(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3734374号
(P3734374)
(45)発行日　平成18年1月11日(2006.1.11)　(24)登録日　平成17年10月28日(2005.10.28)

(51)Int.Cl.		F I	
C08K 5/17	(2006.01)	C08K	5/17
A01N 25/30	(2006.01)	A01N	25/30
B01F 17/16	(2006.01)	B01F	17/16
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00

請求項の数 10　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-10320
(22)出願日　平成11年1月19日(1999.1.19)
(65)公開番号　特開平11-310661
(43)公開日　平成11年11月9日(1999.11.9)
審査請求日　平成14年1月8日(2002.1.8)
(31)優先権主張番号　009099
(32)優先日　平成10年1月20日(1998.1.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｎ，Ｎ′－ジアルキルアルキレンジアミンによる表面張力の低下を示す水をベースとする組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

無機鉱石もしくは顔料である無機化合物または顔料、重合可能なモノマー、オリゴマー樹脂、ポリマー樹脂、洗浄剤、除草剤、殺虫剤もしくは植物生長調節剤である有機化合物と組成物の動的表面張力を低下するための界面活性剤とを含有する組成物である水をベースとする組成物を塗被する表面に施すための方法において、構造

Ｒ－ＨＮ－Ｇ－ＮＨ－Ｒ′

（式中、ＲおよびＲ′は独立にC_5～C_8アルキルであり、ＧはC_1～C_4アルキル置換基を含んでよいC_2～C_6の線状のまたは環状のアルキレン基である）

のアルキル化ジアミンを界面活性剤として使用することを改良点とする上記の方法。

【請求項２】

２３℃の水中での濃度が５重量％またはそれ以下であり、１気泡／秒を示す最大気泡圧力法によるとき、アルキル化ジアミンの水溶液が４５ダイン／cmより小さい動的表面張力を示す請求項１の方法。

【請求項３】

アルキレン基がエチレンまたはプロピレンである請求項２の方法。

【請求項４】

アルキル化ジアミンがエチレンジアミンとメチルイソブチルケトンとの還元的アルキル化の生成物である請求項１の方法。

【請求項５】

アルキル化ジアミンがエチレンジアミンとメチルイソアミルケトンとの還元的アルキル化の生成物である請求項１の方法。
【請求項６】
アルキル化ジアミンが１,３－プロピレンジアミンとメチルイソブチルケトンとの還元的アルキル化の生成物である請求項１の方法。
【請求項７】
アルキル化ジアミンが１,４－ブタンジアミン、１,２－シクロヘキサンジアミン、１,６－ヘキサンジアミンまたはこれらの任意の組み合わせの還元的アルキル化の生成物である請求項１の方法。
【請求項８】
２３℃の水中での濃度が５重量％またはそれ以下であり、２０気泡／秒を示す最大気泡圧力法によるとき、アルキル化ジアミンの水溶液が４５ダイン／cmより小さい動的表面張力を示す請求項２の方法。
【請求項９】
無機鉱石もしくは顔料である無機化合物または顔料、重合可能なモノマー、オリゴマー樹脂、ポリマー樹脂、洗浄剤、除草剤、殺虫剤もしくは植物生長調節剤である有機化合物と、組成物の動的表面張力を低下するためのアルキル化ジアミンとを水中に含み、アルキル化ジアミンが式

$$R-HN-G-NH-R'$$

（式中、ＲおよびＲ′が独立にC_5～C_8アルキルであり、またＧがC_1～C_4アルキル置換基を含んでよいC_2～C_6の線状または環状のアルキレン基である）
の構造を有する水性組成物。
【請求項１０】
以下の成分を水性媒体中の固形物０.１～８０重量％で含有する農業用組成物であって、この成分が
１～５０重量％の殺虫剤、植物生長調節剤またはこれらの混合物、
０～５重量％の染料、
０～２０重量％の増粘剤、安定化剤、共界面活性剤、ゲル化防止剤、消泡剤またはこれらの混合物、
０～２５重量％の凍結防止剤、
０～５０重量％の凝集性または他の溶媒、
０.０１～１０重量％の界面活性剤、および
０.１～５０重量％のアルキル化ジアミン
からなる請求項９の組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】
本発明は水をベースとする系の表面張力を低下するためのアルキル化アルキレンジアミンの使用に関する。
【０００２】
【発明の背景】
水の表面張力を低下する能力は、水をベースとするコーティング、インキ、接着剤および農業用処方物において著しく重要であるが、これは表面張力が低下すると実際の処方物において基材の湿潤を増進するからである。水をベースとする系の表面張力の低下は一般に界面活性剤の添加によって達せられる。界面活性剤の添加から得られる性能的特定には、強力な表面被覆、より少ない欠陥そしてより均一な分布が含まれる。系が静止している時は、平衡表面張力の性能が重要である。しかしながら、動的条件下の表面張力を低下する能力は、大きな表面形成速度が利用される応用では著しく重要である。このような応用には、コーティングまたは農業用処方物の噴霧、あるいは高速グラビア印刷またはインキジェット印刷が含まれる。動的表面張力は、表面活性剤が表面張力を低下しそしてこのよう

な高速施用条件下での湿潤を付与する能力に関する指標を与える基本的な量である。

【０００３】

アルキルフェノールまたはアルコールエトキシレートのような伝統的な非イオン界面活性剤、およびエチレンオキシド（ＥＯ）／プロピレンオキシド（ＰＯ）コポリマーは優れた平衡表面張力の性能を有するが、動的表面張力の低下が劣ることを一般に特徴とする。対照的にナトリウムジアルキルスルホスクシネートのようなある種の陰イオン界面活性剤は良好な動的結果を与えうるが、発泡性が極めて高くまた仕上げられたコーティングに対して水感受性を与える。

【０００４】

本発明の目的は、平衡表面張力および動的表面張力について良好な特性を与えまた低発泡性でありそしてコーティング、インキ、接着剤および農業用処方物の産業で広汎に受けいれられるであろう一群の界面活性剤を提供することである。コーティング、インキおよび農業用処方物のような応用で平衡表面張力および動的表面張力を低下することの重要性は技術上十分に評価されている。

【０００５】

低い動的表面張力は水をベースとするコーティングを施すのに極めて重要である。ある文献〔Schwartz. J.著、「The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings」, Journal of Coatings Technology, 1992年9月〕には、水をベースとするコーティングの表面張力特性に関する論議およびこのようなコーティングの動的表面張力に関する論議が掲載されている。平衡表面張力および動的表面張力がいくつかの界面活性剤について評価された。低い動的表面張力は、水をベースとするコーティングにおいて優れたフィルム形成を達成するのに重要な要因であることが指摘されている。動的なコーティング施用法では、収縮、クレーター、および泡沫のような欠陥を防止するために動的表面張力の低い表面活性剤が必要である。

【０００６】

農業用製品の効率的な施用もまた処方物の動的表面張力特性に著しく依存する。ある文献〔Wirth. W., Storp. S., Jacobsen. W.著、「Mechamisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions」, Pestic. Sci. 1991年, 33, 411～420ページ〕では、農業用処方物の動的表面張力とこの処方物が葉の上に保持されている能力との関係が研究された。これらの研究者は保持値と動的表面張力との間に良好な相関を認めた。保持が一層効果的である処方物は低い動的表面張力を示した。

【０００７】

低い動的表面張力は、「Using Surfactants to Formulate Voc Compliant Waterbased Inks」〔Medina. S.W., Sutovich. M.N.著、 Am. Ink Maker, 1994年, 72(2), 32～38ページ〕という文献で論じられているように高速印刷でもまた重要である。この文献には、平衡表面張力(EST) は静止したインキ系に対してのみ好適である。しかしながらEST値はインキが使用される動的で高速度印刷環境では性能の良好な指標ではない。動的表面張力が一層好適な特性である。この動的測定値は界面活性剤が新しく形成されたインキ／基材界面へと移動し、高速印刷中に湿潤を与える能力の指標である。

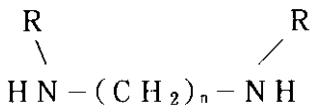
US 5,098,478は水、顔料、非イオン界面活性剤および非イオン界面活性剤のための可溶化剤からなる水をベースとするインキ組成物を開示している。出版向けのグラビア印刷のためのインキ組成物の動的表面張力は印刷性の問題が生じないことを確実にするために約25～40ダイン／cmの水準まで低下されねばならない。

【０００８】

US 5,562,762は水、溶解した染料およびポリエトキシレート置換基を二つ有する第３級アミンの水性ジェットインクを開示しておりまたインクジェット印刷では動的表面張力の低いことが重要であることを開示している。

US 3,192,113およびShepherd. R.G., Wilkenson. R.G.のJ. Med. Pharm. Chem. 1962年, 5, 823～35ページは一群のＮ,Ｎ′－ジアルキルエチレンジアミンおよびこれの酸付加塩が生体内でMycobacterium tuberculosisに対して活性があることを開示している。同様な

物質がBrit 898,928中でも開示されている。これらの開示のいずれにおいてもＮ,Ｎ′－ジアルキルエチレンジアミンの界面活性は記されていない。
US 2,868,833はＮ,Ｎ′－ジアルキルエチレンジアミンおよびその塩が水性溶液からペニシリンを単離しそして精製するために使用できることを開示している。
US 2,767,168はストレプトマイシンの精製にＮ,Ｎ′－ジアルキルエチレンジアミンを使用することを開示している。
【０００９】
Murata. Y., Miyamoto. E., Ueda. M., Yakuzaigaku, 1989年, 49(4), 327～330ページおよびMurata. Y., Miyamoto. E., Kawashima. S., Caries Res. 1990年, 254～255ページは式
【化１】



（式中、Ｒは炭素６～１０個の線状アルキル基であり、そしてｎは２～５である）
のＮ,Ｎ′－ジアルキルポリメチレンジアミンの二塩酸塩の表面活性特性を開示している。これらの文献では、Ｎ,Ｎ′－ジアルキルポリメチレンジアミンの二塩酸塩の表面張力は面表面（face surface）張力計を使用して測定した。この測定で平衡表面張力値が得られるが、この値は動的性能を必要とする応用におけるこの物質の効能について何ら指示しない。Ｎ,Ｎ′－ジアルキルポリメチレンジアミンの二塩酸塩の溶液について測定された平衡表面張力はStreptococcus sobrinus (OMZ 176) およびStreptococcus mutans(MT 5091）の殺菌時間およびこの物質の抗プラーク活性とおおまかに相関することがわかった。
US 5.371,288はポリウレタンキャストエラストマーのためのキュアリング剤をつくるため中間体として１,３－プロパンジアミンのＭＩＢＫ還元アルキレートを開示している。
【００１０】
【発明の概要】
本発明は構造：
Ｒ－ＨＮ－Ｇ－ＮＨ－Ｒ′
（式中、ＲおよびＲ′は独立にC_5～C_8アルキル基であり、またＧはC_1～C_4アルキル置換基を含んでよい、C_2～C_6の線状または環式のアルキレン基である)を有するアルキル化ジアミン化合物を有効量含ませることにより、平衡表面張力および動的表面張力の低下した有機化合物、特に有機コーティング、インキおよび農業用組成物を含有する水をベースとする組成物を提供する。
特に、水をベースとする組成物で表面を部分的または全体的にコートするために、水をベースとし有機化合物を含有する組成物を表面に施す方法もまた提供され、この組成物は水をベースとする組成物の動的表面張力を低下するのに有効な量の上記の構造を有するＮ,Ｎ′－ジアルキルアルキレンジアミン化合物を含有する。
【００１１】
水をベースとする有機コーティング、インキおよび農業用組成物中での上記のアルキル化ジアミンの使用はかなりの利点を伴い、この利点には以下がある。
・種々の基材に施されることができ、汚染された表面および低エネルギー表面を含めて基材表面の湿潤の優れた、水をベースとするコーティング、インキおよび農業用組成物を処方できること；
・ユズ肌および流展性の欠如のようなコーティングまたは印刷の欠陥を減少できること；
・揮発性有機物の含有率が低く、従って界面活性剤を環境に対して好都合にする、水をベースとするコーティングおよびインキを製造できること；
・高速の施用を可能とするコーティング組成物およびインキ組成物を処方できること；
・強塩基性で高温の環境の下で動的表面張力を保持する組成物を処方できること；
・コーティング、インキおよび接着剤中で界面活性剤が硬化に際して反応性であり、遊離

の界面活性剤の存在に由来する最終生成物中での水感受性が減少する上記のコーティング、インキおよび接着剤を処方できること。

【００１２】

これらの物質はその優れた界面活性剤特性および低い発泡性のため、動的表面張力および平衡表面張力の低下そして低発泡が重要である多くの応用に使用される。このような応用には繊維の染色、繊維の酸洗い、およびキャー精練のような、低発泡特性が特に有利である各種の織物湿式処理操作が含まれる。これらの物質は石けん、水をベースとする香水、シャンプー、そして、表面張力を低下しつつ同時に実質的に発泡しない顕著な能力が極めて望ましい種々の洗浄剤にも応用できる。

【００１３】

【発明の詳述】

本発明は有機化合物、特にコーティング、インキ、そして有機化合物例えばポリマー樹脂、除草剤、殺虫剤または植物生長調節剤を含有する農業用組成物を含有する水をベースとする組成物の平衡表面張力および動的表面張力を低下するために、式

Ｒ－ＨＮ－Ｇ－ＮＨ－Ｒ′

（式中、ＲおよびＲ′は独立にC_5～C_8アルキル基であり、またＧはC_1～C_4アルキル置換基を含んでよいC_2～C_6の線状または環式のアルキレン基である）の化合物の使用に関する。アルキル化ポリアミンの水溶液は、２３℃の水中での濃度が５重量％またはそれ以下の濃度で４５ダイン／cmより小さい動的表面張力を示しまた最大気泡圧力法によるとき毎秒１個の気泡を示すのが好ましい。表面張力を測定する最大気泡圧力法は参照によって本記載に加入されるLangmuir, (American Chemical Society) 1986年, 第２巻の428～432ページに記載されている。

【００１４】

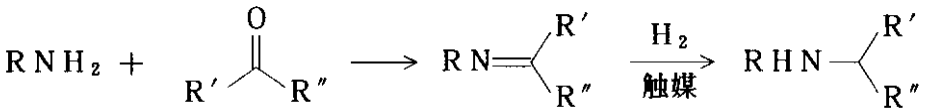
好適なアルキレン基にはメチル基およびエチル基のようなC_1～C_4アルキル置換基を場合によっては含むエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、シクロペンチレン、ヘキシレンおよびシクロヘキシレンがある。好ましいＮ,Ｎ′－ジアルキルアルキレンジアミンはＧがエチレンまたはプロピレンであるものである。

【００１５】

アルキル化ジアミンは十分に確立された方法を用いてアルデヒドおよびケトンでジアミンを還元的アルキル化することにより製造することができる。この製造の本質的な面はアルデヒドまたはケトンをジアミンと反応させてイミン中間体またはエナミン中間体を製造し、次いで好適な水素化触媒の存在下で水素と反応させて対応する飽和された誘導体を生成することである。

【００１６】

【化２】



イミン誘導体またはエナミン誘導体は予め生成されてよくあるいは系中で生成されてよい。この還元的アルキル化の方法は、これらの物質を製造するための特に良い方法であるが、これらの生成物はハロゲン化アルキルによるジアミン誘導体の反応により、あるいは好適な触媒の存在下でのアルコールによるジアミンの反応により製造されてもよく、これらの反応はすべて有機化学者にとって周知の合成である。

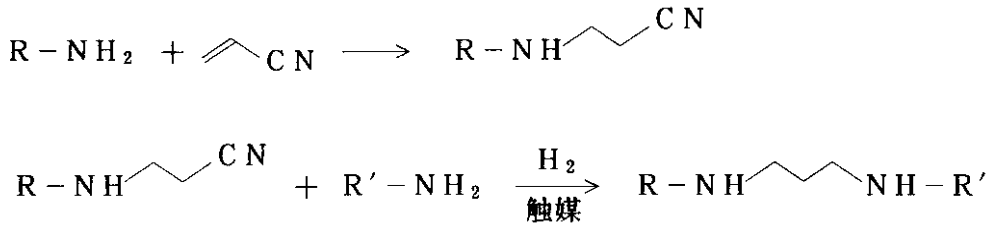
【００１７】

本発明の化合物の製造に好適なジアミン出発物質には１,２－エチレンジアミン、１,３－プロパンジアミン、１,２－プロパンジアミン、１,４－ブタンジアミン、１,５－ペンタンジアミン、２－メチル－１,５－ペンタンジアミン、１,６－ヘキサンジアミンおよび１,２－シクロヘキサンジアミンがある。

【００１８】

炭素原子を３個有する結合基を含むＮ,Ｎ′－ジアルキルアルキレンジアミンは、好適なアミンをシアノエチル化し、次いでニトリルを還元的にアミノ化することによっても製造される：

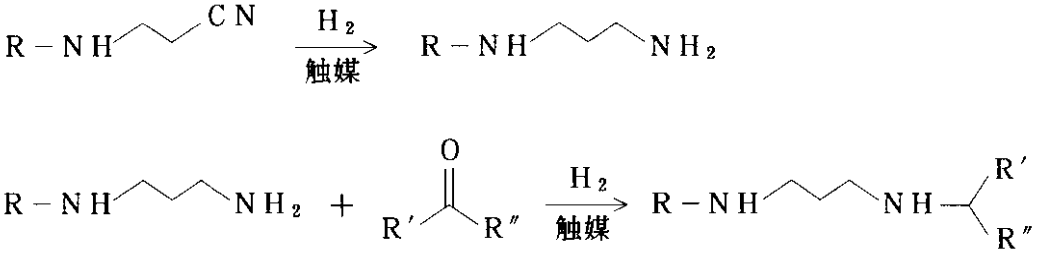
【化３】



【００１９】

別法としてシアノエチル化生成物はアミンに還元されてよく、また好適なアルデヒドまたはケトンとの還元的なアルキル化反応が行われてよい。

【化４】



【００２０】

ジアミン上に用いるのに適したアルキル基は表面活性（つまり水の表面張力を低下する能力）を物質に与えるのに十分な炭素原子を有すべきであるが、この物質が表面張力を低下する能力が特定の応用について不十分となる程度まで溶解度を減少するのに十分な炭素原子は有すべきでない。一般に炭素数が増加すると、得られるアルキル化ジアミン界面活性剤の効率は増大する（つまり表面張力を所定に低下するのに必要な界面活性がより少ない）が、高い表面形成速度で表面張力を低下する能力は減る（つまり動的表面張力を低下する効果はより少ない）。後者の効果は、炭素数が増加すると物質の水溶性は一般に低下し、従って新たに形成される表面への界面活性剤の拡散フラックスが減少することの結果である。一般に本発明の実施には、少なくとも０．００５重量％、望ましくは０．０１～２重量％そして最も望ましくは０．０５～１．５重量％の水溶解度を有するアルキル化ジアミンを使用するのが好ましい。

【００２１】

アルキル基は同じであるか異なっていてよい。これは線状または分枝状であってよく、またジアミンの窒素への結合点は内部の炭素または末端の炭素のいずれかであってよい。好適なアルキル基は、C_5～C_8アルデヒドまたはケトンの還元的アルキル化反応から得られ、望ましくはメチルイソブチルケトンまたはメチルイソアミルケトンの還元的アルキル化反応から得られる。好適なC_5～C_8アルデヒドおよびケトンの特定例には、１－ペンタナール、２－ペンタノン、３－ペンタノン、メチルイソプロピルケトン、１－ヘキサナール、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、メチル第三－ブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、１－ヘプタナール、２－メチルヘキサナール、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、１－オクタナール、２－オクタノン、３－オクタノン、４－オクタノン、２－エチルヘキサナールなどがある。選択される特定のカルボニル化合物およびジアミンは特定の応用に必要な界面活性剤特性によって決まる。

【００２２】

アルキル化ジアミンは、無機鉱石または顔料である無機化合物あるいは顔料である有機化合物、重合可能なモノマー例えば付加モノマー、縮合モノマーおよびビニルモノマー、オ

リゴマー樹脂、ポリマー樹脂、洗浄剤、除草剤、殺虫剤あるいは植物生長調節剤を水中に含む水性組成物中で使用するのに好適である。水をベースとし無機化合物および（または）有機化合物を含有する組成物の平衡表面張力および（または）動的表面張力を低下するのに有効な量のアルキル化ジアミン化合物が添加される。このような有効な量は水性組成物１００mlあたり０.００１～２０ｇ、望ましくは０.０１～２ｇの範囲であってよい。当然ながら、最も有効な量は特定の応用およびアルキル化ジアミンの溶解度に依存する。

【００２３】

水をベースとし本発明のアルキル化ジアミンを含有する以下の有機コーティング、インキおよび農業用組成物では、このような組成物の表に挙げられた別の成分は当業者にとって周知の物質である。

本発明のアルキル化ジアミン界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的な有機コーティング組成物は以下の成分を水性媒体中の固形物３０～８０％で含有する。

【００２４】

水をベースとする典型的な有機コーティング組成物

０～５０重量％	顔料分散剤／グラインド樹脂
０～８０重量％	着色顔料／エクステンダー顔料／腐蝕防止顔料／他の種類の顔料
５～９９.９重量％	水ベースの／水分散性／水溶性の樹脂
０～３０重量％	スリップ剤／抗菌剤／処理助剤／消泡剤
０～５０重量％	凝集性のまたは他の溶媒
０.０１～１０重量％	界面活性剤／湿潤剤／流展剤
０.０１～５重量％	アルキル化ジアミン

本発明のアルキル化ジアミン界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的なインキ組成物は以下の成分を水性媒体中の固形物20～60％で含有する。

【００２５】

水をベースとする典型的なインキ組成物

１～５０重量％	顔料
０～５０重量％	顔料分散剤／グラインド樹脂
０～５０重量％	適当な樹脂溶液ビヒクル中の粘土ベース
５～９９.９重量％	水ベースの／水分散性／水溶性の樹脂
０～３０重量％	凝集性溶媒
０.０１～１０重量％	界面活性剤／湿潤剤
０.０１～１０重量％	処理助剤／消泡剤／可溶化剤
０.０１～５重量％	アルキル化ジアミン

本発明のアルキル化ジアミン界面活性剤が添加されてよい水をベースとする典型的な農業用組成物は以下の成分を水性媒体中に０.１～８０％含有する。

【００２６】

水をベースとする典型的な農業用組成物

０.１～５０重量％	殺虫剤または植物生長調節剤
０.０１～１０重量％	界面活性剤
０～５重量％	染料
０～２０重量％	増粘剤/安定剤/共界面活性剤/ゲル化抑制剤/消泡剤
０～２５重量％	凍結防止剤
０.１～５０重量％	アルキル化ジアミン

【００２７】

実施例　１

本実施例は１,２－エチレンジアミンおよびメチルイソブチルケトン（ＥＤＡ／ＭＩＢＫ）の還元アルキル化生成物の製造を例示する。

ステンレス鋼の１Ｌのオートクレーブに１,２－エチレンジアミン（１.６モル）、メチルイソブチルケトン（３.７モル）および５％Ｐｄ／Ｃ（全仕込量の２重量％）を装入した。反応器を密封しそして窒素で、次いで水素でパージした。反応器の内容物を７バール(

１００psig）のH_2の下で９０℃に加熱した。圧力を５５バール(８００psig）に上昇して、ドーム制御器により１ガロンのバラストから必要に応じて水素を導入することによって反応（３１時間）を通じてこの圧力を維持した。反応器の内容物をＧＣ／ＦＩＤによって分析しＮ,Ｎ′－ジアルキル化エチレンジアミンが８７.６面積％であることがわかった。生成物を１１２～１１４℃、６.６ミリバール(５トル)で蒸溜することにより精製した。

【００２８】

実施例　２

本実施例は１,３－プロパンジアミンおよびメチルイソブチルケトン（ＰＤＡ／ＭＩＢＫ）の還元アルキル化生成物の製造を例示する。

１,３－プロパンジアミン（１.０モル)、メチルイソブチルケトン(２.２モル)および１０％Ｐｄ／Ｃ（全仕込量の４重量％）を１Ｌのステンレス鋼オートクレーブに入れて実施例１におけるように５時間反応させた。反応器の内容物をＧＣ／ＦＩＤにより分析しＮ,Ｎ′－ジアルキル化１,３－プロパンジアミンが９２.６面積％であることが判った。生成物を１１３～１１５℃、２.７ミリバール（２トル）で蒸溜することにより精製した。

【００２９】

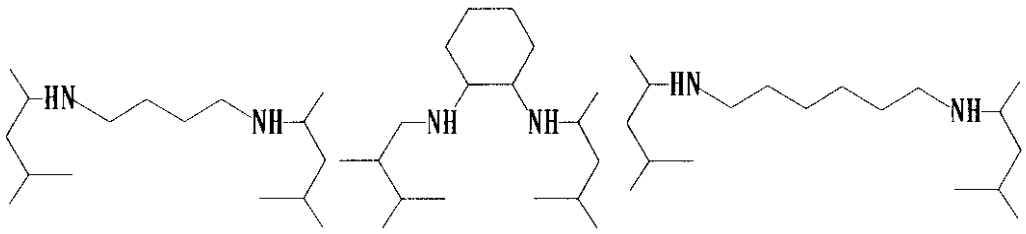
実施例　３

本実施例はブタンジアミン、シクロヘキサンジアミンおよびヘキサンジアミン混合物の還元アルキル化生成物の製造を例示する。

１,４－ブタンジアミン、１,２－シクロヘキサンジアミンおよび１,６－ヘキサンジアミンの混合物を含む１,６－ヘキサンジアミンのプロセス副生物流（０.９モル)、メチルイソブチルケトン（２.０モル）および１０％Ｐｄ／Ｃ（全仕込量の４重量％）をステンレス鋼１Ｌのオートクレーブに入れそして実施例１におけるように４時間反応させた。反応器の内容物をＧＣ／ＦＩＤにより分析しモノアルキル化１,２－シクロヘキサンジアミンが１１.３面積％またジアルキル化物質が７７.４％であることが判った。モノアルキル化生成物を１２６～１２８℃、２.７ミリバール(２トル）で蒸溜することにより除去した。ジアルキル化生成物を１３０～１３７℃、１.３ミリバール(１トル）で蒸溜することにより精製し、１,４－ブタンジアミン（１１.５％）、１,２－シクロヘキサンジアミン（４６.６％）および１,６－ヘキサンジアミン(３８.７％）(括弧内はＧＣＦＩＤ分析の面積％である）を含有する試料を得た。これらの物質の構造を下記に示す。

【００３０】

【化５】



以下の実施例では、指定する気泡速度、すなわち気泡／秒(ｂ／ｓ）および約２３℃の室温で最大気泡圧力法を用いて、指示される化合物の水溶液について動的表面張力データを得た。使用する装置はKruess BP2気泡圧力表面張力計であった。

【００３１】

比較例　４

０.１０２６ｇのジアミン、１０２.６ｇの水および０.０８７８ｇの３７％ＨＣｌを適当な容器に入れることによってＥＤＡ／ＭＩＢＫ(実施例１）の二塩酸塩の水溶液を製造した。本実施例で使用したジアミンとＨＣｌとのモル比は１：２であった。すなわちＥＤＡ／ＭＩＢＫ還元アルキル化生成物の二塩酸塩を生成するのに十分な酸を添加した。０.１～２０ｂ／ｓの気泡速度で最大気泡圧力法を用いて、二塩酸塩の０.１重量％水溶液について動的表面張力のデータを得た。これらのデータは平衡近くの条件（０.１ｂ／ｓ）か

ら極端に高い表面形成速度の条件（２０ｂ／ｓ）までの界面活性剤の性能に関する情報を与える。実際には、高い気泡速度はリトグラフィー印刷またはインキジェット印刷での高い印刷速度、コーティング施用での高い噴霧速度またはローラー速度、および農業用製品のための速い施用速度に対応する。表１にデータを示す。

【００３２】

【表１】

表１　EDA－MIBK二塩酸塩 動的表面張力(ダイン／cm)

濃　度	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.1重量%	70.3	70.7	71.0	71.1	70.1

この溶液の表面張力は水の表面張力とほとんど区別できない。水の表面張力を低下するこの物質の能力が低いことは、同様の二塩酸塩が陽イオン界面活性剤として機能し得るというMurataの研究に照らすと驚くべきことであった。

【００３３】

実施例　５

１,２－エチレンジアミンおよびメチルイソブチルケトン（ＥＤＡ／ＭＩＢＫ、実施例１）の還元アルキル化生成物の蒸溜水中の溶液を製造し上記した方法を用いてその動的表面張力特性を測定した。データを表２に示す。

【表２】

表２　EDA／MIBK 動的表面張力(ダイン／cm)

濃度(重量%)	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.1	32.0	32.5	33.7	35.7	35.9

これらの結果は、濃度が0.1重量％のとき、０．１ｂ／ｓの表面張力が３２．０ダイン／cmでありまた、表面形成速度が２０ｂ／ｓと高いとき、実施例１の化合物の溶液の表面張力は３５．９ダイン／cmであった。この物質が表面活性を有することは、先行技術の教示に基づくと、予想できないであろう。さらに、この物質の性能が動的条件下で極めて良いことは驚くべきことである。

【００３４】

実施例　６

１,３－プロパンジアミンおよびメチルイソブチルケトン（ＰＤＡ／ＭＩＢＫ、実施例２）の還元アルキル化生成物の蒸溜水中の溶液を製造し上記した方法を用いてその動的表面張力特性を測定した。データを表３に示す。

【表３】

表３　PDA／MIBK 動的表面張力(ダイン／cm)

濃　度	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.1重量%	31.3	31.8	33.1	34.8	35.5

これらの結果は、濃度が０．１重量％のとき、０．１ｂ／ｓの表面張力が３１．３ダイン／cmでありまた、表面形成速度が２０ｂ／ｓと高いとき、実施例２の化合物の溶液の表面張力は３５．５ダイン／cmであった。この物質の性能は動的条件下で良好であった。

【００３５】

実施例　７

実施例３で製造した還元ジアルキル化生成物の蒸溜水中の溶液を製造し、そして上記の方

法を用いてこれの動的表面張力特性を測定した。データを表４に示す。

【表４】

表４　実施例３のジアルキル化ジアミン 動的表面張力(ダイン／cm)

濃度(重量%)	0.1b/s	1b/s	6b/s	15b/s	20b/s
0.1	40.3	42.1	45.3	48.2	48.4
0.5	34.5	35.0	36.2	37.1	37.5
1.0	32.3	32.6	33.7	33.9	33.4

これらの結果は、C_4、 C_6およびシクロヘキシルの結合基を含む混合物質を使用することにより表面張力の低下を図ることができることを例示する。この物質の効率はエチレンジアミンおよび１,３－プロパンジアミンから誘導されるものほどよくなく、また表面張力を同様に低下するには比較的高い使用水準が必要であるが、この生成物は極めて安価な副生物流から得られる。

【００３６】

実施例　８

エチレンジアミンのメチルイソブチルケトンとの還元アルキル化生成物(実施例１）の０.１重量％溶液の発泡特性をASTM D 1173-53に基づく手順を用いて試験した。この試験では、界面活性剤の０.１重量％溶液を高所にある泡沫ピペットから同じ溶液の入った泡沫受け器に入れる。入れ終わった時に泡沫の高さを測定し（「初期泡沫高さ」）そして泡沫が逸散するのに必要な時間を記録する（「零発泡までの時間」）。この試験では種々の界面活性剤の溶液の発泡特性の間で比較がなされる。一般にコーティング、インキおよび農業用処方物では、泡沫が取り扱いを複雑にしまたコーティングおよび印刷の欠陥を生じまた農業用物質の塗布が不十分になる可能性があるので、発泡は好ましくない。

【００３７】

【表５】

表　５

化合物	最初の泡沫高さ(cm)	泡沫がなくなる迄の時間
EDA／MIBK；実施例１	1.0	１秒
PDA／MIBK；実施例２	0.8	２秒
混合物／MIBK；実施例３	1.7	３秒

【００３８】

表５のデータは、本発明の化合物が、迅速に逸散する泡沫を形成することを示す。従ってこの物質はコーティング、インキおよび農業用処方物中で使用するために必要な特性を有するであろうと期待される。

平衡的条件および動的条件の双方の下で表面張力を低下する水性系中の界面活性剤の能力は水をベースとするコーティング、インキ、接着剤および農業用処方物の性能上極めて重要である。平衡表面張力が低いと施用後に優れた特性を生じ、動的表面張力が低いと動的施用条件の下で顕著な湿潤および延びが生じるので処方物使用がより効率的になり欠陥が少なくなる。水をベースとするコーティング、インキ、接着剤および農業用処方物では、泡沫が取り扱いを複雑にしまた欠陥を生みあるいは施用を非効率的にするおそれがあるので、泡沫の生成は一般に好ましくない。

【００３９】

【産業上の応用に関する言及】

本発明は水をベースとする組成物中の平衡表面張力および動的表面張力を低下するのに好適な物質を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C11D 1/40 (2006.01) C11D 1/40

(72)発明者 ケヴィン・ロドニー・ラーシーラ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８０６２．マキュンジー．ペリウィンクルドライブ７３２０
(72)発明者 クリステン・エレイン・ミニク
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８１０４．アレンタウン．カレッジドライブ５２９
(72)発明者 リチャード・ヴァン・コート・カー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８１０４．アレンタウン．サウストウェンティシクススストリート４１６

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開昭５５－１５３７４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１５７４５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J 3
C08K
C08L
C09D
A01N 25
B01F 17
C11D 1