またはイオン性基（潜在的にはイオン基）を含有する。好ましくは、これらの反応体は、1個または2個、より好ましくは2個のイソシアネートまたはイソシアネート反応性基、ならびに、少なくとも1個のイオン基またはイオン性基を含有するであろう。本明細書に記載の尿素末端封止ポリエーテルポリウレタンの構造表現において、イオン基を含有する反応体は、 $Z_2$ と表されている。

### 【0065】

イオン分散基の例としては、カルボキシレート基（ $-COOM$ ）、リン酸基（ $-OPO_3M_2$ ）、ホスホン酸基（ $-PO_3M_2$ ）、スルホネート基（ $-SO_3M$ ）、第4級アンモニウム基（ $-NR_3Y$ 、式中、 $Y$ は塩素またはヒドロキシルなどの一価アニオンである）、またはいずれか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、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 等）、 $H^+$ 、 $NR_4^+$ 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可能である。これらのイオン性分散基は、典型的には、ポリウレタン主鎖からの側基に位置されている。

### 【0066】

イオン性基は、普通、酸形態（カルボキシル- $COOH$ など）または塩基形態（第一級、第二級または第三級アミン- $NH_2$ 、 $-NRH$ 、または $-NR_2$ など）にある場合を除いてイオン基に相当する。イオン性化基は、以下に考察されているとおり、分散体/ポリマー調製プロセスの最中に自身のイオン形態に容易に転化されるようなものである。

### 【0067】

イオン基または潜在的なイオン基は、ポリウレタンに分散体の水性媒体中での分散性を付与するために十分なイオン基含有量（必要に応じて中和を伴う）を提供する量でポリウレタンに化学的に組み込まれている。典型的なイオン基含有量は、ポリウレタン100gあたり、約10～約210ミリ当量以下（ $meq$ ）、好ましくは約20～約140 $meq$ の範囲であろう。

### 【0068】

これらの基を組み込むために好適な化合物としては、（1）イオン基および/またはイオン性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基および/またはイオン性基との両方を含有する化合物が挙げられる。この開示の文脈において、「イソシアネート反応性基」という用語は、関連する技術分野における当業者に周知であるイソシアネートと反応する基を含むとされ、好ましくはヒドロキシル、第一級アミノ基および第二級アミノ基である。

### 【0069】

イオン基または潜在的な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。

### 【0070】

イソシアネート反応性基およびイオン基または潜在的なイオン基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、アミノ基および水酸基である。潜在的なイオン基またはその対応するイオン基は、アニオン基が好ましいが、カチオン性であってもアニオン性であってもよい。アニオン基の好ましい例としては、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としては、第4級アンモニウム基およびスルホニウム塩基が挙げられる。

### 【0071】

イオン性基をイオン基に転化するための中和剤は既に援用した文献中に記載されており、本明細書中にも後述されている。本発明の文脈において、「中和剤」という用語は、イオン性基をより親水性のイオン（塩）基に転化するために有用であるすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。

### 【0072】

アニオン基置換の場合には、この基は、カルボン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルフォン酸基、リン酸基およびホスホン酸基であることが可能であり、酸塩は、

対応する酸基を、N C O プレポリマーの形成前、その最中、または、その後のいずれか、好ましくはN C O プレポリマーの形成の後に中和することにより形成される。

【 0 0 7 3 】

カルボキシル基を組み込むために好適な化合物は、米国特許第 3 4 7 9 3 1 0 号明細書、米国特許第 4 1 0 8 8 1 4 号明細書および米国特許第 4 4 0 8 0 0 8 号明細書に記載されており、その開示は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。カルボン酸基をカルボン酸塩基に転換するための中和剤は、前述の援用された文献に記載されていると共に、これらは本明細書においても後述されている。本発明の文脈において、「中和剤」という用語は、カルボン酸基をより親水性のカルボン酸塩基に転換するために有用なすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。同様の様式で、スルホン酸基、スルフォン酸基、リン酸基、およびホスホン酸基は、同様の化合物で、より親水性の塩形態に中和されることが可能である。

10

【 0 0 7 4 】

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、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、および、y は 1 ~ 3 (好ましくは 1 または 2) である) に対応するヒドロキシ - カルボン酸である。

【 0 0 7 5 】

これらのヒドロキシ - カルボン酸の例としては、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。

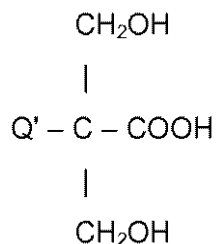
20

【 0 0 7 6 】

特に好ましい酸は、上述の構造 (式中、x = 2 および y = 1) のものである。これらのジヒドロキシアルカン酸は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される米国特許第 3 4 1 2 0 5 4 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 (I I I) :

【 0 0 7 7 】

【 化 5 】



30

【 0 0 7 8 】

によって表される , - ジメチロールアルカン酸であり、式中、Q ' は、1 ~ 8 個の炭素原子を含有する水素またはアルキル基である。もっとも好ましい化合物は , - ジメチロールプロピオン酸であり、すなわち、上記式において Q ' がメチルであるものである。これらのジヒドロキシアルカン酸は、米国特許第 3 4 1 2 0 5 4 号明細書に記載されており、この開示は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。ジヒドロキシアルカン酸の好ましい群は、構造的な構造  $\text{R}^7 \text{C} - (\text{CH}_2\text{OH})_2 - \text{COOH}$  (式中、 $\text{R}^7$  が 1 ~ 8 個の炭素原子を含有する水素またはアルキル基である) により表される , - ジメチロールアルカン酸である。これらのイオン化性ジオールの例としては、これらに限定されないが、ジメチロール酢酸、2, 2' - ジメチロールブタン酸、2, 2' - 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。もっと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。好適なカルボン酸塩としてはまた、 $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{NH}_2$ 、および  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{Na}$  が挙げられる。

40

50

## 【 0 0 7 9 】

イオン安定化基が酸である場合、酸基は、1.0グラムのポリウレタン当たり、少なくとも約6、好ましくは少なくとも約10ミリグラムKOH、および、さらにより好ましくは、1.0グラムのポリウレタン当たり少なくとも約20ミリグラムKOHの、当業者によって酸価として知られる(mg KOH / 1グラム固体ポリマー)尿素末端ポリウレタンの酸基含有量をもたらすのに十分な量で組み込まれ、酸価(AN)の上限は約120、好ましくは約90である。

## 【 0 0 8 0 】

これらのイオン基は、対応する潜在的なイオン基またはイオン性基を、ポリウレタンの形成の前、その最中、または、その後に中和することにより形成される。潜在的なイオン基がポリウレタンの形成の前に中和される場合、これらのイオン基は、直接的に組み込まれる。ポリウレタンの形成の後に中和が実施される場合、潜在的なイオン基が組み込まれる。

10

## 【 0 0 8 1 】

第3級スルホニウム塩基を組み込むために好適な化合物が米国特許第3419533号明細書に記載されており、この開示は、本明細書における参照によりすべての目的のために完全に記載されたものとして援用される。潜在的なイオン基をイオン基に転化するための中和剤もまたこれらの特許において記載されている。この開示の文脈において、「中和剤」という用語は、潜在的なイオン基またはイオン性基をイオン基に転化するために有用であるすべてのタイプの薬剤を包含することを意味する。従って、この用語はまた、四級

20

## 【 0 0 8 2 】

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、既に援用されている米国特許第4108814号明細書に開示されているとおり、ジオールスルホン酸塩である。

## 【 0 0 8 3 】

好適なジオールスルホネート化合物としてはまた、ジオールおよびスルホン化ジカルボン酸に由来する繰り返し単位を含むと共に、既に援用されている米国特許第6316586号明細書に記載されているとおり調製されるヒドロキシル末端封止コポリエーテルが挙げられる。好ましいスルホン化ジカルボン酸は5-スルホ-イソフタル酸であると共に好ましいジオールは1,3-プロパンジオールである。

30

## 【 0 0 8 4 】

好適なスルホン酸塩としてはまた、 $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2)_r-SO_3Na$  (式中、 $r=2$ または $3$ )、および、 $HO-CH_2-CH_2-C(SO_3Na)-CH_2-OH$ が挙げられる。組み込みのために好ましいカルボキシレート基は、一般構造 $(HO)_xR^8(COOH)_y$  (式中 $R^8$ が1~12個の炭素原子を含有する直鎖または分岐炭化水素ラジカルを表すと共に、 $x$ および $y$ の各々が、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-カルボン酸の例としては、クエン酸および酒石酸が挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

前述のものに追加して、1個のアルキル基および2個のアルキロイル基を有する第三級アミンなどのカチオン中心もまたイオン性基またはイオン化基として用いられ得る。

40

## 【 0 0 8 6 】

アミンが中和剤として用いられる場合、尿素末端封止を生成する鎖末端封止反応は、同様にイソシアネート反応性基として作用することが可能である中和剤の添加の前に完了していることが好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

プレポリマーへの組み込みの前、その最中またはその後のいずれかに好ましい潜在的なアニオン基をアニオン基に転化させるために、揮発性もしくは非揮発性の塩基性材料が用いられてアニオン基の対イオンが形成されてもよい。揮発性塩基は、水性ポリウレタン分

50



散体から水を除去するために用いられる条件下で、アニオン基の対イオンの形成に用いられる塩基の少なくとも約90%が揮発するものである。非揮発性の塩基性材料は、水性ポリウレタン分散体から水を除去するために用いられる条件下で、塩基の少なくとも約90%が揮発しないものである。

#### 【0088】

潜在的なアニオン基を中和するために好適な揮発性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、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 - シクロヘキシルアミン、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。

#### 【0089】

好適な非揮発性塩基性材料は、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およびもっとも好ましくはナトリウムといった一価金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩を含む。例えば酸含有ジオールがイオン基として用いられる場合、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ 、 $\text{NaAc}$  (式中、Acはアセテートを表す)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  などの比較的温和な無機塩基が、分散体の向上を補助するであろう。これらの無機塩基は、比較的low臭気であると共に皮膚刺激物でない傾向にある。

#### 【0090】

ポリウレタンの潜在的なカチオン基またはアニオン基が中和される場合、これらはポリマーに親水性をもたらすと共に、これを水中に安定に分散させ易くする。中和ステップは、(1) 潜在的なイオン基を含有する成分の処理によるポリウレタン形成の前、または、(2) ポリウレタン形成であるが、ポリウレタンの分散の前に実施され得る。中和剤と潜在的なアニオン基との反応は、約20 ~ 約150 で実施され得るが、通常は、約100 未満、好ましくは約30 ~ 約80 、および、より好ましくは約50 ~ 約70 の温度で、反応混合物をかき混ぜながら実施される。イオン性または潜在的なイオン基は、約2 ~ 約20 重量パーセント固形分の量で用いられ得る。

#### 【0091】

イソシアネート反応性イオン性反応体は、カルボキシル、スルホネートおよび第3級アンモニウム塩などの少なくとも1種のイオン基またはイオン性基と共に、好ましくは1個または2個、より好ましくは2個の、アミノまたは水酸基などのイソシアネート反応性基を含有することとなる。好ましいイオン基またはイオン性基はカルボキシルである。

#### 【0092】

ポリウレタン分散体

本発明によれば、「ポリウレタン分散体」という用語は、その用語が当業者により理解されるとおり、ウレタン基および尿素基を、特にポリウレタンの末端位置において含有するポリマーの水性分散体を指す。これらのポリマーにはまた、水中でのポリマーの安定な分散体を維持するために必要とされる程度で親水性官能基が組み込まれている。

#### 【0093】

好ましいポリウレタン分散体は、ポリマーが、主に、中和された酸基などの、組み込まれたイオン官能基、特にアニオン官能基を介して分散体中に安定化されているものである(「アニオンの安定なポリウレタン分散体」)。さらなる詳細が以下に提供されている。

#### 【0094】

このような水性ポリウレタン分散体は、典型的には、イソシアネート( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{NCO}$ ) プレポリマーが先ず過剰量のイソシアネート基で形成されると共に、その後、これ

らの過剰な基が構造 I に示されるノニオン性親水性第二級アミンと反応される多ステッププロセスにより調製される。また、NCOプレポリマーも、典型的には、多ステッププロセスにより形成される。

#### 【0095】

典型的には、プレポリマー形成の第1のステージにおいては、ジイソシアネートが、1種または複数種のイソシアネート-反応性基および少なくとも1種の酸または酸塩基を含有する化合物と反応されて、中間体生成物が形成される。ジイソシアネート対イソシアネート-反応性基を含有する化合物のモル比は、イソシアネート官能基の当量がイソシアネート-反応性官能基の当量より多く、少なくとも1つのNCO基により末端封止された中間体生成物がもたらされるようなものである。それ故、ジイソシアネート対1個のイソシアネート-反応性基を含有する化合物のモル比は、少なくとも約1:1、好ましくは約1:1~約2:1、より好ましくは約1:1~約1.5:1およびもっとも好ましくは約1:1である。ジイソシアネート対2個のイソシアネート-反応性基を含有する化合物のモル比は、少なくとも約1:5:1、好ましくは約1.5:1~約3:1、より好ましくは約1.8:1~約2.5:1、およびもっとも好ましくは約2:1である。1個および2個のイソシアネート-反応性基を含有する化合物の混合物の比は、これら2者の比に応じて容易に測定することが可能である。

10

#### 【0096】

普通、種々の比は、酸基を含有する化合物の少なくとも1個のイソシアネート-反応性基がイソシアネート基と反応している；好ましくは、すべてのイソシアネート-反応性基がジイソシアネートからのイソシアネート基と反応していることを保障する。

20

#### 【0097】

既述の中間体生成物の調製の後、残りの成分が中間体生成物と反応されてNCOプレポリマーが形成される。これらの他の成分としては、高分子量ポリオール、任意によりノニオン性親水性基を含有するイソシアネート-反応性化合物が挙げられ、これらの成分は、イソシアネート基対イソシアネート-反応性基の全体的な当量比が約1.1:1~約2:1、好ましくは約1.2:1~約1.8:1、およびより好ましくは約1.2:1~約1.5:1であるようなモル比をもたらし十分な量で反応させられる。

#### 【0098】

#### ポリウレタン調製

30

本発明の分散体を調製するプロセスはポリウレタンの調製から開始され、これは、混合法または段階法により調製されることが可能である。ポリウレタンの好ましい物理的形態は分散体である。ポリウレタンの好ましい物理的形態は分散体としてであり、および、従って、自由に添加されるポリウレタンとして配合物に容易に添加されることが可能である。しかしながら、これらの尿素末端ポリエーテルポリウレタンは、顔料などの粒子に対して分散剤として作用することが可能である。この場合、ポリウレタンは、1.)最初のポリウレタン/粒子混合物が調製される相溶性溶剤中に溶解されたポリウレタンとして利用され、次いで、分散器を用いて処理されてポリウレタン分散粒子が生成されるか；または、2.)ポリウレタン分散体および分散された粒子が相溶性溶剤系中で混合され、これが、次いで、分散器を用いて処理されてポリウレタン分散粒子が生成される。本発明の尿素末端封止ポリエーテルポリウレタンは、混合プロセスを用いてまたは段階的に調製され得、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可能である。

40

#### 【0099】

ポリウレタンは、通常は、多ステッププロセスにより調製される。典型的には、第1のステージにおいて、ジイソシアネートは、各々が2個のNCO-反応性基を含有する、化合物、ポリマーもしくは化合物の混合物、ポリマーの混合物またはこれらの混合物と反応されてプレポリマーが形成される。すべてが2個のNCO-反応性基、ならびに、安定化イオン性官能基を含有する追加の化合物または化合物はまた、中間体ポリマーの形成に用いられる。プレポリマーは、過剰モル数のNCOを用いることにより達成されるNCO末端材料である。それ故、ジイソシアネート対2個のイソシアネート-反応性基を含有す

50

る化合物のモル比は、 $1.0 : 1.0$  超、好ましくは約  $1.05 : 1.0$  超およびより好ましくは約  $1.1 : 1.0$  超である。普通、比は、第1のステージにおいて、少なくとも2個のNCO反応性基を有するNCO-反応性化合物の1種をジイソシアネートのすべてまたは一部と反応させることによってNCO末端中間体を調製することにより達成される。これには、順に、所望の場合には、他のNCO-反応性化合物の添加が続く。すべての反応が完了したときに、基NCOがプレポリマーの終端で見出されることとなる。これらの成分は、NCO基対NCO-反応性基の全体的な当量比が達成されるようなモル比がもたらされると共に、目標尿素含有量が得られるために十分な量で反応される。

#### 【0100】

混合プロセスにおいては、イソシアネート末端封止ポリウレタンが、ポリオール、イオン性反応体および溶剤を混合し、次いで、ジイソシアネートをこの混合物に添加することにより調製される。この反応は、約40 ~ 約100、より好ましくは約50 ~ 約90で実施される。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、およびより好ましくは約1.25 : 1 ~ 約1.1 : 1である。目標パーセントイソシアネートに達したら、次いで、非イオン性親水性第二級アミン連鎖停止剤が添加され、次いで、塩基または酸が添加されて、イオン化性試薬から組み込まれたイオン化性部分が中和される。次いで、高せん断力下での水の添加を介してポリウレタン溶液が水性ポリウレタン分散体に転化される。存在する場合、揮発性溶剤は減圧下で蒸留される。

#### 【0101】

いくつかの事例において、中和剤、好ましくは第三級アミンの添加が、ポリウレタン合成の最中に追加的に有益であり得る。あるいは、利点は、高せん断下での、転化用の水と同時の中和剤、好ましくはアルカリ塩基の添加を介して達成され得る。

#### 【0102】

段階法において、イソシアネート末端封止ポリウレタンは、イオン性反応体を溶剤中に溶解させ、次いで、ジイソシアネートをこの混合物に添加することにより調製される。一旦、最初のパーセントイソシアネート目標に達したら、ポリオール成分が添加される。この反応は、約40 ~ 約100、より好ましくは約50 ~ 約90で実施される。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、およびより好ましくは約1.25 : 1 ~ 約1.1 : 1である。あるいは、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のステップで反応させられてもよく、イオン性反応体が、最初のパーセントイソシアネート目標に達した後に添加されてもよい。最終目標パーセントイソシアネートに達したら、次いで、連鎖停止剤が添加され、次いで、塩基または酸が添加されて、イオン性試薬から組み込まれたイオン性部分が中和される。次いで、高せん断力下での水の添加を介してポリウレタン溶液が水性ポリウレタン分散体に転化される。存在する場合、揮発性溶剤は、減圧下で蒸留される。

#### 【0103】

触媒はポリウレタンの調製には必須ではないが、製造において利点をもたらし得る。もっとも広く用いられる触媒は、第三級アミン、ならびに、オクタン酸錫、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチルスズジラウレートなどの有機-錫化合物である。

#### 【0104】

分散体へのその後の転換のためのポリウレタンの調製が、溶剤を用いることによって促進される。好適な溶剤は、水和性であると共に、イソシアネートおよびポリウレタンの形成において利用される他の反応体に対して不活性であるものである。無溶剤分散体の調製が所望される場合には、蒸留による除去が可能であるよう十分に高い揮発度を有する溶剤を用いることが好ましい。しかしながら、重合性ビニル化合物もまた溶剤として用いられ得、続いて、反転後にフリーラジカル重合が行われ、これによって、ポリウレタンアクリル混成体分散体が形成される。本発明の実施において有用である典型的な溶剤は、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、反応において用いられる溶剤の量は、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、ポリウレタンは、5 % 未満の溶剤で溶融物中に調製されることが可能である。

【0105】

NCO 含有プレポリマーを調製するためのプロセス条件が既述の特許および公報において検討されてきている。最終 NCO 含有プレポリマーは、プレポリマー固形分の重量に基づいて約 1 ~ 約 20 %、好ましくは約 1 ~ 約 10 重量 % のイソシアネート含有量を有すべきである。

【0106】

NCO 反応性基と混合された化合物および / またはポリマーの混合物もまた可能である。

10

【0107】

本発明の尿素末端エーテルタイプポリウレタンの調製に用いられたプロセス条件は、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、その一部分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通常の分布であると共に、未反応モノマーを様々な比で含有し得る生成物の混合物であろうことが理解される。得られるポリマーの不均一性は、当業者に明らかであろうとおり、選択された反応体および選択された反応体に依存することとなる。

【0108】

酸基は、少なくとも約 10、好ましくは少なくとも約 18 ミリグラムの KOH / 1 グラムのポリウレタン樹脂固形分のイオン基含有量をもたらすに十分な量で組み込まれる。酸基の含有量の上限は、1 g のポリウレタン樹脂固形分当たり、約 100、好ましくは約 60、およびより好ましくは約 40 ミリグラムである。このイオン基含有量は、ポリウレタン樹脂固形分の酸価に等しい。

20

【0109】

NCO プレポリマーを調製するためのプロセス条件は、参照により既に援用されている特許において検討されている最終の NCO プレポリマーは、プレポリマー固形分の重量に基づいて、約 1 ~ 約 20 %、好ましくは約 1 ~ 約 10 重量 % の遊離イソシアネート含有量を有すべきである。

【0110】

安定な分散体を得るために、任意の親水性エチレンオキシド単位および任意の外部的な乳化剤と組み合わせられたときに、得られるポリウレタンが水性媒体中に安定して分散されたままとなるよう、十分な量の酸基が中和されなければならない。一般に、少なくとも約 75 %、好ましくは少なくとも約 90 % の酸基が、対応するカルボン酸塩基に中和される。

30

【0111】

NCO プレポリマーへの組み込みの前、最中、または、その後で酸基を塩基に転化するために好適な中和剤としては、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挙げられる。これらの中和剤の例は米国特許第 4,501,852 号明細書および米国特許第 4,701,480 号明細書に開示されており、これらの両方は、本明細書における参照によりすべての目的のためにその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される。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、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。

40

【0112】

中和は、プロセス中の如何なる点で行われてもよい。典型的な手法は、プレポリマーの少なくともいくつかの中和、次いで、追加の中和剤の存在下での、水中でのその鎖延長を含む。

【0113】

ポリウレタン分散体の調製についてのさらなる詳細は、既に援用されている文献に見出

50

すことが可能である。

【0114】

最終生成物は、約60重量%以下、好ましくは約15～約60重量%およびもっとも好ましくは約30～約45重量%の固形分含有量を有するポリウレタン粒子の安定な水性分散体である。しかしながら、所望される任意の最低固形分含有量に分散体を希釈することが常に可能である。

【0115】

尿素末端ポリウレタンは、特に、トリオールまたはトリイソシアネートが用いられる事例において、最大分子量も限定されない。好ましい尿素末端ポリウレタンは、ジオールおよびジイソシアネートをウレタン成分として有すると共に、数平均分子量として報告される、1000～30,000、または、好ましくは2000～20,000の分子量制限を有する。尿素末端ポリウレタンの調製の最中、富イソシアネートおよびイソシアネート量は、イソシアネート基のモル数が、ノニオン性親水性第二級アミンイソシアネート反応性アミンを含まないイソシアネート反応性基のモル数を超えているよう制御される。すなわち、プレポリマー状態では過剰量のイソシアネート基が存在し、これが、次いで、ノニオン性親水性第二級アミンと反応する。

【0116】

尿素末端封止ポリウレタン；顔料インクにおける使用

本発明の尿素末端ポリウレタンは、好ましくは水性インクである顔料インクにおいて用いられ得る。研究の過程において、本発明者らは、サーマル印刷ヘッド用のインクジェットインクの向上に集中した。親水性終端を有する本発明の尿素末端ポリウレタンは、インクジェットインクに添加された場合に有利であった。明らかに、添加は、サーマルインクジェットペンレジスタのコーティングを低減させた。インクにおいて利用した顔料レベルは、所望の色密度を印刷された画像に付与するために典型的に必要とされるレベルである。典型的には、顔料レベルは、インクの約0.01～約10重量%の範囲内である。

【0117】

利用されるポリウレタンレベルは、求められる凝固度および許容されることが可能であるインク特性の範囲によって指定される。典型的には、ポリウレタンレベルは、インクの重量（ポリウレタン固形分ベース）基準で約25%以下、より好ましくは約0.1～約20%、より典型的には約0.2～約15%の範囲であろう。特性の適正なバランスは各状況について判定されなければならない、この判定は、一般に、当業者の技術範囲内であるルーチン的な実験によってなされることが可能である。通常、尿素末端ポリウレタンは、顔料が分散プロセスによって分散された後に添加される。これらの顔料は、高分子分散剤によって分散されること、または、自己分散されることが可能である。尿素末端ポリウレタンは、高分子分散剤として、ならびに、自由に添加される材料として用いられ得る。2種以上のポリウレタン分散体の組み合わせもまた利用され得る。

【0118】

ポリウレタン分散体は、ポリアクリレート/ポリメタクリレートなどの他のバインダーと組み合わせて用いられてもよい。

【0119】

尿素末端封止ポリウレタンを含有する顔料インクの他の処方成分

インクジェットインクは、技術分野において周知であるとおり、他の処方成分を含有していてもよい。例えば、アニオン性、ノニオン性、カチオン性または両性界面活性剤が用いられ得る。水性インクにおいては、界面活性剤は、典型的には、インクの総重量に基づいて、約0.01～約5%、好ましくは約0.2～約2%の量で存在する。

【0120】

米国特許第5,272,201号明細書（本明細書における参照によりすべての目的についてその内容全体が本明細書に記載されたものとして援用される）に例示されているものなどの共溶剤が、インク組成物の詰まり阻止特性を向上させるために含まれていてもよい。この「詰まり」は、劣った印刷品質をもたらす詰まったノズルを観察することにより

10

20

30

40

50

特徴付けられる。

【0121】

微生物の繁殖を阻害するために殺生剤が用いられてもよい。

【0122】

EDTAなどの金属イオン封鎖剤もまた、重金属不純物の悪影響を排除するために含まれていてもよい。

【0123】

他の公知の添加剤もまたインク組成物の種々の特性を所望されるとおり向上させるために添加され得る。例えば、グリコールエーテルおよび1, 2 - アルカンジオールなどの浸透剤が配合物に添加され得る。1, 2 - アルカンジオールは、好ましくは1, 2 - C<sub>1</sub> 6アルカンジオール、もっとも好ましくは1, 2 - ヘキサジオールである。他の添加剤としては、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - ジメチルヒダントイン、2 - ピロリドン等が挙げられる。

【0124】

グリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、1 - メチル - 1 - メトキシブタノール、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、およびジプロピレングリコールモノ - イソ - プロピルエーテルが挙げられる。添加されるグリコールエーテルおよび1, 2 - アルカンジオールの量は適当に判定されなければならないが、典型的には、インクの総重量に基づいて、約1 ~ 約15重量%およびより典型的には約2 ~ 約10重量%の範囲である。

【0125】

尿素末端ポリウレタンを含有するインクのインク特性

噴射速度、小滴の分離長、液滴サイズおよび流れ安定性は、インクの表面張力および粘度によって大きく作用される。インクジェット印刷システムでの使用に好適な顔料インクジェットインクは、25 で、約20 mN/m (dynes/cm) ~ 約70 mN/m (dynes/cm)、より好ましくは約25 ~ 約40 mN/m (dynes/cm) の範囲内の表面張力を有するべきである。粘度は、25 で、約1 mPa s (cP) ~ 約30 mPa s (cP)、より好ましくは約2 ~ 約20 mPa s (cP) の範囲内にあることが好ましい。このインクは、すなわち、ペンの駆動周波数、ならびに、ノズルの形状およびサイズといった、広い範囲の射出条件に適合性である物理特性を有する。インクは、長期にわたる優れた保管安定性を有しているべきである。さらに、このインクは、接触したときにインクジェット印刷デバイスの部品を腐食させず、ならびに、基本的に無臭および無毒であるべきである。好ましいインクジェット印刷ヘッドとしては(これらに限定されないが)、ピエゾおよびサーマル液滴ジェネレータを備えるものが挙げられる。

【実施例】

【0126】

以下の実施例は本発明を例示する目的のために提示されており、限定的であることは意図されていない。すべての部、パーセント等は、他に示されていない限りにおいて重量基準である。

【0127】

以下の実施例において調製が記載されている分散体は、粒径および粒径分布の観点で特徴付けた。

## 【 0 1 2 8 】

処方成分および略語

B M E A = ビス ( メトキエチル ) アミン

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

D M B A = ジメチロール酪酸

E D A = エチレンジアミン

E D T A = エチレンジアミン 4 酢酸

10

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

T M D I = トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート

T M X D I = m - テトラメチレンキシリレ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

テトラグライム = テトラエチレングリコールジメチルエーテル

20

特に記載のない限り、上記の化学薬品は、A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) または実験用化学薬品の他の同様な供給者から入手した。

T e r a t h a n e ( 登録商標 ) 6 5 0 は、I n v i s t a ( W i c h i t a , K S ) 製のポリエーテルジオールである。

## 【 0 1 2 9 】

ポリウレタン反応の程度

ポリウレタン反応の程度は、ウレタン化学において通常の方法である、ジブチルアミン滴定による N C O % の検出により判定した。

## 【 0 1 3 0 】

この方法においては、N C O 含有プレポリマーのサンプルが、既知の量のジブチルアミン溶液と反応され、残存するアミンが H C l で逆滴定される。

30

## 【 0 1 3 1 】

粒径計測

ポリウレタン分散体、顔料およびインクの粒径は、H o n e y w e l l / M i c r o t r a c ( M o n t g o m e r y v i l l e , P A ) 製の M i c r o t r a c ( 登録商標 ) U P A 1 5 0 分析器を用いる動的光散乱により測定した。

## 【 0 1 3 2 】

この技術は、粒子の速度分布と粒径との間の関係に基づいている。レーザ生成光は各粒子で拡散されると共に、粒子ブラウン運動によりドップラー偏移される。偏移された光と未偏移の光との周波数差が増幅され、デジタル化されると共に、分析されて粒径分布が得られる。

40

## 【 0 1 3 3 】

以下に報告された数は体積平均粒径である。

## 【 0 1 3 4 】

固体含有量計測

溶剤を含まないポリウレタン分散体についての固体含有量は、S a r t o r i u s 製の水分分析器、モデル M A 5 0 で計測した。N M P、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剤を含有するポリウレタン分散体に関して、次いで、固体含有量を、1 5 0 オープンでの 1 8 0 分間の焼成の前後での重量差により測定した。

## 【 0 1 3 5 】

50

ポリウレタンは、多様な技術により特徴づけられることが可能である。1つの技術は、熱重量分析である。この方法は、ポリウレタンの熱転移を特徴付ける。初期の $T_g$ はポリウレタンの特徴特性である。Ullman's Encyclopedia of Chemical Technology (Wiley Interscience、1985年、New York)に報告されているとおり、普通のポリウレタンについての典型的な $T_g$ は、ポリ(エチレンアジペート) - 25、ポリ(ブテン - 1, 4 - アジペート) - 40；ポリ(ヘキサンジオール - 1 - 6カーボネート) - 30である。本発明に好ましいポリウレタンは、約 - 30の未満の $T_g$ を有する。標準的な熱重量技術が用いられてこれらのガラス転移温度が測定される。

#### 【0136】

分子量もまた、ポリウレタンの定義に用いられることが可能であるポリウレタンの特徴である。分子量は、ルーチンの重量平均分子量 $M_w$ として報告される。好ましい分子量は、 $M_w$ として30,000超である。ポリウレタンバインダーは、分子量のガウス分布に限定されず、二モード分布などの他の分布を有していてもよい。

#### 【0137】

尿素末端封止ポリウレタン実施例1 IPDI/T650/DMPA AN45

2L反応器に、136.7g Terathane(登録商標)650、84.3gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および32.1gジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、 $N_2$ バージしながら1時間110に加熱した。次いで、この反応を80に冷却すると共に、0.3gジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、108.9gイソホロンジイソシアネートを、続いて、28.2gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。反応を5.5時間80で保持したところ、%NCOは1.6%未満であった。次いで、11.9gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80で2時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(22.8g)および320g水の混合物、続いて追加の320g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、20.6cPsの粘度、23.7%固形分、 $d_{50} = 14\text{ nm}$ および $d_{95} = 18\text{ nm}$ の粒径、ならびに、 $M_n 6320$ 、 $M_w 17000$ およびPd2.7のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量は4.1%である。

#### 【0138】

尿素末端封止ポリウレタン実施例2 IPDI/T650/DMPA AN30

2L反応器に、154.3g Terathane(登録商標)650、95.2gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および20.4gジメチロールプロピオン酸を充填した。次いで、この反応を80に冷却すると共に、0.4gジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、96.0gイソホロンジイソシアネートを、続いて、24.0gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。反応を2時間80で保持したところ、%NCOは1.2%未満であった。次いで、10.6gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80で2時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(16.8g)および236g水の混合物、続いて追加の236g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、11.4cPsの粘度、25.3%固形分、 $d_{50} = 22\text{ nm}$ および $d_{95} = 35\text{ nm}$ の粒径、ならびに、 $M_n 6520$ 、 $M_w 16000$ およびPd2.5のGPCによる分子量を有していた。尿素含有量は3.8%である。

#### 【0139】

尿素末端封止ポリウレタン実施例3 : IPDI/1000PO3G/DMPA AN25

2L反応器に、245.4g PO3G(1075MW)を充填すると共に、内容物が600ppm未満の水を有するまで減圧下で110に加熱した。次いで、170gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および22.4gジメチロールプロピオン酸を追加した。反応器を60に冷却すると共に、0.36gジブチル錫ジラウレートを追加

10

20

30

40

50



した。1時間にわたって、96.7 g イソホロンジイソシアネートを、続いて、21.5 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを供給した。反応を2時間80 で保持したところ、%NCOは0.9%未満であった。この反応を50 に冷却すると共に、次いで、35.3 g の水中の30重量%ビス(メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。60 で0.5時間後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(18.8 g)および262.5 g 水の混合物、続いて追加の631.6 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、13 c P s の粘度、25.5%固形分、ならびに、 $d_{50} = 35 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 47 \text{ nm}$  の粒径を有していた。尿素含有量は2.8%である。

#### 【0140】

尿素末端封止ポリウレタン実施例4 IPDI / 500 PO3G / DMPA AN20  
2 L 反応器に、214.0 g PO3G(545 MW)、149.5 g 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 ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、内容物が500 ppm未満の水を有するまで減圧下で110 で加熱した。次いで、この反応を50 に冷却すると共に、0.24 g ジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、128.9 g イソホロンジイソシアネートを、続いて、21.2 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を3時間80 で保持したところ、%NCOは1.1%未満であった。この反応を50 に冷却すると共に、次いで、14.1 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。60 で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(15.1 g)および211.2 g 水の混合物、続いて追加の727.8 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、7.86 c P s の粘度、25.5%固形分、ならびに、 $d_{50} = 47 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 72 \text{ nm}$  の粒径を有していた。尿素含有量は3.8%である。

#### 【0141】

尿素末端封止ポリウレタン実施例5 TDI / 500 PO3G / DMPA AN30  
2 L 反応器に、166.4 g PO3G(545 MW)、95.8 g 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 ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、内容物が400 ppm未満の水を有するまで減圧下で110 で；およそ3.5時間加熱した。次いで、この反応を70 に冷却すると共に、30分間にわたって、89.7 g トルエンジイソシアネートを、続いて、15.8 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を2時間80 で保持したところ、%NCOは1.5%未満であった。次いで、12.4 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。1時間後、50 g を分析のために取り出した。残りのポリウレタン溶液を、45%KOH(15.5 g)および218.0 g 水の混合物、続いて追加の464 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、17.6 c P s の粘度、22.9%固形分、 $d_{50} = 16 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 35 \text{ nm}$  の粒径、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ていた。尿素含有量は4.3%である。

#### 【0142】

尿素末端封止ポリウレタン実施例6 MDI / 500 PO3G / DMPA AN30  
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用いたこと、および、同一のNCO/OH比を維持するために、分子量の差について配合を調節したこと以外、調製はポリウレタン実施例5と同等であった。ポリウレタン分散体は、23.5%固形分の粘度、34 c P s、 $d_{50} = 18 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 23 \text{ nm}$  の粒径、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ていた。尿素含有量は3.7%である。

#### 【0143】

尿素末端封止ポリウレタン実施例7 IPDI / 500 PO3G / DMPA AN30  
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用いたこと、およ

10

20

30

40

50

び、同一のNCO/OH比を維持するために、分子量の差について配合を調節したこと以外、調製はポリウレタン実施例5と同等であった。ポリウレタン分散体は、24.4%固形分の粘度、22.1cPs、 $d_{50} = 120 \text{ nm}$ および $d_{95} = 230 \text{ nm}$ の粒径、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ていた。尿素含有量は4.2%である。

#### 【0144】

尿素末端封止ポリウレタン実施例8 IPDI / 1500PO3G / DMPA AN30 2L反応器に、194.3g PO3G (1516MW)、95.8g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および21.0g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、内容物が400ppm未満の水を有するまで減圧下で110℃で；およそ3.5時間加熱した。次いで、この反応を70℃に冷却すると共に、30分間にわたって、69.6g m-イソホロンジイソシアネートを、続いて、11.6g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を4.5時間80℃で保持したところ、%NCOは1.1%未満であった。次いで、7.6g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。1時間後、50gを分析のために取り出した。残りのポリウレタン溶液を、45% KOH (15.4g) および216g水の混合物、続いて追加の478g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、8.8cPsの粘度、23.2%固形分、 $d_{50} = 120 \text{ nm}$ および $d_{95} = 230 \text{ nm}$ の粒径、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ていた。尿素含有量は2.6%である。

#### 【0145】

尿素末端封止ポリウレタン実施例9 TMXDI / T1000 / DMPA AN30 2L反応器に、221.6g Terathane 1000 (977MW)、127.5g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および27.0g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、減圧下に110℃で、1時間加熱した。次いで、この反応を90℃に冷却すると共に、0.32g ジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、115g m-テトラメチレンキシリレンジイソシアネートを、続いて、18.9g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を2時間90℃で保持したところ、%NCOは0.7%未満であった。次いで、11.4g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。1時間後、ポリウレタン溶液を、45% KOH (22.6g) および316g水の混合物、続いて追加の640g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、平均 $d_{50} = 340 \text{ nm}$ および $d_{95} = 480 \text{ nm}$ の粒径で、25%固形分であった。尿素含有量は3.0%である。

#### 【0146】

尿素末端封止ポリウレタン実施例10 IPDI / T650 / DMPA AN60 調製はポリウレタン実施例1と同等であって、追加のジメチロールプロピオン酸でいくらかのTerathane 650を置き換えて、同一のNCO/OH比を維持しながら、ポリウレタンの最終酸価を60mg KOH/gポリマーに調節した。このポリウレタン分散体は、24.1%固形分で21cPsの粘度、 $d_{50} = 190 \text{ nm}$ および $d_{95} = 240 \text{ nm}$ の粒径、ならびに、 $M_n 5944$ のGPCによる分子量を有していた。

#### 【0147】

尿素末端封止ポリウレタン実施例11

この実施例は、有機溶剤含有水性ポリウレタン分散体の、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体およびビス(メトキシエチル)アミン連鎖停止剤からの調製を例示する。

#### 【0148】

2L反応器に、214.0g ポリトリメチレンエーテルグリコール(545の $M_n$ )、149.5g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および18.0g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、内容物が500ppm未満の水を有するまで減圧下で110℃で加熱した。反応器を50℃に冷却すると共に、0.24g ジブチル錫ジラ

ウレートを添加した。128.9 g イソホロンジイソシアネートを30分間にわたって添加し、続いて、21.2 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を80℃で3時間保持したところ、重量%NCOは1.1%未満であると測定した。反応を50℃に冷却し、次いで、14.1 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。60℃で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(15.1 g)および211.2 g 水の混合物を、続いて追加の727.8 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。

#### 【0149】

得られたポリウレタンは20 mg KOH/g 固形分の酸価を有していたと共に、ポリウレタン分散体は、7.86 cPsの粘度、25.5重量%固形分、ならびに、 $d_{50} = 47\text{ nm}$ および $d_{95} = 72\text{ nm}$ の粒径を有していた。尿素含有量は3.8%である。

10

#### 【0150】

##### 尿素末端封止ポリウレタン実施例12

このポリエーテルジオールは実施例1と同様の様式で調製し、ここで、ジメチロールプロピオン酸を少なくすると共に、Terathane 650の代わりにTerathane 250で、同一のNCO/OH比を維持しながら、ポリウレタンの最終酸価を40 mg KOH/g ポリマーに調節した。ポリウレタン溶液をTEAで中和すると共に水中で転化させた。このポリウレタン分散体は、21.1%固形分で25.1 cPsの粘度、 $d_{50} = 6.4\text{ nm}$ および $d_{95} = 8.2\text{ nm}$ の粒径、ならびに、Mn 4301のGPCによる分子量を有していた。

20

#### 【0151】

##### 尿素末端封止ポリウレタン実施例13 IPDI / HD BMEA AN30

2 L 反応器に、70.9 g 1,6-ヘキサジオール、55.3 g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および21.5 g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物をN<sub>2</sub>パージしながら30分間110℃に加熱した。次いで、この反応を80℃に冷却すると共に、0.5 g ジブチル錫ジラウレートを添加した。30分間にわたって、185.8 g イソホロンジイソシアネートを、続いて、45.8 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を2時間85℃で保持したところ、%NCOは2.1%未満であった。次いで、20.3 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。85℃で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(15.7 g)および222 g 水の混合物、続いて追加の486 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、9.9 cPsの粘度、25.3%固形分、pH 8.0、 $d_{50} = 17\text{ nm}$ および $d_{95} = 26\text{ nm}$ の粒径、ならびに、Mn 5611、Mw 10316およびPD 1.8のGPCによる分子量を有していた。

30

#### 【0152】

##### 尿素末端封止ポリウレタン実施例14 IPDI / DDD BMEA AN30

2 L 反応器に、95.9 g 1,12-ドデカンジオール、74.9 g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および20.6 g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、N<sub>2</sub>パージしながら1時間110℃に加熱した。次いで、この反応を80℃に冷却すると共に、0.4 g ジブチル錫ジラウレートを添加した。30分間にわたって、153.5 g イソホロンジイソシアネートを、続いて、37.9 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を2時間85℃で保持したところ、%NCOは1.8%未満であった。次いで、16.9 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。85℃で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(16.9 g)および214 g 水の混合物、続いて追加の458 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、11.2 cPsの粘度、25.4%固形分、pH 7.9、 $d_{50} = 17\text{ nm}$ および $d_{95} = 25\text{ nm}$ の粒径、ならびに、Mn 6640、Mw 12615およびPD 1.9のGPCによる分子量を有していた。

40

#### 【0153】

##### 尿素末端封止ポリウレタン実施例15 IPDI / T650 / DMPA AN90

50

調製はポリウレタン実施例 1 と同等であって、追加のジメチロールプロピオン酸でいくらかの Terathane 650 を置き換えて、同一の NCO / OH 比を維持しながら、ポリウレタンの最終酸価を 90 mg KOH / g ポリマーに調節した。このポリウレタン分散体は、26.2% 固形分で 45.6 cPs の粘度、 $d_{50} = 19 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 22 \text{ nm}$  の粒径、ならびに、 $M_n 6916$  の GPC による分子量を有していた。

【0154】

尿素末端封止ポリウレタン実施例 16 TMDI / T650 / DMPA AN45

2 L 反応器に、136.5 Terathane 650、95.5 g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および 30.2 g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を  $N_2$  パージしながら 60 分間 115 に加熱した。次いで、反応を 80 に冷却した。30 分間にわたって、101.3 g トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (Vestanat TMDI) を、続いて、26.0 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を 1.5 時間 85 で保持したところ、%NCO は 1.0% 未満であった。次いで、11.8 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを 5 分間にわたって添加した。85 で 1 時間の後、ポリウレタン溶液を、45% KOH (25 g) および 349 g 水の混合物、続いて追加の 349 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、20.3 cPs の粘度、25.2% 固形分、ならびに、 $d_{50} = 16 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 20 \text{ nm}$  の粒径を有していた。

10

【0155】

尿素末端封止ポリウレタン実施例 17 TMDI / T650 / DMPA AN30

2 L 反応器に、155.0 Terathane 650、101.9 g テトラエチレングリコールジメチルエーテル、および 19.9 g ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を  $N_2$  パージしながら 30 分間 115 に加熱した。次いで、反応を 80 に冷却した。30 分間にわたって、90.3 g トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (Vestanat TMDI) を、続いて、22.3 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を 5.5 時間 85 で保持したところ、%NCO は 1.0% 未満であった。次いで、10.5 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを 5 分間にわたって添加した。85 で 1 時間の後、ポリウレタン溶液を、45% KOH (16.3 g) および 229 g 水の混合物、続いて追加の 448 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、38.7 cPs の粘度、25.0% 固形分、ならびに、 $d_{50} = 11 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 19 \text{ nm}$  の粒径を有していた。

20

30

【0156】

尿素末端封止ポリウレタン実施例 18 TDI / 500 PO3G / DMPA AN30

2 L 反応器に、166.4 PO3G (545 MW、95.8 g 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 ジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、内容物が 400 ppm 未満の水を有するまで減圧下で 110 で；およそ 3.5 時間加熱した。次いで、この反応を 70 に冷却すると共に、30 分間にわたって、89.7 g トルエンジイソシアネートを、続いて、15.8 g テトラエチレングリコールジメチルエーテルを添加した。反応を 2 時間 80 で保持したところ、%NCO は 1.5% 未満であった。次いで、12.4 g ビス(2-メトキシエチル)アミンを 5 分間にわたって添加した。60 で 1 時間の後、50 g を分析のために取り出した。残りのポリウレタン溶液を、45% KOH (15.5 g) および 218.0 g 水の混合物、続いて追加の 464 g 水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、17.6 cPs の粘度、22.9% 固形分、 $d_{50} = 16 \text{ nm}$  および  $d_{95} = 35 \text{ nm}$  の粒径、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ていた。

40

【0157】

尿素末端ポリウレタン実施例 19 IPDI / PPG400 BMEA AN30

2 L 反応器に、141.5 g ポリプロピレングリコール 400 MW (Poly-G20-265、OH #268、Arch Chemical 製)、81.5 g テトラエチレ

50

ングリコールジメチルエーテル、および21.5 gジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、N<sub>2</sub>パージしながら1時間110 に加熱した。次いで、この反応を70 に冷却すると共に、0.3 gジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、121.9 gイソホロンジイソシアネートを、続いて、20.1 gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。反応を5時間80 で保持したところ、%NCOは1.3%未満であった。次いで、13.3 gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80 で2時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(15.8 g)および23.9 g水の混合物、続いて追加の47.6 g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、25.5 cPsの粘度、23.6%固形分、pH8.3、d50 = 8 nmおよびd95 = 13 nmの粒径、ならびに、Mn5881、Mw12483およびPD2.1のGPCによる分子量を有していた。

10

## 【0158】

尿素末端封止ポリウレタン実施例20 IPDI / PPG1000BMEA AN30  
2 L反応器に、175.6 gポリプロピレングリコール400MW(Poly-G20-112、OH #112.7、Arch Chemical製)、101.2 gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、および20.6 gジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物を、N<sub>2</sub>パージしながら1時間110 に加熱した。次いで、この反応を70 に冷却すると共に、0.3 gジブチル錫ジラウレートを追加した。30分間にわたって、80.7 gイソホロンジイソシアネートを、続いて、13.4 gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。反応を3.5時間80 で保持したところ、%NCOは1.3%未満であった。次いで、8.9 gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80 で2時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(15.1 g)および22.0 g水の混合物、続いて追加の44.8 g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。ポリウレタン分散体は、9.7 cPsの粘度、24.2%固形分、pH7.5、ならびに、d50 = 11.8 nmおよびd95 = 14.1 nmの粒径を有していた。

20

## 【0159】

尿素末端封止ポリウレタン実施例21 12IPDI / 15DHE T650BMEA45AN90%KOH; ジオールの混合物の使用。

2 L反応器に、109.7 g Terathane(登録商標)650、33.8 gテトラエチレングリコールジメチルエーテル、6.6 g Dantocol DHE(1,3-ジヒドロキシエチルジメチルヒダントイン)および27.0 gジメチロールプロピオン酸を充填した。混合物をN<sub>2</sub>パージしながら20分間75 まで加熱した。次いで、0.4 gジブチル錫ジラウレートを追加した。60分にわたって、96.6 gイソホロンジイソシアネートを、続いて、8.0 gテトラエチレングリコールジメチルエーテルを追加した。反応を80 で4時間保持したところ、補正%NCOは1.5%未満であった。次いで、9.7 gビス(2-メトキシエチル)アミンを5分間にわたって添加した。80 で1時間の後、ポリウレタン溶液を、45%KOH(22.6 g)および31.7 g水の混合物、続いて追加の37.2 g水を添加することにより、高速の混合下で転化した。尿素含有量は3.9%である。

30

40

## 【0160】

尿素末端ポリウレタンを分散剤として用いる顔料分散体の調製。

本発明において用いられる着色分散体は、技術分野において公知であるいずれかの従来のミルプロセスを用いて調製されることが可能である。ほとんどのミルプロセスは、第1の混合ステップ、これに続く第2の粉碎ステップを含む2ステッププロセスを用いる。第1のステップは、すべての処方成分、すなわち、顔料、分散剤、液体キャリア、pH調節剤およびいずれかの任意の添加剤を混合して、ブレンドされた「プレミックス」をもたらすステップを含む。典型的には、すべての液体処方成分が先ず添加され、続いて、分散剤および最後に顔料が添加される。混合ステップは、一般に、攪拌混合容器中に行われ、高速分散機(HSD)が混合ステップについて特に好適である。HSDに取り付けられて、

50

500rpm~4000rpm、好ましくは2000rpm~3500rpmで作動するCowellsタイプブレードは、所望の混合を達成するために最適なせん断応力を提供する。適切な混合は、通常は、15分間~60分間の混合で達成される。

#### 【0161】

第2のステップは、プレミックスを粉碎して着色分散体をもたらすステップを含む。好ましくは、粉碎ステップは、他のミリング技術が用いられることが可能であるが、媒体ミルプロセスにより行われる。本発明においては、Eiger Machinery Inc. (Chicago, Illinois)製の、実験質規模のEiger Minimal、モデルM250、VSE EXPを用いた。粉碎ステップは、約820グラムの0.5YTZジルコニア媒体をミルに充填することにより達成した。ミルディスク速度は、2000rpm~4000rpmの間、好ましくは3000rpm~3500rpmの間で操作した。分散体は再循環粉碎プロセスを用いて処理されると共に、ミル中の流量は、典型的には、200~500グラム/分、好ましくは300グラム/分であった。ミリングは、溶剤の一部が粉碎に供されると共に、ミリングが完了した後に添加される段階的手法を用いて行われてもよい。ミリングの最中に供されるこの溶剤の量は、分散体により様々であり、典型的には、総800-グラムバッチサイズの200~400グラムである。これは、粉碎効率のために最適なレオロジーを達成するために行われる。本発明の実施例分散体の各々は、通常、合計で4時間のミリング時間で処理した。

#### 【0162】

ミルプロセスが完了した後、分散体をポリエチレン容器中に詰めた。任意により、この分散体は、技術分野において公知である従来のろ過手法を用いてさらに処理され得る。分散体は、分散体から共溶剤および他の汚染物、イオンまたは不純物を除去する限外ろ過技術を用いて処理され得る。分散体を、pH、導電度、粘度および粒径についてテストした。分散安定性を評価するために、上記の特性を70で1週間にわたるサンプルのオープン老化の後に再計測すると共に、初期の読取り値に対して顕著な変化が生じたかについて注目した。

#### 【0163】

顔料分散体を、マゼンタ、イエロー、シアンおよびブラック顔料で調製した。表1中の実施例に関して、以下の顔料を用いた；Clarient Hostaperm Pink E-02、PR-122（マゼンタ）、およびDegussa's Nipex 180 IQ粉末（ブラック、K）。

#### 【0164】

以下の手法を用いて、本発明の分散性樹脂を含む顔料分散体を調製した。Eiger Minimalを用いることにより、プレミックスを典型的には20~30%顔料充填量で調製し、目標分散剤レベルは、1.5~3.0のP/D（顔料/分散剤）比で選択した。任意により、共溶剤を合計分散体配合物の10%で添加して、顔料の濡れおよびプレミックスステージにおける樹脂の溶解およびミリングステージの最中での粉碎の容易さを促進させた。他の同様の共溶剤が好適であるが、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（Dow Chemical製のTEB）が最適な共溶剤であった。本発明の樹脂は、KOHまたはアミンで予め中和して、溶解度および水中への溶解を促進させた。プレミックスステージの最中、顔料レベルは典型的には27%で維持し、その後、最適な媒体ミル粉碎条件のために、ミリングステージの最中に脱イオン水を添加することにより約24%に低減させた。典型的には4時間であったミリングステージの完了後、脱イオン水を添加すると共に完全に混合して残りを薄めた。

#### 【0165】

共溶剤で処理したすべての着色分散体を限外ろ過プロセスを用いて精製して共溶剤を除去すると共に、存在し得る他の不純物およびイオンをろ出した。完了後、分散体中の顔料レベルを約10~15%に低減させた。合計で6種の異なるマゼンタおよび3種のブラック分散体を本発明の分散性樹脂で調製した、表1。

#### 【0166】

## 実施例顔料分散体

ポリウレタン分散剤で安定化され、上記に既述の方法により合成された顔料分散体が以下に表にされている。列挙したポリウレタン分散剤は、上記に列挙したポリウレタン分散剤を指す。

## 【0167】

初期分散体特性が表にされていると共に、これらの1週間のオープン安定性結果が、それぞれ、表1および2に報告されている。これらの分散体についての初期粒径、粘度、および導電度は、それぞれ、68～144 nm、3.1～9.8 cPsおよび0.71～2.1 mS/cmであり、pHは8.1～9.9の範囲であった。これらの分散体についての粒径は、典型的には、オープン老化で20%の平均粒径変化でオープン老化に伴って安定であったが、粘度およびpHは顕著に変化した。

10

## 【0168】

## 【表1】

表 1. 顔料分散体実施例

顔料	顔料	顔料/	ポリウレタン	粒径	粘度	pH
分散体	%	分散剤	分散剤 実施例	d50, nm	(cPs)	
M1	12.6	2.5	2	102	5.9	8.5
M2	12.5	2.5	3	95	5.9	8.8
M3	11.7	2.5	4	98	4.5	8.6
M4	14.7	2.5	5	135	16.4	9.4
M5	14.7	2.5	6	150	5.6	8.3
M6	14.9	2.5	7	170	5.6	8.4
K1	14.7	2.5	1	98	3.6	6.8
K2	15.1	2.5	5	105	4.8	7.1
K3	15	2.5	7	157	5.7	6.9
比較 分散剤 M			比較 PU	NA	ゲル化	NA

20

30

## 【0169】

加えて、分散体比較分散体マゼンタ-1は比較分散剤、ジアミン鎖延長ポリウレタン分散体から形成した。この分散剤は、マゼンタ顔料用の分散剤としては機能しなかった；これは、分散プロセスのプレミックスステージでゲル化した。

## 【0170】

【表 2】

表 2. オープン老化(70°Cで1 週間)後の顔料分散体特性

顔料	粒径	粘度	pH
分散体	nm, d <sub>50</sub>	(cPs)	
M1	95	4.0	8.4
M2	120	5.3	8.9
M3	97	3.1	9.0
M4	158	15.2	9.3
M5	163	7.2	8.5
M6	165	6.4	8.8
K1	130	12	7.0
K2	117	6.7	7.0
K3	171	13.5	6.8

10

## 【0171】

## インクの調製

20

インクは、上述の本発明分散ポリマーを用いて形成した着色分散体で、技術分野で公知である従来のプロセスにより調製した。着色分散体は、インクジェットインク配合物について好適であるルーチン的な操作により処理した。

## 【0172】

典型的には、インクの調製においては、着色分散体を除くすべての処方成分を先ず一緒に混合した。すべての他の処方成分を混合した後に、着色分散体が添加される。着色分散体における有用なインク配合物中への共通の処方成分としては、1種または複数種の湿潤剤、共溶剤、1種または複数種の界面活性剤、殺生剤、pH調節剤、および脱イオン水が挙げられる。

## 【0173】

30

表1中の実施例分散体から選択されたマゼンタ着色分散体を、インクジェットインク中の目標パーセント顔料が4.0%であったマゼンタインク配合物中に調製した。水、ポリウレタンバインダー、Dowanol TPM、1,2-ヘキサンジオール、エチレングリコール、Surfynol 445、およびProxel GXLを、表3に詳細が示されている割合でこの調製した顔料分散体と一緒に混合した。ポリウレタンバインダーは米国特許出願公開第20050215663 A1号明細書においてPUD EXP1として調製されている架橋ポリウレタン分散体であり、Dowanol TPMはDow Chemical製のトリプロピレングリコールメチルエーテルであり、Proxel GXLはAvecia, Inc. から市販されている殺生剤であり、および、Surfynol 440はAir Productsから市販されている界面活性剤である。このインクを4時間混合し、次いで、1ミクロンろ過装置を通してろ過して、いずれかの大きな凝塊物、凝集体または微粒子を除去した。

40

## 【0174】



【表 3】

表 3. マゼンタインク組成物

インク処方成分	インク中の重量%
1,2 ヘキサンジオール	7.00%
Dowanol TPM	2.60%
エチレングリコール	6.3%
Surfynol 440	0.25%
Proxel GXL	0.15%
ポリウレタンバインダー	4.00%
顔料	4.00%
水(100%までの残量)	残量

10

## 【0175】

## インク特性

計測したインク特性は、pH、粘度、導電度、粒径および表面張力であった。粒径は、Leeds and Northrup、Microtrac Ultrafine Particle Analyser (UPA) を用いて計測した。粘度は、ブルックフィールド粘度計 (Spindle 00、25、60 rpm) で計測した。本発明の分散性樹脂を含有する実施例分散体を用いて調製したインクの特性が表 4 に報告されている。

20

## 【0176】

噴射速度、液滴サイズおよび安定性は、インクの表面張力および粘度によって大きく作用される。インクジェットインクは、典型的には、25 で約 20 dyne/cm ~ 約 60 dyne/cm の範囲内の表面張力を有する。粘度は、25 で 30 cPs もの高さであることが可能であるが、典型的には、これより顕著に低い。インクは、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射出条件、ドロップオンデマンドデバイスまたは連続デバイスに対する射出条件、ならびに、ノズルの形状およびサイズといった広い範囲の射出条件に適合性である物理特性を有する。本発明のインクは、インクジェット装置を顕著な程度で目詰まりさせないよう、長期にわたる優れた保管安定性を有しているべきである。さらに、接触してもインクジェット印刷デバイスの構造材料を変性させず、および、基本的に無臭および無毒であるべきである。

30

## 【0177】

いずれかの特定の粘度範囲または印刷ヘッドに制限されないが、本発明のインクは、例えば約 20 pL 未満といった小さな小滴体積を噴射する高解像度 (より高い dpi) 印刷ヘッドによって要求されるものなどの、より低粘度の用途に好適である。それ故、(25 での) 本発明のインクの粘度は、約 10 cPs 未満であることが可能であり、好ましくは約 7 cPs 未満であり、および、もっとも有利には約 5 cPs 未満である。

40

## 【0178】

## 【表 4】

表 4. ポリウレタン分散剤を用いる顔料インクのインク特性

インク	pH	導電性	粘度	粒径	表面張力
		(us/cm)	(cPs)	d <sub>50</sub>	dynes/cm
分散体M1からのインク-1	8.2	0.41	5.7	190	29.4
分散体M2からのインク-2	8	0.41	9.3	185	29.6
分散体M3からのインク-3	8	0.54	3.5	112	29.6
分散体M5からのインク-4	8.2	0.87	3.5	243	30

10

## 【0179】

印刷特性：紙基材

テスト実施例の印刷は、他に示されていない限りにおいては以下の様式で行った。尿素末端ポリウレタンで調製した分散体を含むインクについての印刷は、Epson 980 プリンタ (Epson America Inc (Long Beach, Calif)) で、360 ドット/インチの公称解像度を有する黒色印刷ヘッドを用いて行った。印刷は、ソフトウェアの選択による標準印刷モードで行った。光学密度および彩度は、Greytag-Macbeth SpectroEye 機器 (Greytag-Macbeth AG (Regensdorf, Switzerland)) を用いて計測した。DOI は Byk Gardner Wave-Scan DOI により計測し、および、光沢は Byk-Gardner Micro-TRI-Gloss (Byk-Gardner (Columbia, MD)) により計測した。

20

## 【0180】

他に規定されていない限りにおいて、インク配合物は、すべての成分が重量パーセントで以下のとおりであった。

## 【0181】

## 【表 5】

30

表 5. インク配合物

顔料	3
分散剤	1.2
1,2-ヘキサンジオール	4
グリセロール	10
エチレングリコール	5
2-ピロリドン	3
Proxel GXL	0.25
水(100%までの残量)	残量

40

## 【0182】

有色インクと染料インクとの比較。

有色インクは、表 5 に列挙されている配合物を用いて調製した；用いた本発明の尿素末端ポリウレタン分散剤は分散体実施例 2 であった。

## 【0183】

【表 6】

表 6. 本発明のインクおよび市販の染料インク

インク	色	顔料	OD	DOI
インク-5	M、マゼンタ	R122	1	2.3
インク-6	Y、イエロー	Y74	0.93	2.4
インク-7	C、シアン	PB 15:3	0.93	2.6
比較インク 1、染料			1.15	2.5
比較インク 2、染料			0.97	2.4
比較インク 3、染料			1.15	3

10

## 【 0 1 8 4 】

顔料インクとしての本発明のインクは、耐久性に劣る染料インクのODおよびDOIに匹敵する。

---

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 19808 デラウェア州 ウィルミントン ファーガソン ドライブ 213  
2

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2000-119511(JP,A)

特表2002-528592(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

CA/REGISTRY(STN)