

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5706791号
(P5706791)

(45) 発行日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 235/74 (2006. 01)

C O 7 C 235/74 C S P

C O 9 D 11/00 (2014. 01)

C O 9 D 11/00

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2011-199810 (P2011-199810)
 (22) 出願日 平成23年9月13日 (2011. 9. 13)
 (65) 公開番号 特開2012-72137 (P2012-72137A)
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012. 4. 12)
 審査請求日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)
 (31) 優先権主張番号 12/891, 656
 (32) 優先日 平成22年9月27日 (2010. 9. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170
 ゼロックス コーポレーション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国、コネチカット州 068
 56、ノーウォーク、ビーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

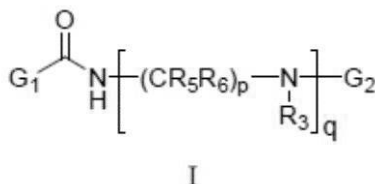
(54) 【発明の名称】 3成分樹脂の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式の樹脂状化合物

【化 1】



10

またはその塩であって、式中、

 G_1 は、 $-\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ であり、 G_2 は、 R_4 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_2$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{X}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ であり、 R_1 は、炭素原子を 10 ~ 80 個有するアルキルであり、 R_2 は、炭素原子を 2 ~ 40 個有するアルキルであり、

各 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリールであり、 R_4 と同じ窒素原子に接続している R_3 と R_4 とは接続して環を形成していてもよく、

各 R_5 および各 R_6 は、それぞれ独立して、水素またはアルキルであり、

20

X_1 は、式 $(CR_7R_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_7R_8)_{t_2} - Ar - (CR_7R_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

X_2 は、式 $(CR_9R_{10})_{u_1}$ を有する直鎖のアルキレン基、または式 $(CR_9R_{10})_{u_2} - Ar - (CR_9R_{10})_{u_3}$ を有する直鎖の芳香族アルキレン基であり、

t_1 は、1 ~ 20 の整数であり、

t_2 は、1 ~ 20 の整数であり、

t_3 は、0 ~ 20 の整数であり、

u_1 は、1 ~ 30 の整数であり、

u_2 は、1 ~ 30 の整数であり、

u_3 は、0 ~ 30 の整数であり、

各 R_7 および各 R_8 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、またはアルコキシルであり、

各 R_9 および各 R_{10} は水素であり、

Ar は、フェニルおよびナフチルからなる群から選択される置換されていない芳香族部分であり、

各 p は、独立して、1 ~ 5 の整数であり、

q は、2 ~ 12 の整数である、樹脂状化合物。

【請求項 2】

R_1 が、炭素原子を 30 ~ 50 個含むアルキルである、請求項 1 に記載の樹脂状化合物。 20

【請求項 3】

R_2 が炭素原子を 4 ~ 20 個含むアルキルである、請求項 1 または請求項 2 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 4】

各 R_3 が水素である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 5】

G_2 が R_4 である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 6】

R_4 が水素である、請求項 5 に記載の樹脂状化合物。 30

【請求項 7】

R_4 がアルキルである、請求項 5 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 8】

R_4 がメチルである、請求項 7 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 9】

各 R_5 および各 R_6 が水素である、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 10】

各 p が、独立して、2 ~ 3 の整数である、請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか一項 に記載の樹脂状化合物。 40

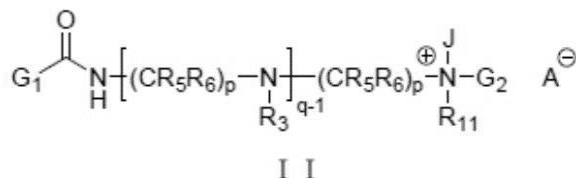
【請求項 11】

q が、2 ~ 8 の整数である、請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか一項 に記載の樹脂状化合物。

【請求項 12】

下式の樹脂状化合物の塩であって、

【化 3】



式中、

G_1 は、 $-\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ であり、

G_2 は、 R_{12} 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{X}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ であり、

各 R_1 は、独立して、炭素原子を 10 ~ 80 個有するアルキルであり、

R_2 は、炭素原子を 2 ~ 40 個有するアルキルであり、

各 R_3 は、独立して、水素、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリールであり、

R_{11} および R_{12} は、それぞれ、アルキル、アリールアルキル、アルキルアリールであるか、または、 R_{11} と R_{12} とをあわせて環を形成していてもよく、

各 R_5 および各 R_6 は、それぞれ独立して、水素または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する低級アルキル であり、

各 X_1 は、独立して、式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t2} - \text{Ar} - (\text{CR}_7\text{R}_8)_{t3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

X_2 は、式 $(\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u2} - \text{Ar} - (\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

各 $t1$ は、独立して、1 ~ 20 の整数であり、

各 $t2$ は、独立して、1 ~ 20 の整数であり、

各 $t3$ は、0 ~ 20 の整数であり、

$u1$ は、1 ~ 30 の整数であり、

$u2$ は、1 ~ 30 の整数であり、

$u3$ は、0 ~ 30 の整数であり、

各 R_7 および各 R_8 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、またはアルコキシルであり、

各 R_9 および各 R_{10} は水素であり、

各 Ar は、独立して、フェニルおよびナフチルからなる群から選択される置換されていない芳香族部分 であり、

各 p は、独立して、1 ~ 5 の整数であり、

q は、2 ~ 12 の整数であり、

【化 4】

A^-

は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 HSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 CH_3SO_4^- 、 NO_3^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 H_2PO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SSO_3^- 、 PF_6^- 、および SbCl_6^- からなる群から選択され、

J は、アルキル、アリールアルキル、またはアルキルアリールである、樹脂状化合物の塩。

【請求項 13】

R_{11} および R_{12} が、それぞれ、メチルまたはエチル である、請求項 12 に記載の樹脂状化合物の塩。

【請求項 1 4】

【化 5】



が HSO_4^- である、請求項 1 2 または請求項 1 3 に記載の樹脂状化合物の塩。

【請求項 1 5】

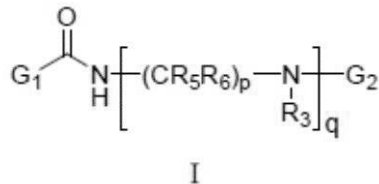
J がメチルである、請求項 1 2 ~ 請求項 1 4 のいずれか一項に記載の樹脂状化合物の塩。

【請求項 1 6】

下式の樹脂状化合物

10

【化 6】



またはその塩であって、式中、

G_1 は、 $-\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ であり、

20

G_2 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ であり、

各 R_1 は、独立して、炭素原子を 30 ~ 50 個有するアルキルであり、

各 R_3 は、独立して、水素、アルキル、アリーラルキルまたはアルキルアリールであり、

各 R_5 および各 R_6 は、それぞれ独立して、水素またはアルキルであり、

各 X_1 は、独立して、式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_2} - \text{Ar} - (\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

各 t_1 は、独立して、1 ~ 20 の整数であり、

各 t_2 は、独立して、1 ~ 20 の整数であり、

30

各 t_3 は、独立して、0 ~ 20 の整数であり、

各 R_7 および各 R_8 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、またはアルコキシルであり、

各 Ar は、独立して、フェニルおよびナフチルからなる群から選択される置換されていない芳香族部分であり、

各 p は、独立して、1 ~ 5 の整数であり、

q は、2 ~ 12 の整数である、樹脂状化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本開示は、固体インクジェットインクおよび顔料樹脂状化合物に関し、特に、高温で固体インク中の顔料粒子を安定化するのに有用な組成物と適合するか、またはこのような組成物として有用な、顔料樹脂状化合物に関する。いくつかの実施形態では、顔料樹脂状化合物は、固体インク中の顔料粒子安定化するために、少なくとも 10 個の炭素原子を有する長鎖を含み、さらに、顔料粒子表面に吸着させるためのアミンを含む。

【背景技術】

【0002】

顔料は、凝集して大きな構造になる傾向があるため、ほとんどの媒体に分散させることが困難であることが知られている。それに加え、印刷ヘッドは、典型的には、高温（例え

50

ば、115 ~ 120) で操作され、顔料分散物を不安定化させる影響を有している。

【0003】

市販のポリマー分散剤の多くは、水系インク用または溶媒系インク用に設計されており、したがって、疎水性ワックス系固体インクには適合しない。さらに、これらのポリマー分散剤は、液体またはペーストの形態であり、したがって、プリンター内の過度な温度に長期間耐えることができない。最後に、固体インク中でポリマーを使用することは、望ましくない。なぜなら、(a) ポリマーは、レオロジー特性に悪い影響を与え、非ニュートン挙動が起こり、粘度が上昇するため、(b) ポリマーは、繊維を形成する傾向があり、これにより、吐出中のインク液滴の生成に影響を与えるため(すなわち、インクの小さな液滴が生成)である。

10

【0004】

化学的に安定であり、固体インク配合物と適合性であり、高温で、固体インク内で顔料粒子を効果的に分散させ、長期間安定化することが可能な、樹脂状化合物を安定化する顔料の必要性が存在する。

【0005】

図1は、顔料を安定化する樹脂状化合物2が、顔料粒子1に固定されていることを示す。顔料を安定化する樹脂状化合物(または樹脂状化合物、または3成分樹脂)2は、2成分(すなわち、分子の尾部に、固体インク中の顔料粒子を立体的に安定化するために、ブラシとして知られるか、または尾部を安定化する炭化水素またはポリマー長鎖、分子の中央部に鎖伸長部)を含有するワックス状の鎖を含む。安定化する尾部をもっと長くすると、固体インク中の顔料の安定化が向上するため、薬伸長剤が、ワックス状鎖の長さを伸ばすのに役立つ。したがって、主にポリエチレンワックスから構成される固体インクの場合、ある実施形態では、適切なブラシは、ポリエチレンワックスなどに由来していてもよいが、ブラシのために他の材料を用いてもよい。顔料を安定化する樹脂状化合物(または樹脂状化合物または3成分樹脂)2は、さらに、官能基5を含み、限定されないが、水素結合によって顔料粒子表面に強く吸着し、顔料を安定化する(または固定する)ことが可能な種々のアミンが挙げられ、その結果、顔料は、ほとんどの固体インクプリンターで使用する高温(>100)に耐えることができる。インクの顔料粒子の安定化などに関するいくつかの場合では、安定化する樹脂状化合物2を顔料粒子1に吸着させることによって安定化し、安定化する樹脂状化合物2の官能基5が、顔料に固定されることによって、顔料粒子が安定化されることが有益な場合がある。安定化する樹脂状化合物2のワックス状鎖3および/または4は、分子量およびインクキャリアとの混和性の両方について、安定化する樹脂状化合物が顔料粒子の凝集を防ぐのに有効な立体障壁を与えるような様式で、最適になるように選択される。

20

30

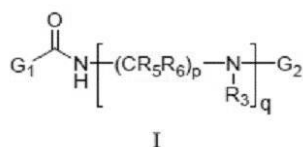
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、下式の化合物

【化1】



40

またはその塩に関し、

G_1 は、 $-\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $-\text{X}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ または $-\text{X}_2\text{OH}$ であり、

G_2 は、 R_4 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{X}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$ であり、

R_1 は、炭素原子を10~80個有するアルキルであり、

50

R_2 は、独立して、炭素原子を 2 ~ 40 個有するアルキルであり、

R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリールであり、 R_3 が、 R_4 と同じ窒素原子に接続している場合、 R_4 と接続して環を形成していてもよく、

各 R_5 および各 R_6 は、独立して、水素またはアルキルであり、

X_1 は、式 $(CR_7R_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_7R_8)_{t_2} - Ar - (CR_7R_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

X_2 は、式 $(CR_9R_{10})_{u_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_9R_{10})_{u_2} - Ar - (CR_9R_{10})_{u_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

10

t_1 は、1 ~ 20 の整数であり、

t_2 および t_3 は、独立して、0 ~ 20 の整数であり、

u_1 は、1 ~ 30 の整数であり、

u_2 および u_3 は、独立して、0 ~ 30 の整数であり、

各 R_7 および各 R_8 は、独立して、水素、アルキル、アルコキシルであるか、または、隣接する炭素原子上の任意の 2 個の R_8 があわさって、構造 $(CR_7 = CR_7)$ を有するアルケンを形成し、

各 R_9 および各 R_{10} は、独立して、水素、アルキルまたはアルコキシルであり、

Ar は、置換されているか、または置換されていない芳香族部分であり、

20

p は、1 ~ 5 の整数であり、

q は、1 ~ 12 の整数である。

【0007】

いくつかの実施形態では、 G_1 は、 $-X_1C(O)OR_1$ である。ある特定の実施形態では、 G_1 は、 $-X_2OC(O)R_2$ である。ある特定の実施形態では、 G_2 は、 $-C(O)R_2$ である。ある特定の実施形態では、 G_2 は、 $-C(O)X_1C(O)OR_1$ である。ある特定の実施形態では、 G_2 は、 $-C(O)X_2OC(O)R_2$ である。

【0008】

いくつかの実施形態では、 R_1 は、炭素原子を 30 ~ 50 個含むアルキルである。いくつかの実施形態では、 R_2 は、炭素原子を 4 ~ 20 個含むアルキルである。いくつかの実施形態では、 X_1 は、式 $(CR_7R_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基である。いくつかの実施形態では、 X_2 は、式 $(CR_9R_{10})_{u_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基である。一実施形態では、 R_3 は、水素である。一実施形態では、 G_2 は、 R_4 である。一実施形態では、 R_4 は、水素である。一実施形態では、 R_4 は、アルキルである。一実施形態では、 R_4 は、メチルである。一実施形態では、各 R_5 および各 R_6 は、水素である。いくつかの実施形態では、 p は、2 ~ 3 の整数である。いくつかの実施形態では、 q は、1 ~ 8 の整数である。

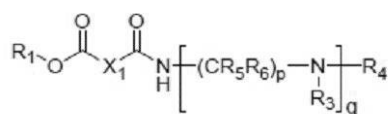
30

【0009】

いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、下式を有するか、

【化 2】

40



またはその塩であり、式中、

R_1 は、炭素原子を 10 ~ 80 個有するアルキルであり、

R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリールであり、 R_3 が、 R_4 と同じ窒素原子に接続している場合、 R_4 と接続して環を形成していてもよく、

50

各 R_5 および各 R_6 は、独立して、水素またはアルキルであり、
 X_1 は、式 $(CR_7R_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_7R_8)_{t_2} - Ar - (CR_7R_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、
 t_1 は、1 ~ 20 の整数であり、
 t_2 および t_3 は、独立して、0 ~ 20 の整数であり、
 各 R_7 および各 R_8 は、独立して、水素、アルキル、アルコキシルであり、
 Ar は、置換されているか、または置換されていない芳香族部分であり、
 p は、1 ~ 5 の整数であり、
 q は、1 ~ 12 の整数である。

10

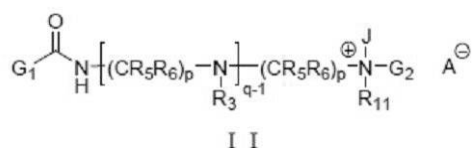
【0010】

いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、融点が約 50 ~ 約 150 である。いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、分子量が約 700 ~ 約 1500 ダルトンである。

【0011】

いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、下式を有し、

【化3】



20

式中、

G_1 は、 $-X_1C(O)OR_1$ 、 $-X_2OC(O)R_2$ 、または $-X_2OH$ であり、
 G_2 は、 R_{12} 、 $-C(O)R_2$ 、 $-C(O)X_1C(O)OR_1$ 、または $-C(O)X_2OC(O)R_2$ であり、
 R_1 は、炭素原子を 10 ~ 80 個有するアルキルであり、
 R_2 は、独立して、炭素原子を 2 ~ 40 個有するアルキルであり、
 各 R_3 は、独立して、水素、アルキル、アリールアルキルまたはアルキルアリールであり、

30

R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立して、アルキル、アリールアルキル、アルキルアリールであるか、または、 R_{11} と R_{12} とが接続して環を形成していてもよく、

各 R_5 および各 R_6 は、独立して、水素または低級アルキルであり、
 X_1 は、式 $(CR_7R_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_7R_8)_{t_2} - Ar - (CR_7R_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、

X_2 は、式 $(CR_9R_{10})_{u_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基、または式 $(CR_9R_{10})_{u_2} - Ar - (CR_9R_{10})_{u_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基、

40

t_1 は、1 ~ 20 の整数であり、
 t_2 および t_3 は、独立して、0 ~ 20 の整数であり、
 u_1 は、1 ~ 30 の整数であり、
 u_2 および u_3 は、独立して、0 ~ 30 の整数であり、
 各 R_7 および各 R_8 は、独立して、水素、アルキル、アルコキシルであり、
 各 R_9 および各 R_{10} は、独立して、水素、アルキルまたはアルコキシルであり、
 Ar は、置換されているか、または置換されていない芳香族部分であり、
 p は、1 ~ 5 の整数であり、
 q は、1 ~ 12 の整数であり、

A^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 HSO_3^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 NO_3^- 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SS

50

O_3^- 、 PF_6^- 、 $SbCl_6^-$ からなる群から選択され、

J は、アルキル、アリールアルキル、またはアルキルアリールである。一実施形態では、J はメチルである。

【0012】

ある特定の実施形態では、 G_1 は、 $-X_1C(O)OR_1$ である。

【0013】

ある特定の実施形態では、 R_{11} および R_{12} は、独立して、メチルまたはエチルである。

【0014】

いくつかの実施形態では、本開示の樹脂状化合物は、分子量が、約 700 ~ 約 1500
ダルトン、または約 900 ~ 約 1200 ダルトンの低分子量オリゴマー分散剤である。い
くつかの実施形態では、本開示の樹脂状化合物は、融点が約 50 ~ 約 150、約 70
~ 約 120、または約 90 ~ 約 115 であり、インク（例えば、固体インクジェ
ットインク）に組み込むことができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】顔料粒子に固定している顔料を安定化する樹脂状化合物を示す図である。

【図 2】実施例 2 の化合物番号 1 の IR スペクトルを示す図である。

【図 3】実施例 2 の化合物番号 1 のエステル酸中間体である 9 - ((オクタテトラコンチ
ルオキシ) カルボニル) ノナン酸の IR スペクトルを示す図である。

【図 4】参照例 7 の化合物番号 5 の IR スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(定義)

用語「アルキレン」は、直鎖または分枝鎖の鎖である炭化水素基を指す。アルキレン基
は、場合により、例えば、ヒドロカルビル置換基またはヘテロヒドロカルビル置換基で置
換されていてもよい。用語「ヒドロカルビル」は、1 個以上の炭素原子と、1 個以上の水
素原子とを有する置換基を指し、用語「ヘテロヒドロカルビル」は、1 個以上の炭素原子
と、1 個以上の水素原子と、1 個以上のヘテロ原子（すなわち、炭素でもなく、水素でも
ない 1 個以上の原子）とを有する置換基を指す。用語「芳香族アルキレン」は、芳香族部
分を含む、直鎖または分枝鎖の鎖である炭化水素基を指す。「場合により置換された」基
の置換基としては、限定されないが、以下の基または特定の示されている基の群からなる
群から独立して選択される 1 個以上の置換基が挙げられる。低級アルキル、低級アルケ
ニル、低級アルキニル、低級アルカノイル、低級ヘテロアルキル、低級ヘテロシクロアルキ
ル、低級ハロアルキル、低級ハロアルケニル、低級ハロアルキニル、低級ペルハロアルキ
ル、低級ペルハロアルコキシ、低級シクロアルキル、フェニル、アリール、アリールオキ
シ、低級アルコキシ、低級ハロアルコキシ、オキソ、低級アシルオキシ、カルボニル、カ
ルボキシル、低級アルキルカルボニル、低級カルボキシエステル、低級カルボキサミド、
シアノ、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、低級アルキルアミノ、アリールアミノ、
アミド、ニトロ、チオール、低級アルキルチオ、アリールチオ、低級アルキルスルフィ
ニル、低級アルキルスルホニル、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アリールチ
オ、スルホネート、スルホン酸、三置換シリル、 N_3 、 SH 、 SCH_3 、 $C(O)CH_3$
、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、ピリジニル、チオフエン、フラニル、低級カルバメート、低
級尿素。

【0017】

用語「脂肪族」は、芳香族ではなく、芳香族成分を含まない化学部分を記述する。脂肪
族鎖は、直鎖、分岐、環状、飽和または部分的に不飽和のヒドロカルビル基であってもよ
く、アルキレン基、例えば、ポリメチレン基（例えば、 $-(CH_2)_n-$ ）（ n は、1 ~
約 100 の整数である）、シクロアルキレン基が挙げられる。アルキレン基は、置換され
ていてもよく、置換されていなくてもよい。適切なアルキレン置換基としては、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シル基およびハロゲン基（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）が挙げられる。また、アルケレン基は、場合により、1箇所以上で、酸素原子、窒素原子または硫黄原子のようなヘテロ原子で中断されていてもよい。また、脂肪族スペーサー基は、部分的に不飽和な基であってもよく、例えば、置換されているか、または置換されていない $C_2 \sim C_{10}$ アルケニレン基、または1箇所以上でヘテロ原子によって中断されている $C_2 \sim C_{10}$ アルケニレン基であってもよい。

【0018】

用語「アルキル」は、直鎖または分枝鎖のアルキル基を指す。アルキル基は、本明細書に定義されているように、場合により置換されていてもよい。用語「低級アルキル」は、炭素原子が1～8個、または1～6個、または1～3個の直鎖または分枝鎖のアルキル基を指す。

10

【0019】

用語「アリールアルキル」は、アルキル基を介して親分子部分に接続するアリール基を指す。

【0020】

用語「アルキルアリール」は、アリールを介して親分子部分に接続するアルキル基を指す。

【0021】

用語「芳香族」は、単独で、または別の基の一部として本明細書で使用される場合、場合により置換されたホモ環またはヘテロ環の芳香族基を示す。これらの芳香族基は、環部分に5～12個の原子を含む単環基または二環基であってもよい。用語「芳香族」は、以下に定義される「アリール」基および「ヘテロアリール」基を包含する。

20

【0022】

用語「アリール」は、単独で、または別の基の一部として本明細書で使用される場合、場合により置換されたホモ環の芳香族基を示し、好ましくは、環部分に5～12個の原子を含む単環基または二環基を示す（例えば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、置換フェニル、置換ビフェニルまたは置換ナフチル）。

【0023】

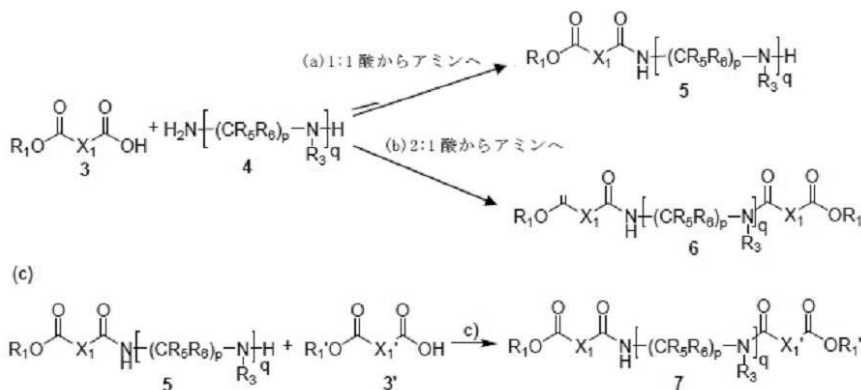
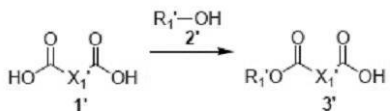
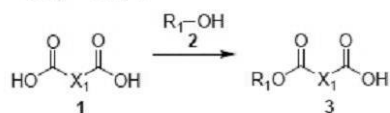
本実施形態の分子に関する実施形態は、当業者に既知の標準的な合成技術を用いて合成することができる。本実施形態の樹脂状化合物は、スキームI～VIに記載の一般的な合成手順を用いて合成することができる。

30

【0024】

【化 4】

スキーム I :



10

20

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、まず、脂肪族長鎖アルコール (R_1-OH) または ($\text{R}_1'-\text{OH}$) (2 または 2') と、ジカルボン酸 ($\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) または ($\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1'-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) (1 または 1') とを反応させ、エステル-酸中間体 (3 または 3') を得て、次いで、このエステル酸中間体 (3 または 3') と、ジアミン ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CR}_5\text{R}_6)_p-\text{N}(\text{R}_3)_q-\text{H}$) (4) を反応させることによって、スキーム I にしたがって調製することができる。ここで、 R_1 または R_1' は、独立して、炭素原子が約 10 ~ 約 80 個、約 20 ~ 約 60 個、約 30 ~ 50 個有するアルキル基であり、各 R_5 および各 R_6 は、独立して、水素、または低級アルキルのようなアルキルまたは水素であり、 p は、アルキレン繰り返し単位の数であらわし、1 ~ 5、または 2 ~ 3 であってもよく、 q は、アルキレンアミン繰り返し単位の数であらわし、1 ~ 10、1 ~ 8、または 1 ~ 4 であってもよく、各 R_3 は、独立して、水素、アルキル、アリーラルキルまたはアルキルアリーラルであり、一実施形態では、各 R_3 は、水素であってもよく、一実施形態では、末端窒素に接続した R_3 は水素ではなく、アルキル、例えば、メチルであってもよく、いくつかの実施形態では、 X_1 または X_1' は、独立して、直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、一実施形態では、 X_1 は、式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、いくつかの実施形態では、 X_1 または X_1' は、独立して、式 $(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_2}-\text{Ar}-(\text{CR}_7\text{R}_8)_{t_3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、 t_1 は、1 ~ 20、3 ~ 15、または 5 ~ 10 の整数であり、 t_2 および t_3 は、独立して、0 ~ 20、0 ~ 10、または 1 ~ 5 の整数であり、各 R_7 および各 R_8 は、独立して、水素、アルキル、またはアルコキシルであり、 Ar は、置換されているか、または置換されていない芳香族部分である (ベンジル、フェニル、ナフチル、ピフェニルなどを含む)。一実施形態では、各 R_7 および各 R_8 のうち、少なくとも 1 つが低級アルキルであるか、または、各 R_7 および各 R_8 は水素である。

30

40

【 0 0 2 6 】

本実施形態で有用な長鎖アルコール 2 または 2' は、飽和または不飽和の直鎖、または飽和または不飽和の分枝鎖に炭素原子を少なくとも 10 個有しており、テトラデカノール、ウンデカノール、ステアリルアルコール、2-デカノール、デカノール、2-ドデカノ

50

ール、トリデカノール、ヘキサデカノール、2 - ウンデカノール、2 - テトラデカノール、ヘプタデカノール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、セチルアルコール、ミリスチルアルコール、ラウリルアルコール、ヘキサデシルアルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、カプリルアルコール、ヘンエイコサン - 1 - オール、ドコサン - 1 - オール、トリコサン - 1 - オール、テトラコサン - 1 - オール、ペンタコサン - 1 - オール、ヘキサコサン - 1 - オール、ヘプタキソサン - 1 - オール、オクタコサン - 1 - オール、ノナコサン - 1 - オール、トリアコンタン - 1 - オール、ヘントリアコンタン - 1 - オール、ドトリアコンタン - 1 - オール、トリトリアコンタン - 1 - オール、テトラトリアコンタン - 1 - オール、ヘキサトリアコンタン - 1 - オール、ヘプタトリアコンタン - 1 - オール、オクタトリアコンタン - 1 - オール、ノナトリアコンタン - 1 - オール、テトラコンタン - 1 - オール、ヘンテトラコンタン - 1 - オール、ドテトラコンタン - 1 - オール、トリテトラコンタン - 1 - オール、テトラテトラコンタン - 1 - オール、ペンタテトラコンタン - 1 - オール、ヘキサテトラコンタン - 1 - オール、ヘプタテトラコンタン - 1 - オール、オクタテトラコンタン - 1 - オール、2 - ヘキシル - 1 - デカノール、2 - オクチル - 1 - ドデカノールが挙げられる。炭素原子を48個有するUNILIN 700アルコールを、本実施形態で用いてもよい。

【0027】

エステル - 酸中間体を調製する際に、任意の適切なジカルボン酸を用いてもよく、例えば、シュウ酸（エタン二酸）、マロン酸（プロパン二酸）、コハク酸（ブタン二酸）、グルタル酸（ペンタン二酸）、アジピン酸（ヘキサン二酸）、ピメリン酸（ヘプタン二酸、スベリン酸（オクタン二酸）、アゼライン酸（ノナン二酸）、セバシン酸（デカン二酸）、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、プラシル酸（トリデカン二酸）、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、タブス酸（デキサデカン二酸）、オクタデカン二酸が挙げられる。少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合を有するジカルボン酸の非限定的な例としては、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸が挙げられる。エステル - 酸中間体を調製するのに適切な芳香族二酸の非限定的な例としては、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、例えば、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、チアントレン二酸、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

【0028】

いくつかの実施形態では、エステル - 酸中間体3は、1モル当量より多い脂肪族長鎖アルコール2と、1当量のジカルボン酸1とを反応させることによって調製される。いくつかの実施形態では、エステル - 酸中間体2は、少なくとも1～約5モル当量の脂肪族長鎖アルコール2と、1当量のジカルボン酸1とを反応させることによって調製される。

【0029】

いくつかの実施形態では、ジアミン4は、アルキレン単位を約10個まで、または1～6個、2～4個、または2～4個含むポリアルキレンポリアミンであってもよい。ポリエチレンポリアミンは、エチレン単位を2～約10個含む一連のエチレンジアミンである。ポリエチレンポリアミンの例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、ペンタエチレンヘキサミン、エチレンイミンE - 100などが挙げられる。ポリプロピレンポリアミンは、プロピレン単位を2～10個含む一連のプロピレンジアミンである。他の実施形態では、ジアミン4は、アルキル化ジアミンであってもよく、例えば、1, 6 - ヘキシルジアミン、1, 8 - オクチルジアミン、1, 10 - デシルジアミン、1, 12 - ドデシルジアミン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) - メタン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、cis - 1, 5 - ジアミノシクロオクタンであってもよい。さらに他の実施形態では、ジアミン4は、芳香族ジアミンであってもよく、例えば、1, 2 - ジアミノベンゼン、1, 3 - ジアミノベンゼン、1, 4 - ジアミノベンゼン、ナフタレン - 1, 4 - ジアミン、ナフタレン - 1, 5 - ジアミン、ナフタレン - 1, 8 - ジアミン、ナフタレン - 2, 3 - ジアミン、p - キシリレンジアミン、[1, 1' - ビフェニル] -

10

20

30

40

50

4, 4' - ジアミン、ビス - (4 - アミノフェニル) - メタンであってもよく、ジアミン 4 は、他の実施形態では、ポリエーテルジアミン、例えば、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン、3M Company 製の Dynamar (商標) ポリエーテルジアミン HC 1101、Huntsman Corporation 製の末端がジアミンのポリプロピレングリコールである JEFFAMINE D Series であってもよい。

【 0030 】

いくつかの実施形態では、脂肪族長鎖アルコールと、ジカルボン酸との上述の反応は、沸点が約 80 ~ 約 200 、または約 100 ~ 約 130 の高沸点溶媒中で行われる。この反応に適した高沸点溶媒の非限定的な例は、水、トルエン、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N - メチル - ピロリドン (NMP)、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA または DMAc)、およびこれらの混合物である。適切な脂肪族共溶媒は、示している物質の溶解を助けるように選択されてもよい。例えば、高沸点溶媒と組み合わせて使用するのに適した共溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、アセトニトリル、またはこれらの混合物が挙げられる。

【 0031 】

いくつかの実施形態では、脂肪族長鎖アルコールとジカルボン酸との反応は、触媒存在下で行われる。上述の反応に適した触媒の非限定的な例は、FASCAT 4100、FASCAT 4350、FASCAT 9100 である。

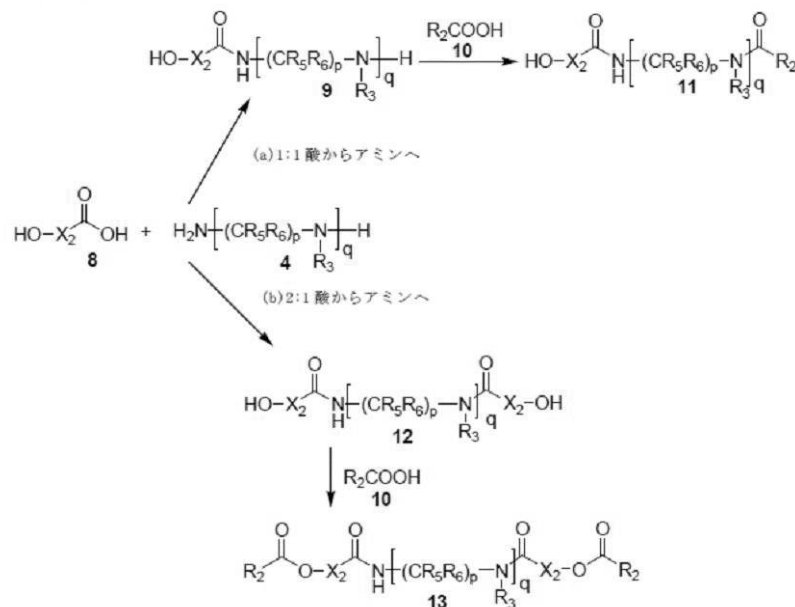
【 0032 】

次いで、エステル酸中間体 3 をジアミン 4 と反応させ、樹脂状化合物 5 および 6 を得る。片方の末端に長鎖脂肪族の尾部を有する樹脂状化合物 5 は、1 モル当量のエステル酸中間体 3 と、2 モル当量のジアミン 4 とを反応させることによって調製することができる (スキーム I (a))。両端に同じ長鎖脂肪族の尾部を有する樹脂状化合物 6 は、1 モル当量のエステル酸中間体 3 と、2 モル当量のジアミン 4 とを反応させることによって調製することができる (スキーム I (b))。異なる長鎖脂肪族の尾部をそれぞれの端に有する樹脂状化合物 7 は、1 モル当量の樹脂状化合物 6 と、1 モル当量の異なるエステル - 酸中間体 3' とを反応させることによって調製することができる (スキーム I (c))。

【 0033 】

【 化 5 】

スキーム I I



10

20

30

40

50

【0034】

いくつかの実施形態では、樹脂状化合物は、まず、酸 - アルコール ($\text{HOX}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$) 8 と、ジアミン ($\text{H}_2\text{N} - [(\text{CR}_5\text{R}_6)_p - \text{NR}_3]_q - \text{H}$) 4 とを反応させ、アミド - アルコール中間体 9 または 12 を得ることによってスキーム II にしたがって調製することができる。ここで、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 p 、 q は、上に定義されるとおりであり、いくつかの実施形態では、 X_2 は、式 $(\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u1}$ を有する直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、いくつかの実施形態では、 X_2 は、式 $(\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u2} - \text{Ar} - (\text{CR}_9\text{R}_{10})_{u3}$ を有する直鎖または分枝鎖の芳香族アルキレン基であり、 $u1$ は、1 ~ 30、5 ~ 20、または 8 ~ 16 の整数であり、 $u2$ および $u3$ は、独立して、0 ~ 30、0 ~ 10、または 1 ~ 5 の整数であり、各 R_9 および各 R_{10} は、独立して、水素、アルキル、またはアルコキシルであってもよく、 Ar は、置換されているか、または置換されていない芳香族部分である (ベンジル、フェニル、ナフチル、ピフェニルなどを含む)。一実施形態では、各 R_9 および各 R_{10} のうち、少なくとも 1 つが低級アルキルである。任意の適切な酸 - アルコール 8 を、アミド - アルコール中間体 9 または 12 を調製するのに使用してもよい。特に、本実施形態で使用するのに適した酸 - アルコール 8 としては、 α - ヒドロキシ酸が挙げられる。 α - ヒドロキシ酸は、炭素原子 n 個の長さを有し、1 位にカルボキシル基と、 n 位にヒドロキシル基とを有する、天然に存在する直鎖脂肪族有機酸の一種である。酸 - アルコール 8 の非限定的な例としては、2 - ヒドロキシ酢酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、4 - ヒドロキシブタン酸、5 - ヒドロキシペンタン酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、7 - ヒドロキシヘプタン酸、8 - ヒドロキシオクタン酸、9 - ヒドロキシノナン酸、10 - ヒドロキシデカン酸、11 - ヒドロキシウンデカン酸、12 - ヒドロキシドデカン酸、13 - ヒドロキシトリデカン酸、14 - ヒドロキシテトラデカン酸、15 - ヒドロキシペンタデカン酸、16 - ヒドロキシヘキサデカン酸、17 - ヒドロキシヘプタデカン酸、18 - ヒドロキシオクタデカン酸が挙げられる。芳香族ヒドロキシルカルボン酸の非限定的な適切な例としては、2 - ヒドロキシ安息香酸、3 - ヒドロキシ安息香酸、4 - ヒドロキシ安息香酸、2 - ヒドロキシ - 5 - メチル安息香酸、(3 - ヒドロキシフェニル) 酢酸、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸、4' - ヒドロキシビフェニル - 4 - カルボン酸が挙げられる。

【0035】

アルコール末端基と、アミノ末端基とをそれぞれの端に有するアミド - アルコール中間体 9 は、1 モル当量の酸 - アルコール 8 と、1 モル当量のジアミン 4 とを反応させることによって調製することができる (スキーム II (a))。両端にアルコール末端基を有するアミド - アルコール中間体 12 は、2 モル当量の酸 - アルコール 8 と、1 モル当量のジアミン 4 とを反応させることによって調製することができる (スキーム II (b))。

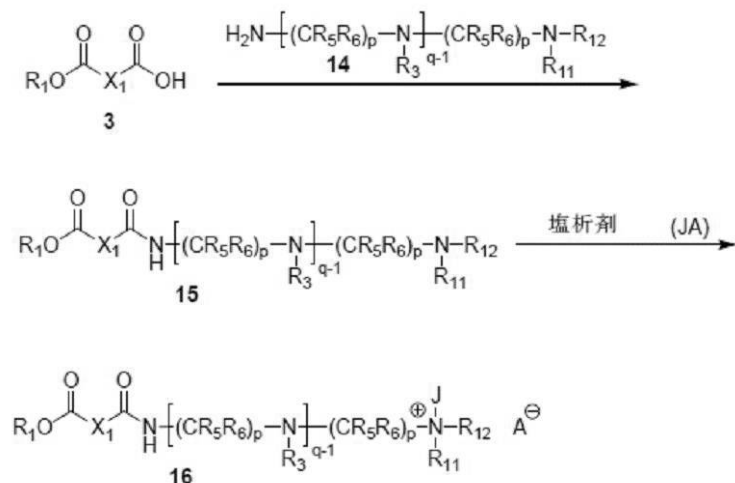
【0036】

樹脂状化合物 11 および 13 は、アミド - アルコール中間体 9 または 12 と、長鎖モノカルボン酸 (R_2COOH) 10 とを反応させることによって調製することができ、ここで、 R_2 は、炭素原子が約 2 ~ 約 40 個、約 4 ~ 約 20 個、約 6 ~ 10 個のアルキル基である。樹脂状化合物 11 は、1 モル当量のアミド - アルコール中間体 9 と、1 モル当量の長鎖モノカルボン酸 (R_2COOH) 10 とを反応させることによって調製することができる。樹脂状化合物 13 は、1 モル当量のアミド - アルコール中間体 12 と、1 モル当量の長鎖モノカルボン酸 (R_2COOH) 10 とを反応させることによって調製することができる。

【0037】

【化 6】

スキーム I I I :



10

【 0 0 3 8 】

樹脂状化合物の塩 16 は、まず、エステル - 酸中間体 3 と、官能化ジアミン（ $\text{H}_2\text{N} - [(\text{CR}_5\text{R}_6)_p - \text{NR}_3]_{q-1} - (\text{CR}_5\text{R}_6)_p - \text{NR}_{11}\text{R}_{12}$ ）14 とを反応させて樹脂状化合物 15 を得て、次いで、樹脂状化合物 15 を塩析剤（JA）で処理することによって調製することができ、ここで、 R_1 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 p 、 q は、上に定義されるとおりであり、 R_{11} および R_{12} は、独立して、アルキル、アリアルアルキルまたはアルキルアリアルであり、一実施形態では、 R_{11} も R_{12} も、低級アルキル、例えば、メチルである。この反応に適した塩析剤の非限定的な例としては、ジメチルサルフェートが挙げられる。A⁻ は、アニオンであり、適切なアニオンの例としては、限定されないが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 HSO_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 NO_3^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 H_2PO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SSO_3^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- などが挙げられる。J は、アルキル、アリアルアルキルまたはアルキルアリアルである。いくつかの実施形態では、J は、低級アルキル、例えば、メチル基またはエチル基である。

20

【 0 0 3 9 】

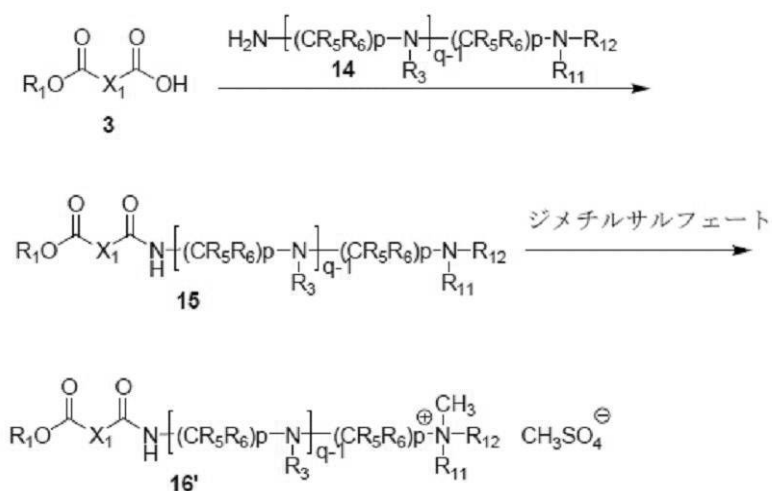
ジアミン 14 は、ジアミン 4 と似ているが、ただし、ジアミン 14 は、分子の片方の端に末端三級アミンを含んでいる。ジアミン 14 は、アルキレン単位を約 10 個まで含んでいるか、または 1 ~ 6 個、2 ~ 4 個、または 2 ~ 4 個含むポリアルキレンポリアミンであってもよい。ポリエチレンポリアミンは、エチレン単位を 2 ~ 約 10 個含む一連のエチレンジアミンである。ポリプロピレンポリアミンの例としては、N - メチル - 1, 3 - プロパンジアミンなどが挙げられる。ポリプロピレンポリアミンの特定の例としては、Huntzman 製の Ethylenimine E - 100、Aldrich 製の Mw = 25, 000 および Mw = 800 のポリエチレンイミンが挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

【化 7】

スキーム I V :



10

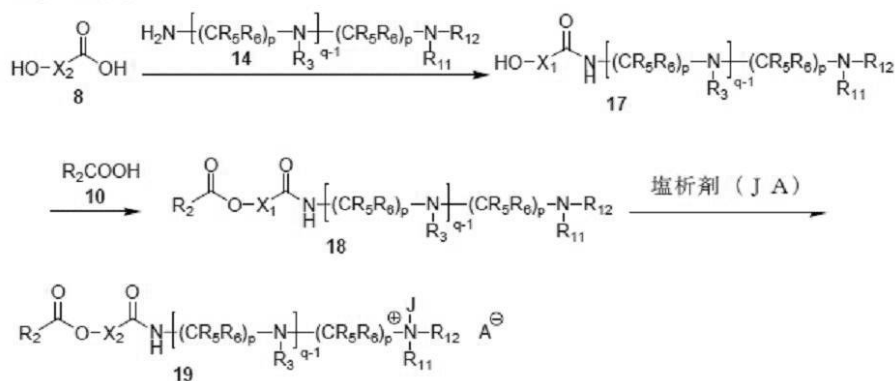
【 0 0 4 1】

一実施形態では、樹脂状化合物 15 をジメチルサルフェートで処理し、樹脂状化合物 16' を得ることができる。R₁、R₃、R₅、R₆、R₁₁、R₁₂、p、q は、上に定義されるとおりである。

【 0 0 4 2】

【化 8】

スキーム V :



30

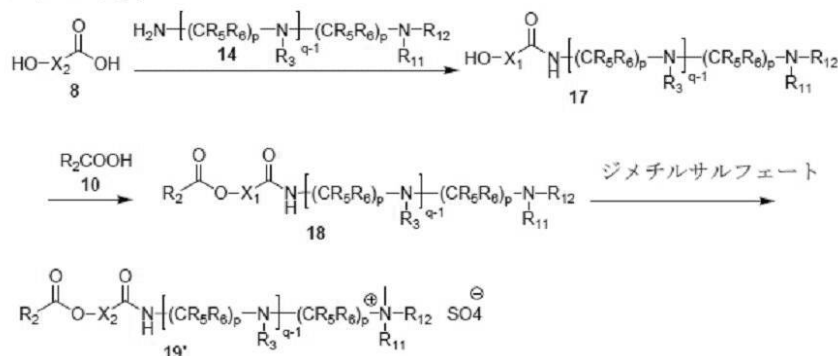
【 0 0 4 3】

樹脂状化合物の塩 19 は、まず、酸 - アルコール中間体 8 と、官能化ジアミン (H₂N - [(CR₅R₆)_p - NR₁₁]_{q-1} - R₁₂) 14 とを反応させてアミド - アルコール中間体 17 を得て、次いで、アミド - アルコール中間体 17 と、長鎖モノカルボン酸 10 とを反応させて樹脂状化合物 18 を得て、最後に、樹脂状化合物 18 と塩析剤とを反応させることによって調製することができる。R₁、R₃、R₅、R₆、R₁₁、R₁₂、p、q、A⁻、J は、上に定義されるとおりである。

【 0 0 4 4】

40

スキームVI:



10

一実施形態では、樹脂状化合物 18 を、ジメチルサルフェートで処理し、樹脂状化合物 19' を得ることができる。R₁、R₃、R₅、R₆、R₁₁、R₁₂、p、q は、上に定義されるとおりである。

(一般的な方法)

化合物サンプルの赤外線（IR）スペクトル測定は、FTIR Microscope 20の透過モードで、ダイヤモンドセルを用いて行った。

- Spectro-Tech Micro Sample Plan with Diamond Window, P.N. 0042-444

- NicPlan IR Microscope、MCT/A検出器、100スキャン
@ 4 cm⁻¹ Reflectachromat (商標) 対物15倍を取り付けた
もの。

示差走査熱量測定 (DSC) 技術によるデータを、各サンプルを - 20 から 200
まで加熱および冷却の速度 10 / 分で加熱し、冷却して、T A Instrument
s から入手可能な Q - 1000 装置から得た。結晶化の熱データを第 1 の冷却加熱サイク
ルから得て、溶融データを、第 2 の加熱サイクルから得た。

(实施例 1)

スキーム I にしたがって化合物を調製する一般的な方法

エステル化（エステル - 酸中間体の調製） - 1 L 樹脂製ケトルに機械攪拌と、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean - Starkトラップと、還流コンデンサとを取り付け、わずかに過剰量のBaker Petrolite製のUNILIN 700樹脂と、トルエン溶媒と、触媒と、対応する量のセバシン酸とを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100℃まで上げ、UNILIN 700樹脂を溶融させた。反応混合物が均一になった（UNILIN 700が完全に溶融した）ら、攪拌しつつ、温度を120℃まで徐々に上げ、滴定結果によって、反応を26 ~ 30時間進めた。Dean - Starkトラップに水を集めた。酸価が一定値になったら、温度を140℃まで上げ、トルエンを留去した。蒸留終了時に、反応を停止させ、ケトルを空にした。

アミド結合の生成 - この実施例の工程 1 に記載したのと同じ設定を用い、ケトルに、エステル - 酸中間体（または前駆体）と、対応する量のジアミンを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を 100 まで上げ、化合物の混合物を溶融させた。反応混合物が均一になったら、撹拌しつつ、温度を 180 まで徐々に上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を 5 時間進めた。Dean-Stark トラップに水を集めた。ケトル

50

を冷却し、生成物をアルミニウムトレイに取り出した。

【0050】

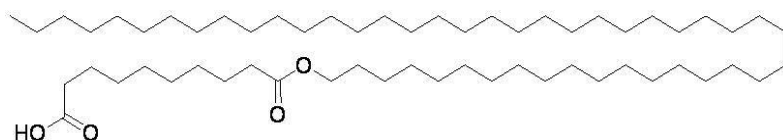
(実施例2)

化合物番号1、オクタテトラコンチル 9 - (2 - (2 - (2 - アミノエチルアミノ)エチルアミノ)エチルアミノ)エチルカルバモイル)ノナノエートの調製(試薬: UNILIN 700:セバシン酸:TEPA(1:1:1)を用いる)

【0051】

工程1(エステル化-エステル-酸中間体9-(オクタテトラコンチルオキシ)カルボニル)ノナン酸):

【化10】



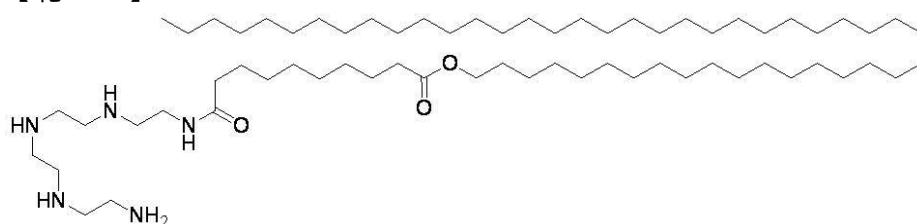
【0052】

1 L樹脂製ケトルに機械攪拌と、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean-Starkトラップと、還流コンデンサとを取り付け、375.6 gのBaker Petrolite製のUNILIN 700樹脂と、100 gのセバシン酸(Aldrich)と、0.1 gのFASCAT 4100とを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100 まで上げ、成分を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を180 まで上げ、反応を26時間進めた。Dean-Starkトラップに水(3 mL)を集めた。反応を停止させ、100 まで冷却し、ベージュ色の樹脂状生成物(210 g、50%)をアルミニウムトレイに取り出した。この中間体化合物について決定した酸価は、65.02であった。

【0053】

工程2(アミド結合生成-化合物番号1、オクタテトラコンチル 9 - (2 - (2 - (2 - (2 - アミノエチルアミノ)エチルアミノ)エチルアミノ)エチルカルバモイル)ノナノエート、MW = 1046):

【化11】



【0054】

この実施例の工程1に記載したのと同じ設定を用い、ケトルに、103.54 gのエステル-酸中間体および22.68 gのTEPAを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100 まで上げ、化合物の混合物を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を180 まで徐々に上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を5時間進めた。Dean-Starkトラップに水(2 mL)を集めた。ケトルを冷却し、生成物とエラストマー(底部に沈降)の混合物を含むケトル内容物を容器に取り出した。生成物(上部)をデカンテーションした後、3成分樹脂66 g(54%)を得た。

【0055】

(実施例3)

化合物番号2、オクタテトラコンチル 9 - (3 - (メチルアミノ)プロピルカルバモイル)ノナノエート(試薬: UNILIN 700:セバシン酸:N-メチル-1,3-プロパンジアミン(1:1:1)を用いる)

【0056】

工程1(エステル化-エステル-酸中間体9-(オクタテトラコンチルオキシ)カ

10

20

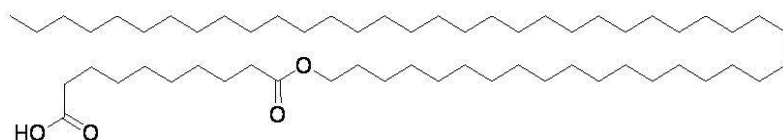
30

40

50

ルボニル)ノナン酸) :

【化12】



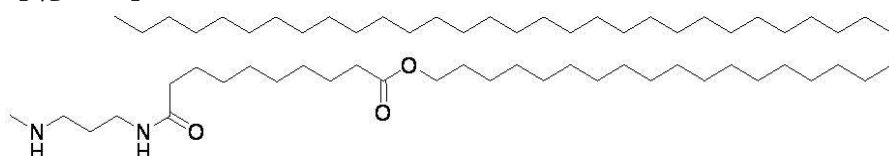
【0057】

エステル - 酸を実施例2の工程1に記載した手順にしたがって調製した。

【0058】

工程2(アミド結合生成 - 化合物番号2、オクタテトラコンチル 9 - (3 - (メチル 10
アミノ)プロピルカルバモイル)ノナノエート、MW = 945) :

【化13】



エステル化と同じ設定を用い、ケトルに、103.54 gのエステル - 酸中間体と、10.58 gのN - メチル - 1,3 - プロパンジアミンとを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100℃まで上げ、成分を溶融させた。反応混合物が均一になったら、20
攪拌しつつ、温度を180℃まで上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を5時間進めた。Dean - Starkトラップに水(2 mL)を集めた。ケトルを冷却し、生成物とエラストマー(底部に沈降)の混合物を含むケトル内容物を容器に取り出した。生成物(上部)をデカンテーションした後、3成分樹脂80 g(71%)を得た。

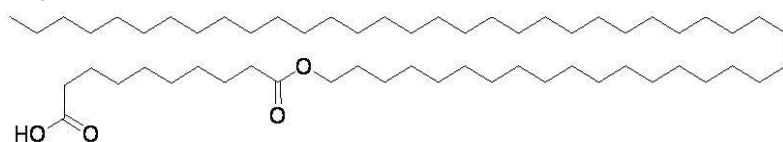
【0059】

(実施例4)

化合物番号3、オクタテトラコンチル 9 - (2 - アミノエチルカルバモイル)ノナノエートの調製の調製(試薬: UNILIN 700; セバシン酸: Ethylenimine E - 100(1:1:1)を用いる)

工程1(エステル化 - エステル - 酸中間体9 - ((オクタテトラコンチルオキシ)カルボニル)ノナン酸) : 30

【化14】



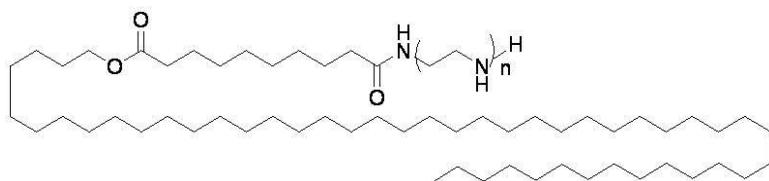
【0060】

1 L樹脂製ケトルに機械攪拌と、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean - Starkトラップと、還流コンデンサとを取り付け、Baker Petrolite製のUNILIN 700樹脂(353.3 g)と、セバシン酸(94 g)と、トルエン(500 mL)と、FASCAT 4100(1.1 g)とを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100℃まで上げ、成分を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を120℃まで上げ、反応を26時間進めた。Dean - Starkトラップに水(3 mL)を集めた。ケトル内の温度を130℃まで上げ、トルエンを蒸留した。蒸留終了時に、反応を停止させ、100℃まで冷却し、ベージュ色の樹脂状生成物(310 g、76%)をアルミニウムトレイに取り出した。この中間体化合物について決定した酸価は、65.02であった。

【0061】

工程2(アミド結合生成 - 化合物番号3) :

【化 15】



【0062】

この実施例の工程 1 に記載したのと同じ設定を用い、ケトルに、118.54 g の上述の前駆体と、Ethylenimine E-100 (31.8 g) とを入れた。アルゴン
10
を流しつつ、ケトル内の温度を 100 まで上げ、成分を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を 180 まで上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を 5 時間進めた。Dean-Stark トラップに水 (1.5 mL) を集めた。ケトルを冷却し、生成物とエラストマー (底部に沈降) の混合物を含むケトル内容物を容器に取り出した。成物 (上部) をデカンテーションした後、3 成分樹脂 70 g (47%) を得た。

【0063】

(実施例 5)

スキーム I I I または I V にしたがって化合物を調製するための一般的な方法

化合物番号 4 の調製 (試薬 UNILIN 700 : セバシン酸 : N, N - ジメチル - 1
20
, 3 - プロパンジアミン (1 : 1 : 1) を用いる)

1000 mL の樹脂製ケトルに、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean-Stark トラップと、還流コンデンサとを取り付け、8.89 g の N, N ジメチルプロパンジアミンと、95.7 g の Unilin 700 セバシン酸エステルとを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を 100 まで上げ、化合物の混合物を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を 180 まで上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を 5 時間進めた。Dean-Stark トラップに水を集めた。滴定によって反応が終了したと判断されたら、温度を 120 まで下げ、滴下漏斗によってジメチルサルフェート 5 mL を反応混合物に加えた。加え終わったら、反応をこの温度で 1 時間進めた。最後に、混合物の温度を 180 まで上げ、生成物
30
を樹脂製ケトルから熱いままで取り出す。生成物をベージュ色固体として得た (98 g)。

【0064】

(実施例 6)

スキーム I I にしたがって化合物を調製する一般的な方法

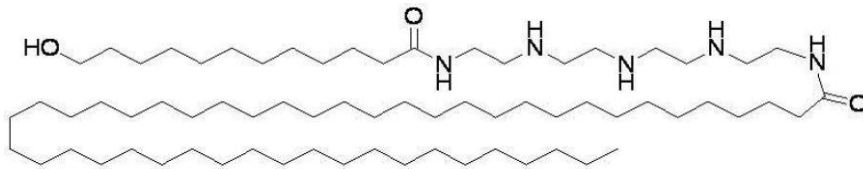
150 mL の樹脂製ケトルに機械攪拌と、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean-Stark トラップと、還流コンデンサとを取り付け、上述のジアミンと、酸アルコール誘導体とを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を 100 まで上げ、化合物の混合物を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を 180 まで上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を 5 時間進め
40
た。Dean-Stark トラップに水を集めた。滴定によって反応が終了したと判断されたら、第 2 の酸について同じ手順を繰り返す。滴定によって反応が終了したことが示されたら、反応を停止させ、生成物をアルミニウムトレイに取り出す。

【0065】

(参照例 7)

化合物番号 5 の調製 (試薬 : 12 - ヒドロキシドデカン酸 : TEPA : Uniciid 700 (1 : 1 : 1) を用いる)

【化 16】



【0066】

150 mL の樹脂製ケトルに機械攪拌と、加熱マントルと、温度コントローラーと、アルゴン注入口と、Dean-Starkトラップと、還流コンデンサとを取り付け、TEPA (12.29 g) と、12-ヒドロキシドデカン酸 (14.9 g) とを入れた。アルゴンを流しつつ、ケトル内の温度を100℃まで上げ、化合物の混合物を溶融させた。反応混合物が均一になったら、攪拌しつつ、温度を180℃まで上げ、滴定結果によって示されるとおりに、反応を5時間進めた。Dean-Starkトラップに水 (0.7 mL) を集めた。この中間体の酸価は2.47であり、反応が終了していると判断され、反応を停止させた。Unicid 700 (43 g) について同じ手順を繰り返す。最終生成物を滴定することによって示された酸価は5.29であり、反応が終了していると判断され、反応を停止させた。生成物 (60.49 g、81%) をアルミニウムトレイに取り出した。化合物番号5のMWは、1088である。

【0067】

【表 1】

表1. スキームIに従って調製した樹脂状化合物の例

番号	スキームIにしたがって使用した試薬			樹脂状化合物の構造
	アルコール	ジカルボン酸	ジアミン	
1	UNILIN 700	セバシン酸	テトラエチレンペンタアミン (TEPA)	
2	UNILIN 700	セバシン酸	N-メチル-1,3-プロパンジアミン	
3	UNILIN 700	セバシン酸	Ethyleneimine E-100	

n = 1 ~ 30

【0068】

【表 2】

表2. スキームIIIまたはIVにしたがって調製した顔料樹脂状化合物の例

番号	スキームIIIまたはIVにしたがって使用した試薬			樹脂状化合物の構造
	アルコール	ジカルボン酸	ジアミン	
4	UNILIN 700	セバシン酸	N, N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン	

【0069】

【表 3】

表 3. スキーム I I にしたがって調製した樹脂状化合物の例

番号	スキーム I I にしたがって使用した試薬			樹脂状化合物の構造
	酸アルコール誘導体	酸	ジアミン	
5	12-ヒドロキシドデカノ酸	Unicid 700	テトラエチレンペンタミン(TEPA)	

【0070】

樹脂状化合物を示差走査熱量測定(DSC)、赤外線分光法(IR)、滴定によって特性決定し、酸価およびアミン価を決定した。上述の酸価およびアミン価、または生成した生成物の酸価およびアミン価を決定することによって、種々の反応の進行を評価することが簡便であった。酸価を決定するために、既知の量の生成物を、n-ブタノール、トルエン、イソプロピルアルコールの加熱した溶液と混合し、数滴のフェノール指示薬溶液を加え、次いで、規定度が既知のメタノール性水酸化カリウム溶液で滴定した。終点まで滴定を進め、酸価は、サンプル1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数であると定義される。酸価 = $(A \times N \times 56.1) / W$ 。式中、Aは、滴定で消費された滴定剤の容積(mL)であり、Nは、水酸化カリウム溶液の規定度であり、Wは、滴定されるサンプルの重量である。アミン価を決定するために、既知の量の生成物を、n-ブタノール、トルエン、イソプロピルアルコールの加熱した溶液と混合し、数滴のフェノール指示薬溶液を加え、次いで、規定度が既知のメタノール性塩酸溶液で滴定した。終点まで滴定を進め、アミン価は、サンプル1gを中和するのに必要な塩酸のmg数であると定義される。アミン価 = $(A \times N \times 36.5) / W$ 。式中、Aは、滴定で消費された滴定剤の容積(mL)であり、Nは、塩酸溶液の規定度であり、Wは、滴定されるサンプルの重量である。

【0071】

反応物のサンプルを、1時間に1回抜き取り、サンプルの酸価およびアミン価を測定することによって、反応終了を評価した。エステル生成の場合、酸価は、120で数時間加熱した後でも一定値のままであり、反応は終了したと判断された。アミド結合生成の場合、酸価およびアミン価は、180で5時間加熱した後、一定値のままであった。最終生成物のDSCおよび滴定の特性決定結果を表2に記載している。

【0072】

【表 4】

表 4. 調製した樹脂状化合物の特性決定

番号	滴定		結晶化開始(℃)	結晶化ピーク(℃)	熔融ピーク(℃)	熔融終点(℃)
	酸価 (mg KOH/g)	アミン価 (mg HCl/g)				
1	決定せず	57.6	99.42	97.21	93.34、104.59	110.03
2	16.54	27.56	99.4	97	95.10、103.36、107.07	109.5
3	1.04	50.34	99.98	97.28	95.3、104.1	108.9
4	6.15	5.44	96.75	95.47	103.23、107.78	112.21
5	5.29	82.18	99.69	95.39	104.37	106.22

【0073】

調製したサンプルのIRスペクトルを図2～図4に示している。

【0074】

図2は、実施例2の化合物番号1のIRスペクトルを示す。領域10は、二級アミドのN-H伸縮バンド($3370 \sim 3270 \text{ cm}^{-1}$)、二級アミン、一級アミンの NH_2 伸

縮バンド ($3450 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$) を示す。ピーク 11 は、脂肪族の非対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク 12 は、脂肪族の対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク 13 は、飽和脂肪族エステル $\text{C}=\text{O}$ 伸縮を示す。ピーク 14 は、二級アミドの n 個の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮を示す (アミド I バンド)。ピーク 15 は、一級アミンに由来する $\text{N}-\text{H}$ 変形バンドを示す ($1650 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)。ピーク 16 は、トランス型の $-\text{CO}-\text{NH}-$ の $\text{N}-\text{H}$ 屈曲および $\text{C}-\text{N}$ 伸縮を組み合わせた二級アミドを示す (アミド II バンド)。また、ピーク 16 は、二級アミンの $\text{N}-\text{H}$ 変形も示す。ピーク 17 は、脂肪族鎖の CH_2 ハサミ型を示す。領域 18 は、脂肪族エステル $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮、二級脂肪族アミンの $\text{C}-\text{N}$ 伸縮 (2つのバンドは、 $1190 \sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ と、 $1145 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$)、一級アミンの $\text{C}-\text{N}$ 伸縮 ($1090 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$) を示す。ピーク 19 は、 CH_2 ロッキングを示す。

10

【0075】

図3は、実施例2の化合物番号1のエステル酸中間体9-((オクタテトラコンチルオキシ)カルボニル)ノナン酸のIRスペクトルを示す。領域20は、カルボン酸のブロードな OH 伸縮を示す ($3300 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$)。ピーク21は、脂肪族の非対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク22は、脂肪族の対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク23は、飽和脂肪族エステル $\text{C}=\text{O}$ 伸縮を示す。ピーク24は、カルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮を示す。ピーク25は、脂肪族鎖の CH_2 ハサミ型を示す。ピーク26は、おそらく、カルボン酸の $\text{C}-\text{O}$ 伸縮と $\text{O}-\text{H}$ 変形の組み合わせを示す (弱い $1440 \sim 1395 \text{ cm}^{-1}$) か、または、カルボン酸の $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 変形 ($1410 \sim 1405 \text{ cm}^{-1}$) を示す。ピーク27は、 CH_3 対称変形を示す。領域28は、脂肪族エステル $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮を示す。領域29は、カルボン酸の $\text{OH} \cdots \text{O}$ の変形面の外側にあるため、ブロードな非対称バンド (または H 結合変形) を示す。

20

【0076】

化合物番号1、オクタテトラコンチル 9-(2-(2-(2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ)エチルアミノ)エチルカルバモイル)ノナノエートのIRスペクトル (図2)、およびそのエステル-酸中間体である9-((オクタテトラコンチルオキシ)カルボニル)ノナン酸のIRスペクトル (図3) から、化合物番号1が生成していることがわかる。エステル-酸中間体のIRスペクトルから、カルボン酸に由来するカルボニルに対応する 1707 cm^{-1} のピークと、エステル基に由来するカルボニルに対応する 1737 cm^{-1} のピークとが存在することが示され、一方、化合物番号1のIRスペクトルから、カルボン酸カルボニルに対応するピークが、アミドカルボニルに対応する 1656 cm^{-1} のピークに置き換わっていることが示される。

30

【0077】

図4は、参照例7の化合物番号5のIRスペクトルを示す。領域40は、二級アミドの $\text{N}-\text{H}$ 伸縮バンド ($3370 \sim 3270 \text{ cm}^{-1}$)、二級アミン、一級アミンの NH_2 伸縮バンド ($3450 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$) を示す。ピーク41は、脂肪族の非対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク42は、脂肪族の対称 CH_2 伸縮を示す。ピーク43は、二級アミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮を示す (アミド I バンド)。ピーク44は、トランス型の $-\text{CO}-\text{NH}-$ の $\text{N}-\text{H}$ 屈曲および $\text{C}-\text{N}$ 伸縮を組み合わせた二級アミドを示す (アミド II バンド)。また、ピーク44は、二級アミンの $\text{N}-\text{H}$ 変形も示す。ピーク45は、脂肪族鎖の CH_2 ハサミ型を示す。領域46は、二級アミンの CN 伸縮を示す。ピーク47は、 CH_2 ロッキングを示す。

40

【0078】

化合物番号5のIRスペクトル (図4) から、二級アミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮 (アミド I) バンドに対応する 1656 cm^{-1} のピークと、 2914 cm^{-1} (非対称) および 2849 cm^{-1} (対称) 付近のアルカンの CH_2 伸縮バンドとが存在することが示された。

【図 1】

1/4

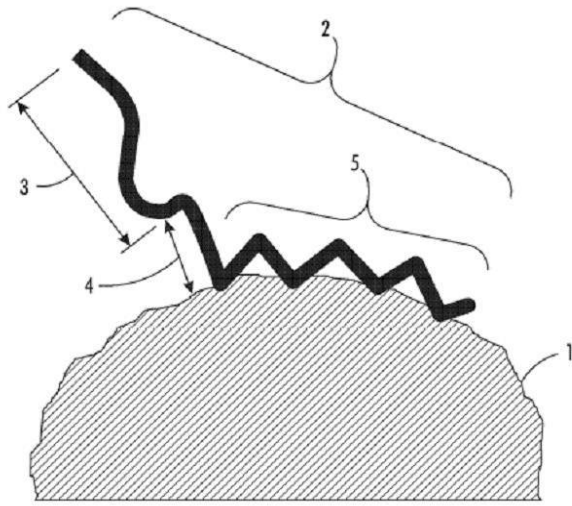
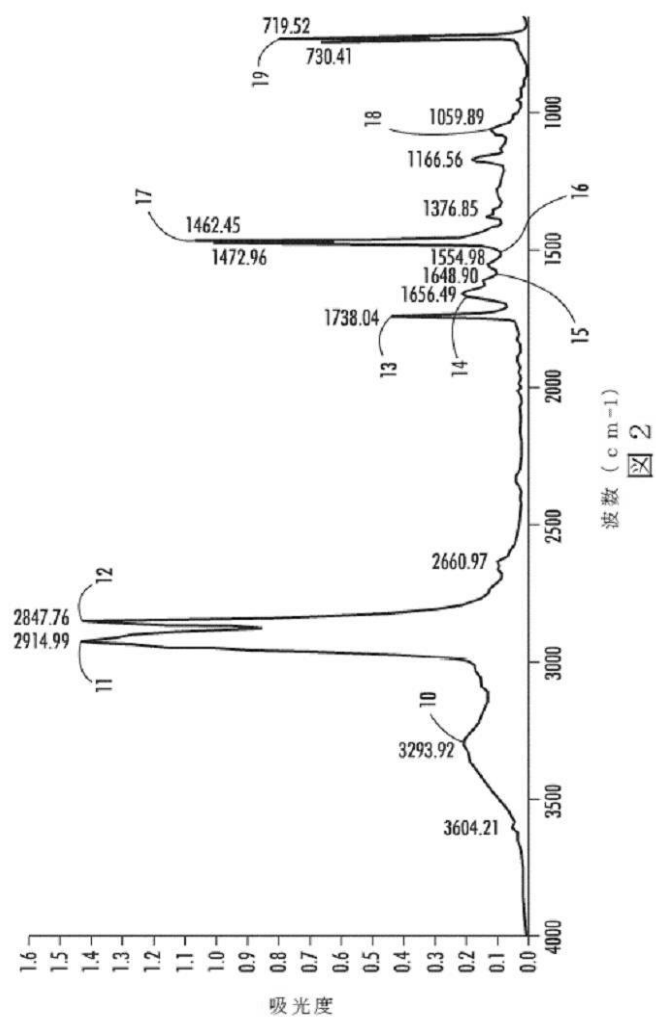


図 1

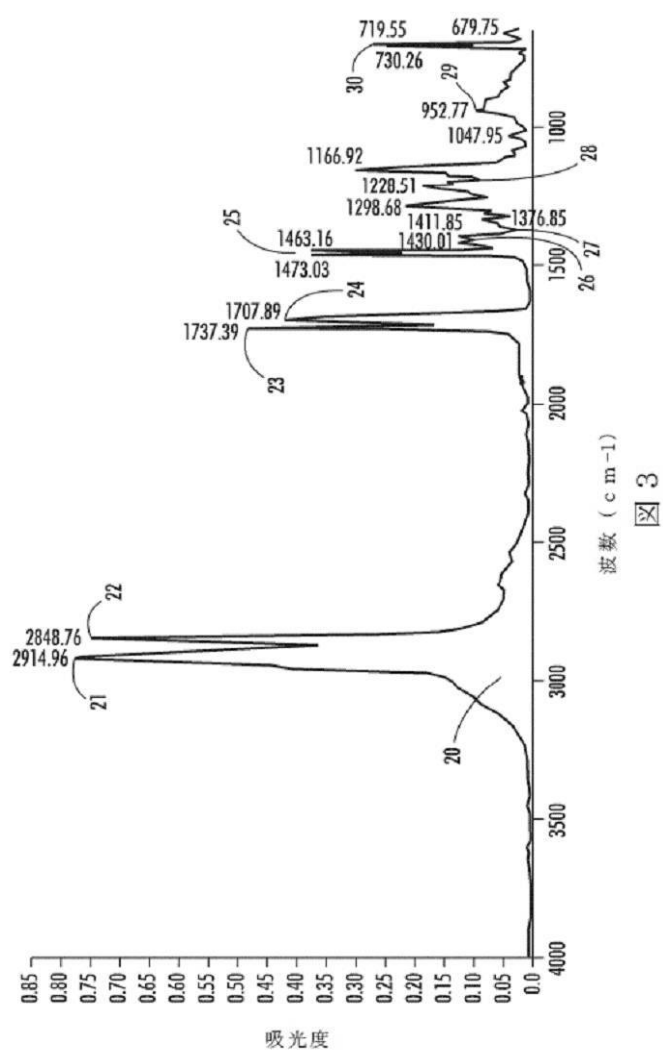
【図 2】

2/4



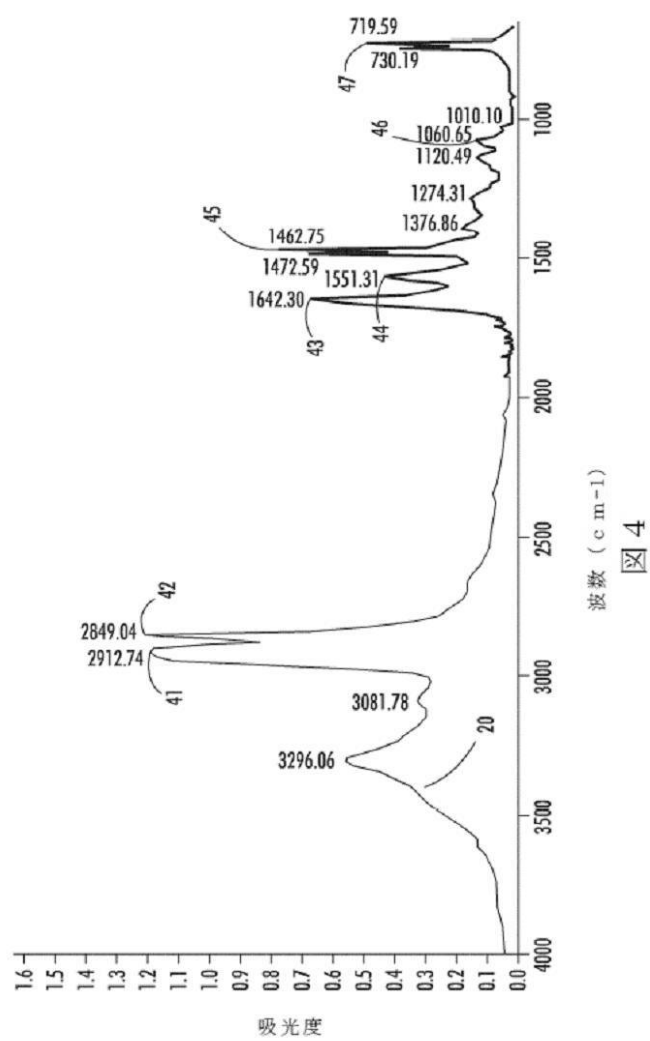
【図 3】

3/4



【 図 4 】

4/4



フロントページの続き

(72)発明者 マリア・ピラウ

カナダ国 オンタリオ州 エル5ビー 4エヌ4 ミシソーガ バーナムソープ・ロード・ウエスト 220 アpartment 912

(72)発明者 シー・ジェフリー・アレン

カナダ国 オンタリオ州 エル0アール 2エイチ5 ウォーターダウン ヒースフィールド・クレセント 8

審査官 天野 皓己

(56)参考文献 特表2000-505446(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0004123(US,A1)

特開2007-231274(JP,A)

米国特許第02991290(US,A)

国際公開第1999/056722(WO,A1)

欧州特許第00327379(EP,B1)

特開昭54-014381(JP,A)

特開平08-034930(JP,A)

JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, 2002年, V5, P45-53

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 235/74

C09D 11/00

CAplus/REGISTRY(STN)