

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7188885号
(P7188885)

(45)発行日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(24)登録日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(51)国際特許分類

C 08 G 69/26 (2006.01)	F I	C 08 G 69/26
C 08 G 18/00 (2006.01)		C 08 G 18/00
C 08 G 18/60 (2006.01)		C 08 G 18/60
C 09 D 5/02 (2006.01)		C 09 D 5/02
C 09 D 7/40 (2018.01)		C 09 D 7/40

C

請求項の数 17 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-532776(P2017-532776)
 (86)(22)出願日 平成27年12月14日(2015.12.14)
 (65)公表番号 特表2018-505930(P2018-505930
 A)
 (43)公表日 平成30年3月1日(2018.3.1)
 (86)国際出願番号 PCT/US2015/065543
 (87)国際公開番号 WO2016/100201
 (87)国際公開日 平成28年6月23日(2016.6.23)
 審査請求日 平成30年12月13日(2018.12.13)
 審判番号 不服2020-15858(P2020-15858/J
 1)
 審判請求日 令和2年11月17日(2020.11.17)
 (31)優先権主張番号 62/093,503
 (32)優先日 平成26年12月18日(2014.12.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 最終頁に続く

(73)特許権者 506347528
 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ
 , インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141 -
 3247, クリーブランド, ブレック
 スビル ロード 9911
 (74)代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74)代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72)発明者 パジェルスキー, アンソニー ディー .
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141 -
 3247, クリーブランド, ブレック
 スビル ロード 9911, ルブリゾル
 アドバンスド マテリアルズ, インコー
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水分散性ポリアミド構築ブロック

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

少なくとも1つのポリカルボン酸および/またはその無水物と、第一級もしくは第二級アミン基を有する少なくとも1つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドとのポリアミド縮合反応生成物を含む水分散性ポリアミドであって、前記ポリアミド縮合反応生成物が、前記少なくとも1つのポリカルボン酸および/またはその無水物に由来する、10 ~ 60mg KOH / ポリアミド1グラムの滴定可能な酸含有量を有し、ここで、前記ポリアミド縮合反応生成物が、アミン末端基(複数可)を含み、ここで、前記水分散性ポリアミドが、水相への分散前または分散中にpH7超に中和され、前記アミンモノマーが、2つまたはそれ超の第一級または第二級アミン基を有するポリアミンを含み、そして前記ポリアミド縮合反応生成物が反応物(ここで、前記反応物は、前記アミン末端基(複数可)と共有結合を形成することが可能な反応性基を有しそしてさらなるシラン官能基を有する)とさらに反応して、前記アミン末端基(複数可)をシラン末端基に変換されることにおいて特徴付けられる、水分散性ポリアミド。

【請求項2】

前記水分散性ポリアミドが、500~50,000g / モルの数平均分子量を有する、請求項1に記載の水分散性ポリアミド。

【請求項3】

前記水分散性ポリアミドが、500~30,000g / モルの数平均分子量を有する、請求項1または2に記載の水分散性ポリアミド。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのアミンモノマーが、前記ポリカルボン酸またはその無水物と反応する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の水分散性ポリアミド。

【請求項 5】

前記ポリカルボン酸またはその無水物と、少なくとも 1 つのアミンモノマーまたは前記アミン末端ポリアミドとの反応から形成された前記ポリアミドが、末端第一級または第二級アミン基を有する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の水分散性ポリアミド。

【請求項 6】

前記第一級または第二級末端アミン基のうちの少なくとも 50 モル% が第二級アミン基である、請求項 5 に記載の水分散性ポリアミド。

10

【請求項 7】

a) 水性連続相と、
 b) 少なくとも 1 つのポリカルボン酸および / またはその無水物と、第一級もしくは第二級アミン基を有する少なくとも 1 つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドとのポリアミド縮合反応生成物であって、前記ポリアミド縮合反応生成物が、前記少なくとも 1 つのポリカルボン酸および / またはその無水物に由来する、10 ~ 60 mg KOH / ポリアミド 1 グラムの滴定可能な酸含有量を有する、ポリアミド縮合反応生成物とを含み、
 c) 前記ポリアミド縮合反応生成物が、水中分散性であると特徴付けられ、水と混合した場合、水中でコロイド状に安定的なポリアミドの分散物を形成し、ここで、前記ポリアミド縮合反応生成物が、水相への分散前または分散中に pH 7 超に中和され、

20

ここで、前記ポリアミド縮合反応生成物が、アミン末端基（複数可）を含み、そして前記ポリアミド縮合反応生成物が、水への分散後、水中の前記ポリアミドの分散物のアミン末端基（複数可）に対して共有結合を形成する多官能性反応物と反応することによって鎖延長されることにおいて特徴付けられ、

ここで、少なくとも 1 つの末端アミン基を有する前記ポリアミド縮合反応生成物が反応物（ここで、前記反応物は、前記アミン末端基（複数可）と共有結合を形成することが可能な反応性基を有してさらなるシラン官能基を有する）でさらに官能化されて、前記アミン末端基（複数可）をシラン末端基に変換される、

水中ポリアミド分散物。

30

【請求項 8】

前記ポリアミド縮合反応生成物が、500 ~ 50,000 g / モルの数平均分子量を有し、少なくとも 1 つの第一級または第二級アミン基を有する前記アミンモノマーと反応させた前記ポリカルボン酸および / またはその無水物に由来する少なくとも 2 つのアミド結合を有する、請求項 7 に記載の水中ポリアミド分散物。

【請求項 9】

前記ポリアミド縮合反応生成物が、少なくとも 1 つの引き抜き可能な H を有する少なくとも 1 つのアミン末端基を含む、請求項 7 または 8 に記載の水中ポリアミド分散物。

【請求項 10】

前記シランは、アルコキシシランである、請求項 9 に記載の水中ポリアミド分散物。

40

【請求項 11】

前記分散物が、1 つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーまたは前記エチレン性不飽和モノマーからのポリマーを含む、請求項 9 または 10 に記載の水中ポリアミド分散物。

【請求項 12】

前記分散物が、ハイブリッドとも呼ばれることがある、ポリアミドとフリーラジカル重合したポリマーとのブレンドである、請求項 9 、 10 および 11 のいずれか一項に記載の水中ポリアミド分散物。

【請求項 13】

水分散性ポリアミド構築ブロックを形成するための方法であって、

a) 少なくとも 1 つのポリカルボン酸および / またはその無水物を、第一級もしくは第二

50

級アミン基を有する少なくとも1つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドと反応させて、ポリアミド毎に平均して少なくとも2つのポリアミド結合を有し、引き抜き可能なHを有する末端アミン基を平均して少なくとも1つ有するポリアミド反応生成物を形成するステップと、

b) 得られる分子が、前記ポリカルボン酸および/またはその無水物に由来する、10~60mg KOH / ポリアミド1グラムの滴定可能な酸含有量を有するように、カルボン酸基とアミン基との比を制御するステップと、

c) 前記酸含有量が塩形態でない場合、水相への分散させるステップの前または分散させるステップ中にこれをpH 7超に中和することにより、これを塩形態に変換するステップと、

d) 前記ポリアミド反応生成物を水性媒体に分散させて、水中でコロイド状に安定的なポリアミドの分散物を形成するステップと
を含み、

ここで、前記方法が、それらを、前記分散させるステップの前または後に、2つまたはそれ超の異なるアミン末端基と共有結合を形成することが可能な多官能性反応物と反応させることによって、前記末端アミン基を鎖延長するステップをさらに含み、

ここで、少なくとも1つの第一級または第二級末端アミン基を有する前記ポリアミド縮合反応生成物が、前記ポリアミド形成反応の後であって水への分散前または後に、前記末端第一級または第二級アミン基を、前記第一級または第二級末端アミン基と共有結合を形成することが可能な反応性基を有しそしてさらなるシラン官能基を有する反応物と反応させることによって官能化されて、前記第一級または第二級末端アミン基をシラン末端基に変換させる、

方法。

【請求項14】

鎖延長前の前記ポリアミド反応生成物が、ポリアミド分子毎に平均して少なくとも1.8個の末端第一級または第二級アミン基を有した、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記ポリアミド反応生成物が、ポリアミド分子毎に平均して少なくとも1.8個の末端第二級アミン基を有する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

シランが、アルコキシシランである、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

コーティング、インクまたは接着剤に使用される、請求項7~12のいずれかに記載のポリアミド分散物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、塩形成して水分散性ポリアミドとなり得るカルボン酸基を含有するポリアミドセグメントを有するポリウレタン/尿素ポリマーの水性分散物に関する。望ましくは、これらのポリアミドは、多くのN-アルキル化ポリアミドセグメントを含有する。ポリカルボン酸モノマーは、カルボン酸基の一部がポリアミドに変換されないような時間および温度の穏やかな反応条件下でアミン末端ポリアミドと反応させる。第二級カルボン酸を含有するポリイソシアネート反応性ポリオールを組み込むよりもむしろ、この方法によって分散性カルボン酸基をポリアミドセグメントに組み込むことにより、ポリマー中にエステル結合を有すること、および水分散性プレポリマーを作製するためのポリイソシアネートの必要性が回避される。ポリアミドは、良好な耐溶剤性、良好なエラストマー特性、紫外線への抵抗性、加水分解抵抗性などを実現することができる。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

発明の背景

1994年5月4日に公開されたBASFに対するEP595281(A2)は、自動車のクリアコートおよびベースコート系において使用するための水分散性のイオン性および非イオン性のポリアミド修飾ポリウレタンを教示している。AU対応文献は、AU4903693である。

【0003】

1994年5月4日に公開され、AU-B-49162/93に基づいて説明されたBASFに対するEP595286(A1)は、自動車のクリアコートおよびベースコートにおいて使用するための溶剤を担体とするポリアミド修飾ポリウレタン樹脂について教示している。

10

【0004】

「Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties」、Polymer Journal、第34巻、6号、455～460頁(2002年)は、フェノールで端末キャップしたイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーと反応した主鎖における脂肪族ヒドロキシル基を含有する可溶性ポリアミドについて記載している。ポリアミドおよびプレポリマーと一緒に混合し、ガラス基材上に流延した。流延フィルムを熱で処置し、フェノールを放出し、それによってイソシアネートを脱プロックし、これは次いでポリアミドのヒドロキシル基と反応した。

【0005】

Acushnet Companyに譲渡されたUS7,276,570は、複数のアニオン性部分が付着している少なくとも1つのポリマーを含む、熱可塑性、熱硬化性、流延可能、または粉碎可能なエラストマー組成物を含む、ゴルフ用品、例えば、ゴルフボールのための組成物を開示している。組成物は、ゴルフボール構造の一部として使用することができる。

20

【0006】

Novartis Pharma GmbHに対するWO2006/053777A1は、コンタクトレンズにおける構成要素として使用することができる水溶性プレポリマーを提供するために使用することができる、架橋可能なポリ(オキシアルキレン)を含有するポリアミドプレポリマーを開示している。

30

【0007】

2006年3月2日に公開されたUS2006/0047083A1は、ABAタイプのトリプロック熱可塑性ポリマーであって、ここで、Aプロックは、ハードセグメント、例えば、ウレタン、尿素、ウレタン-尿素、またはアミドタイプセグメントを表し、Bプロックは、ソフトセグメント、例えば、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリアルルカンおよびこれらのコポリマーを表す、トリプロック熱可塑性ポリマーを開示している。

【0008】

Bayerに対するUS2008/081870A1(EP190577(A2)に対応する)は、カルボン酸アミド含有繰り返し単位を有するポリウレタン-ポリ尿素繰り返し単位を含むサイジング組成物について記載している。主鎖は、0.75～10重量%のC(O)-NH基を含有する。組成物は、ナイロン組成物中に使用されるガラス纖維のためのサイジングとして使用される。

40

【0009】

BASFに対するUS5,610,224(EP059581に対応する)は、コーティング組成物中で使用するためのイオン性および非イオン性のポリアミド修飾ポリウレタンポリマー、これらのポリマーの形成のための方法、ならびにこれらのポリマーを含有するコーティング組成物を開示している。

【0010】

Arizona Chemical Companyに譲渡されたUS2008/022

50

3519A1 (WO 2008 / 070762 A1 に対応) は、ポリアミドポリオールおよびポリウレタン、作製および使用の方法、ならびにこれから作製された製品を開示している。これは、ポリマーおよび非ポリマーのジアミンと、ジカルボン酸およびヒドロキシ置換カルボン酸との反応生成物について開示している。これはまた、ポリアミドとジイソシアネートとの反応について開示している。

【0011】

「Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions」、Journal of Polymer Engineering、第29巻、1~3号、63~78頁、2009年は、プレポリマーを様々なジカルボン酸で鎖延長することによって作製されたハードセグメントにおけるアミド基を有する水性ポリウレタンについて記載している。流延フィルムの粒径、機械的性質および動的機械的性質について、水膨潤および接着と共に研究された。10

【0012】

Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminateと表題されたWO 2011 / 052707 A1 は、ラミネートのための溶剤分散性ポリアミドの作製について開示している。

E.I.DuPont de Nemours and Companyに対するUS 2011 / 0124799 A1 は、架橋ポリウレタンを含有し、さらなる反応性の構成要素をさらに含有する、織物のためのインクジェット用インクについて記載している。

【0013】

EP 449419 A1 は、第一級アミノアルコールと酸末端ポリアミドエーテルとを反応させ、ヒドロキシル末端ポリマーを生じさせることについて記載している。20

WO 2014 / 126741 は、ポリウレタン分散物よりも優れた特性を有する水中のポリアミド分散物を開示している。これらは、第二級アミン含有モノマーを使用し、繰り返し単位間に第三級アミド結合をもたらす。これらは、プレポリマー中のアニオン性、カチオン性、または非イオン性分散部分を使用することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【文献】欧州特許出願公開第595281号明細書

豪州特許出願公開第4903693号明細書30

豪州特許第49162 / 93号明細書

欧州特許出願公開第595286号明細書

米国特許第7,276,570号明細書

国際公開第2006 / 053777号

米国特許出願公開第2006 / 0047083号明細書

米国特許出願公開第2008 / 081870号明細書

欧州特許出願公開第190577号明細書

米国特許第5,610,224号明細書

欧州特許出願公開第059581号明細書

米国特許出願公開第2008 / 0223519号明細書40

国際公開第2008 / 070762号

国際公開第2011 / 052707号

米国特許出願公開第2011 / 0124799号明細書

欧州特許出願公開第449419号明細書

国際公開第2014 / 126741号

【非特許文献】

【0015】

【文献】「Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties」、Polymer Journal、第34巻、6号、455~460頁(2002年)

「Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions」、Journal of Polymer Engineering、第29巻、1～3号、63～78頁、2009年

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明の要旨

本発明は、1つまたは複数のポリアミドセグメントを含む、水性媒体中の分散物を作製するのに有用な水分散性ポリアミドに関する。組成物は、物理的ブレンドとして少量の他のポリマーおよび材料を含有し得、または他のポリマーもしくは材料は、ポリアミドセグメントへと共反応する。ポリアミドは、あるパーセントのカルボン酸基がカルボン酸基として保持され、アミド結合に変換されないような反応条件下で、ポリアミドまたはポリアミドを作製するモノマーを、ポリカルボン酸（脂肪族および/または芳香族）と反応させることによって、水分散性になる。水分散性ポリアミドはまた、ポリアミドプレポリマーまたは単にプレポリマーとも呼ばれる。残留カルボン酸基は、様々な塩基（典型的には、低分子量の塩基、例えば、KOH、NaOH、およびアミン、例えば、水酸化アンモニウムまたはトリエタノールアミン）と塩形成することによって、ポリアミドを水に分散させるこれらの能力を増強することができる。望ましくは、残留カルボン酸基は、ポリアミドプレポリマーの測定酸価が、約1～約60または100mg KOH / ポリアミド1g、より望ましくは、約10～約35、60または100mg KOH / ポリアミド1gとなるような濃度で存在する。ポリアミドオリゴマーという用語は、2つまたはそれ超のアミド結合を有するオリゴマーを指し、またはアミド結合の量が特定されることがある。

10

20

30

【0017】

一実施形態において、ポリアミドプレポリマーは水にコロイド状に分散しており、アミン末端ポリアミドオリゴマーまたはアミン末端モノマーと、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸の部分的もしくは完全な無水物との反応生成物である。好ましい実施形態において、コロイド粒子はこれらのサイズによって特徴付けられ、ポリアミドはその組成によってさらに特徴付けられる。少量の適合性の溶剤またはエチレン性不飽和モノマー（例えば、フリーラジカル重合可能なモノマー、例えば、アクリルモノマー）を使用して、プレポリマー粘度を低減させ、水中の分散を促進し得る（可塑剤として機能）。

【0018】

好ましい実施形態において、ポリアミドプレポリマーは、その酸価を生成する特定量のカルボン酸に加えて、少なくとも1つの末端アミン基、好ましくは1つ超の末端アミン基、例えば、プレポリマー毎に約2つの末端アミン基を有する。したがって、カルボン酸基を分散基として使用して水にプレポリマーを分散させた後、アミン末端基（複数可）は、ポリアミドプレポリマーをより高い分子量へと鎖延長するさらなる化学種と反応させることができる。代わりに、アミン末端基（複数可）が、化学種と反応して（水への分散前または後に）、末端官能基を、エポキシ、イソシアネート、シラン、アセトアセトナート、またはビニル基に変換することもできる。水への分散の前に変換するか後に変換するかの決定は、末端官能化反応が水相の存在下ですばやくおよび経済的に達成することができるかどうかに影響される。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1～3は、本開示のポリアミド構築ブロックがどのように調製され得るかを化学式およびフロー図において例示している。図1～3において、ポリ酸がピロメリト酸二無水物として例示されているが、ポリ酸構成要素は、下記に記載されているような任意の脂肪族、芳香族、またはオリゴマーのポリ酸またはポリ無水物の構成要素であり得る。

【図2】図1～3は、本開示のポリアミド構築ブロックがどのように調製され得るかを化学式およびフロー図において例示している。図1～3において、ポリ酸がピロメリト酸二無水物として例示されているが、ポリ酸構成要素は、下記に記載されているような任意の脂肪族、芳香族、またはオリゴマーのポリ酸またはポリ無水物の構成要素であり得る。

40

50

【図3】図1～3は、本開示のポリアミド構築ブロックがどのように調製され得るかを化学式およびフロー図において例示している。図1～3において、ポリ酸がピロメリト酸二無水物として例示されているが、ポリ酸構成要素は、下記に記載されているような任意の脂肪族、芳香族、またはオリゴマーのポリ酸またはポリ無水物の構成要素であり得る。

【発明を実施するための形態】

【0020】

発明の詳細な説明

定義：本発明者らは、括弧は、1)モノマー（複数可）が1つもしくは複数のモノマーを意味するように、または（メタ）アクリレートがメタクリレートもしくはアクリレートを意味するように、何かが任意選択で存在すること、2)既に記述した用語を限定またはさらに定義すること、あるいは3)より狭い実施形態を列挙することを示すために使用する。

10

【0021】

本開示のポリ尿素／ウレタンポリマーおよびプレポリマーは、ポリアミドセグメントをプレポリマーとして利用し、分散物の形成後、アミドセグメントを鎖延長するポリウレタン分散物という用語の延長である。分散したポリアミドはまた、分散後、他の基へとさらに官能化することができる。

20

【0022】

このように、ポリアミドセグメントから作製したポリマーは、良好な耐溶剤性を有することができる。溶剤は、膨潤によって、ポリマーに応力をかけ得、それによってポリマーまたはポリマーからの部品の尚早な破損をもたらし得る。溶剤は、コーティングを膨潤させて、コーティングと基材との間の境界面において基材から剥離させ得る。ポリマーにポリアミドを加えることによって、ポリアミドと同様または適合性の表面を有する基材への接着を増加することができる。

30

【0023】

好ましい実施形態において、ポリアミドプレポリマーは、その酸価を生成する特定量のカルボン酸に加えて、少なくとも1つの末端アミン基、好ましくは1つ超の末端アミン基、例えば、プレポリマー毎に約2つの末端アミン基などを有する。したがって、カルボン酸基を分散基として使用してプレポリマーを水に分散した後、アミン末端基（複数可）は、ポリアミドプレポリマーをより高い分子量へと鎖延長するさらなる化学種と反応させることができる。一実施形態において、ポリイソシアネートは、アミン末端基と反応し得、別の実施形態において、ポリエポキシドはアミン末端基と反応してポリアミドを鎖延長し得る。代わりに、アミン末端基（複数可）が、化学種と反応して（水への分散前または後に）、末端官能基を、エポキシ、イソシアネート、シラン（例えばモノ、ジ、トリ、またはテトラアルコキシシラン）、アセトアセトネート、またはビニル基に変換することもできる。水への分散の前に変換するか後に変換するかの決定は、末端官能化反応が水相の存在下ですばやくおよび経済的に達成することができるかどうかに影響される。

30

【0024】

ポリウレタン技術を用いると、分散する酸性基は通常、酸担持種上のヒドロキシル基と、ポリイソシアネートとの反応を介して組み込まれた。反応性アミン基を用いた現在のポリアミド技術を使用して、アミン基は、ポリイソシアネート反応物の必要性を排除する。ポリカルボン酸種は、アミン末端基と直接反応することができる。ポリカルボン酸からのカルボン酸基の1つが未反応のままである場合、そのカルボン酸官能基は、ポリアミドのための分散基となり得る。トリカルボン酸が使用される場合、1つのポリアミドはポリカルボン酸の左側に結合し、第2のポリアミドはポリカルボン酸の右側に反応して、いずれかの出発ポリアミドの分子量のほぼ2倍を有するポリアミドの中心付近に分散基を生じさせることができる。代わりに、ポリアミドを左側に、ジアミンを右側に使用して、分子の一方の末端付近にカルボン酸分散基を有するポリアミドを生じさせることもできる。

40

【0025】

所望の酸価（正しい数の分散基）を達成するために、一般には、ジカルボン酸をジアミ

50

ンと適切な比で反応させて、またはアミノカルボン酸（またはラクタム）をこれら自体と比較的高温で反応させて、ポリアミド結合を形成することによって、所望の分子量のポリアミドセグメントを最初に調製する。1つのカルボン酸基および1つのアミン基を有する反応物（例えば、アミノカルボン酸またはラクタムからポリアミドを形成する）が使用された場合、何らかのジアミンを加えて、任意の末端酸性基をアミン末端基に変換することができる。典型的には、酸性基が使用される場合、水の分子を除去することによって、反応が完了するように推し進める。アミド結合を形成するための無水物または二無水物とアミンとの反応は、比較的低温（例えば、70℃未満）で達成することができる一方、アミド結合を形成するためのカルボン酸とアミン基との反応は、典型的には、水を除去するために100℃超で実行することが認識されている。所望の分子量および末端基を得るためにアミド形成反応物の化学量論をどのように調整するかは当技術分野で周知である。試料を採取し、残留カルボン酸基を滴定することによって、カルボン酸基の反応の程度をモニターすることができる。このポリアミド形成反応の終点付近で、所望する場合、さらなるポリカルボン酸を正しい量で加え、ポリカルボン酸のカルボン酸基の1つまたは2つを、ポリアミドのアミン基と反応させて、ポリカルボン酸をポリアミドに結合させることができる。この場合も同様に、残留カルボン酸基（すなわち、アミド結合に変換されていないもの）は、アミド形成反応温度未満に反応物を冷却することによって保存することができる。

【0026】

一般に、ポリアミドを形成するためのモノマーは、二官能性、（例えば、ジカルボン酸およびジアミン、アミノカルボン酸、またはラクタムである。ポリ酸は一般に、トリカルボン酸またはより高次のカルボキシル官能基である。ポリカルボン酸の酸性基のいくつかは、ジカルボン酸無水物形態であり得る。望ましくは、ポリアミドに使用されているアミン官能基の大部分は、第二級アミド基（ジ炭化水素置換アミンまたは環状アミン（ピペラジンのような）のいずれか）である。第一級アミンおよび第二級アミンのブレンドを使用する場合、第一級アミンは、第二級アミンの前に反応する傾向にある。第一級アミンは、十分なカルボン酸基が存在する場合、および5または6員環を形成する可能性が存在する場合、イミド構造を形成する可能性がある。下記に記載するように、本開示では第二級アミン基が好ましい。

【0027】

ポリアミドを分散させるためのカルボン酸基を得るために使用されるポリカルボン酸は、脂肪族、芳香族（もしくは芳香族セグメントと脂肪族セグメントとの組合せを保有する）またはオリゴマー性であり得る。一般に、低分子量である場合、それらは、約3～約30個の炭素原子、より望ましくは約5～約25個の炭素原子を有する。これらがオリゴマーである場合、これらは6000、5000、または4000g/molまでの数平均分子量であり得る。ポリカルボン酸は、望ましくは少なくとも2つのカルボン酸基を有し、より好ましくは少なくとも3つのカルボン酸基を有する。ポリカルボン酸が無水物形態である場合、これは、ポリカルボン酸をアミン基と、低い温度（例えば、酸性基に対して100℃超よりむしろ70℃未満）で反応させて、アミド結合を形成するのを促進する。適切な非芳香族ポリカルボン酸の例には、アガリン酸、クエン酸（2-ヒドロキシ-1,2,3,-プロパントリカルボン酸）、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸（1,3,5-cyclohexanetric carboxylic acid）、1,2,3-プロパントリカルボン酸（トリカルバリル酸）、1-プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、N-[1,2-ジカルボキシエチル]-L-アスパラギン酸、1,2,5-ペンタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N,N'-エチレンジ-(L-アスパラギン酸)、もしくはこれらの混合物、またはこれらの無水物が含まれる。芳香族ポリカルボン酸の例には、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸；1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物；1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物；および1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

10

20

30

超よりむしろ70℃未満）で反応させて、アミド結合を形成するのを促進する。適切な非芳香族ポリカルボン酸の例には、アガリン酸、クエン酸（2-ヒドロキシ-1,2,3,-プロパントリカルボン酸）、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸（1,3,5-cyclohexanetric carboxylic acid）、1,2,3-プロパントリカルボン酸（トリカルバリル酸）、1-プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、N-[1,2-ジカルボキシエチル]-L-アスパラギン酸、1,2,5-ペンタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N,N'-エチレンジ-(L-アスパラギン酸)、もしくはこれらの混合物、またはこれらの無水物が含まれる。芳香族ポリカルボン酸の例には、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸；1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物；1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物；および1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

40

50

が含まれる。オリゴマー性ポリ酸またはポリ酸無水物の例には、マレート化ポリブタジエンおよびマレート化トリグリセリド油（例えば、マレート化ダイズ油、亜麻仁油など）が含まれる。

【0028】

本開示の特に有用な特徴は、ポリアミドの末端官能基を他の官能基へと変換する、または水への分散後、ポリアミドを鎖延長する能力である。分散後の鎖延長の可能性は、イソシアネート基とアミン基との反応の速度が、水とイソシアネート基との反応速度と比較して比較的高速であることに起因する。したがって、このタイプの系では、ポリイソシアネートの大部分は、水と反応して、所望しない反応生成物を付与するよりむしろ、アミン基と反応して、所望の反応生成物を付与する。

10

【0029】

したがって、ポリアミドプレポリマーの末端基の高百分率が最初にアミン基であることが望ましい。したがって、プレポリマーの末端基の少なくとも70、80または90モル%がアミン末端基であることが望ましい。ポリアミドプレポリマー上の末端基の高百分率が第一級アミン末端基よりもむしろ第二級アミン末端基であることもまた望ましい。したがって、ポリアミドプレポリマー上の末端基の少なくとも50、60、70、80、または90モル%が第二級アミン末端基であることが望ましい。

【0030】

この時点において、従来技術のポリアミドの多くは、高融点の結晶性ポリアミド、例えば、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロンであり、これらは、ブロック状の熱可塑性ポリマーが望ましい場合に、ソフトセグメントの役割を果たすには高すぎる、100を超える温度で溶融することを説明することができる。従来技術の公開資料のいくつかにおいて、ポリアミド、多くの場合、結晶性または高Tgのポリアミドタイプを加えても、ポリアミドと適合性である基材との表面相互作用を単に増加させるのみであった。より低いTgのポリマーを柔らかく生じさせるために、低Tgのポリエステル、ポリエーテルまたはポリカーボネートをポリアミドセグメントに加え、より低い複合Tgのエラストマーセグメントを実現した。他の従来技術の公開資料において、ほんの僅かなポリアミド結合をポリマー中に挿入し、ポリマーの極性を修飾して、耐溶剤性を増加させ、または軟化温度を上昇させた。

20

【0031】

本特許出願の1つの目的は、ポリイソシアネートとの反応によって熱可塑性の特性、任意選択でエラストマー特性を有するコポリマー中に組み込まれたポリマーセグメントにおいて高百分率のアミド結合を使用し、加水分解からの鎖の切断および紫外線によって活性化される鎖の切断に対する抵抗性を実現することである。ポリマー中のエステル結合をアミド結合で置き換えることは、経年化しても物理的特性をより良好に保持するポリマーをもたらすことが予測される。このように、多くの実施形態は、ソフトセグメントにおける繰り返し単位の間の総連結の高百分率がアミド結合であるソフトセグメントを説明する。いくつかの実施形態は、繰り返し単位の間のいくつかの連結がアミド結合以外であることを可能とし得る。いくつかの実施形態において、ポリアミドオリゴマーとポリイソシアネートのイソシアネート基の間の連結は、かなりの割合の尿素結合を有する。尿素結合は、ウレタン結合より高い融解温度を有し、したがってより高い使用温度を実現する傾向がある。

30

【0032】

低Tgのポリアミドのソフトセグメントを得るために通常のポリアミドからの重要な修飾は、ポリアミドの形成における第二級アミン末端基を有するモノマーの使用である。第二級アミンおよびカルボン酸タイプ基から形成されるアミド結合は、第三級アミド結合と称される。第一級アミンはカルボン酸タイプ基と反応して、第二級アミドを形成する。第二級アミドの窒素原子には、近くのアミドのカルボニル基と水素結合することが多い水素原子が付着している。分子内のH結合は、高融点を伴う結晶化度を誘発し、鎖の可動度を低減させる架橋として作用する。第三級アミド基では、アミド結合の窒素上の水素は、水

40

50

素結合と共に除去される。ポリマーがバルクポリマー試料中に存在するとき、1つのさらなるアルキル基が付着している第三級アミド結合は、そこに付着した水素を有する第二級アミド基と比較して、近くのアミド基との低減した極性相互作用を有する。低減した極性相互作用とは、アミド結合を含むガラス相または結晶相が、第二級アミド基である同様のアミド基より低い温度で溶融することを意味する。第三級アミド結合への前駆体である第二級アミン反応物を調達する1つの方法は、アミン含有モノマーの窒素原子（複数可）をアルキル基で置換することである。第二級アミン反応物を調達する別の方法は、アミンの窒素が環構造の一部である複素環分子を使用することである。ピペラジンは、一般的な環状ジアミンであり、両方の窒素原子が第二級であり、複素環の一部である。

【0033】

10

ポリアミドのソフトセグメントの T_g を低減させる別の修飾は、最小数のモノマーを超えて少なくとも1つのさらなるモノマーを使用して、ポリアミドを形成させることである。このように、ラクタム重合から、例えば、N-メチル-ドデシルラクタムから形成されるポリアミドについて、重合のためのモノマーにおいてさらなるラクタム、アミノカルボン酸、ジアミン、またはジカルボン酸を含ませ、モノマーによって形成されるアミド結合の間の間隔（繰り返し単位の間の）を変化させ、その結果、ポリアミド中のアミド結合の間の間隔は主鎖に沿って不規則であり、同じ物理的寸法ではない。アミノカルボン酸の重合のために、重合のためのモノマープレンドにおいてさらなるラクタム、アミノカルボン酸、ジアミン、またはジカルボン酸（モノマーの主要な反応性基の間の異なる物理的長さを伴う）を含ませ、アミド結合の間の繰り返し単位の間の間隔を変化させる。モノマー上の末端基を切り換えることはまた、極性アミド結合の間隔における規則性を搅乱し、コポリマーの有効な T_g を低下し得る。このように、C₆アミノカルボン酸またはラクタムとC₆二酸およびC₆ジアミンとの共重合は、アミド結合の規則性を搅乱し得る。なぜなら、二酸およびジアミン単位は、アミド結合の配向を頭-尾配向から尾-頭配向へと切り換え、ポリアミド主鎖に沿ったアミド結合の間隔の均一性を僅かに搅乱するからである。典型的には、この手順に従うとき、ポリアミド中の主モノマーとして使用されるモノマー（複数可）のアミド形成末端基の間の原子の数を増加させた、または減少させた搅乱モノマーを加えることを試みる。環状構造を有する（例えば、ピペラジン、環状ジアミンモノマーであり、2個のメチレン原子が環の上の半分を形成し、2個のメチレン原子が環の下の半分を形成する）第2の搅乱モノマーをまた使用し、ジアミンの窒素原子の間に2個のメチレン原子を有するジアミンモノマーと反応する二酸から形成されるポリアミドの規則性を搅乱することができる。 T_g を低減させるために、かさ高い側基を有するポリアミドを形成するモノマーを使用することもできる（このタイプのモノマーの例にはダイマー酸が含まれる）。

20

【0034】

30

ポリアミドの T_g および結果的に硬度を低減させるための共重合方法の使用を表す別 の方法は、ポリアミドが、a、bまたはc

a) 前記アミド結合が1つまたは複数のモノマーの重合に由来し、前記モノマーの90モル%超がラクタムおよびアミノカルボン酸モノマーから選択されるモノマーの重合に由来するとき、前記ポリアミドは、少なくとも2つの異なるモノマーのコポリマーとして定義され、前記モノマーは、アミンおよびカルボン酸基の間の異なる間隔の長さのヒドロカルビル部分を有するため、少なくとも2つの異なるモノマーであることによって特徴付けられることを意味し、前記少なくとも2つの異なるモノマーのそれぞれは、前記ポリアミド中の総ラクタムおよび/またはアミノカルボン酸モノマーの少なくとも10%、より望ましくは少なくとも20%または30%のモル濃度で存在すること、あるいは

40

b) 前記アミド結合が2つまたはそれ超のモノマーの重合に由来し、前記モノマーの90モル%超がジカルボン酸およびジアミンモノマーの重合に由來したとき、前記ポリアミドは、少なくとも3つの異なるモノマーのターポリマーとして定義される（前記アミド結合は、ジカルボン酸およびジアミンモノマーの群から選択される少なくとも3つの異なるモノマーから形成されることを意味し、前記少なくとも3つの異なるモノマーは、ジカルボ

50

ン酸のカルボン酸基の間の異なる間隔の長さ、またはジアミンのアミン基の間の異なる間隔の長さのヒドロカルビル基によって互いに異なると特徴付けられ、前記少なくとも3つの異なるモノマーのそれぞれは、前記ポリアミド中の総モノマーの少なくとも10モル%、より望ましくは少なくとも20モル%または30モル%の濃度で存在する)こと、あるいは

c) ただし、総ジカルボン酸モノマー(複数可)およびジアミンモノマー(複数可)が、10モル%またはそれ超、より望ましくは20モル%もしくは30モル%またはそれ超で存在し、総ラクタムおよびアミノカルボン酸モノマーが、モノマーブレンド中に10モル%またはそれ超、より望ましくは20モル%もしくは30モル%またはそれ超で存在するように、前記アミド結合が、ジカルボン酸、ジアミンならびにラクタムおよび/またはアミノカルボン酸モノマーの組合せを重合させることに由来する場合、さらなる異なるモノマーを必要とする制約は存在しないこと

の範囲内であることによって特徴付けられることである。

【0035】

ポリアミドセグメントの大部分が当初低分子量であり、低分子量オリゴマーのTgを測定することは容易には可能でなく、例えば、測定した値は分子量によって劇的に影響されることを本発明者らは認識するにも関わらず、本発明者らは用語低Tg(ガラス転移温度)を使用する。示差走査熱量測定法(DSC)によって測定して、例えば、70、80、または90超のTg値を有する高Tgのポリマーは、低分子量においてでさえ固体またはゲルを形成する傾向がある。このように、ポリアミドオリゴマー、テレケリックポリアミド、およびさらにテレケリックポリアミドまたはポリアミドオリゴマーからのプレポリマーは、この明細書において、特定の温度でのこれらの粘度によって説明されることが多い。低Tgのポリアミドオリゴマーは、20,000g/mol超の分子量である場合、50未満、25未満、または0未満のTgを有する組成物と定義される。

【0036】

一実施形態において、テレケリックプレポリマーは、70の温度にて100,000cps未満、より望ましくは70にて15,000cps未満または10,000cps未満、さらにより望ましくは60にて100,000cps未満または10,000cps未満、さらにより好ましくは60にて15,000cps未満または10,000cps未満の、5rpmでスピンドル用の円形ディスクを用いるブルックフィールド円形ディスク粘度計によって測定した粘度を有する。好ましくは、これらの粘度は、溶剤も可塑剤も有さないニートなプレポリマーである。これらのタイプの粘度は、プレポリマーを連続媒体中で微細な液滴として分散させ、コロイド状に安定的な分散物を形成させることを促進する。いくつかの実施形態において、テレケリックプレポリマーは、溶剤または可塑剤で希釈して、これらの範囲の粘度を達成することができる。

【0037】

ポリアミドオリゴマーという用語は、2つまたはそれ超のアミド結合を有するオリゴマーを指し、またはアミド結合の量が特定されることがある。ポリアミドオリゴマーのサブセットは、テレケリックポリアミドである。テレケリックポリアミドは、高百分率、または特定の百分率の単一の化学タイプの2つの官能基、例えば、2つの末端アミン基(第一級、第二級、または混合物を意味する)、2つの末端カルボキシル基、2つの末端ヒドロキシル基(再び、第一級、第二級、または混合物を意味する)、あるいは2つの末端イソシアネート基(脂肪族、芳香族、または混合物を意味する)を有するポリアミドオリゴマーである。テレケリックの定義に合致するのに好ましい二官能性のパーセントについての範囲は、より高いまたはより低い官能性とは対照的に、少なくとも70モル%または80モル%、より望ましくは少なくとも90モル%または95モル%のオリゴマーが二官能性であることである。反応性アミン末端テレケリックポリアミドは、末端基の両方がアミンタイプであり、第一級または第二級およびこれらの混合物であり、すなわち、第三級アミン基を除く、テレケリックポリアミドオリゴマーである。

10

20

30

40

50

【0038】

この明細書のオリゴマー、テレケリック、およびポリマーの多くは、所望のモノマー（複数可）上の反応性基の縮合反応によって作製される。反応性基の縮合反応は、モノマーの間に化学結合を生じさせることと定義される。オリゴマーまたはポリマー中に組み込まれるモノマーの部分は、特定のモノマーからの繰り返し単位と定義される。いくつかのモノマー、例えば、アミノカルボン酸、またはジアミンの1つの末端と反応する二酸の1つの末端は、モノマーが、モノマーからポリマーの繰り返し単位となるときに1分子の水を失う。他のモノマー、例えば、ラクタム、イソシアネート、イソシアネートと反応するアミン、無水物と反応するアミン、イソシアネートと反応するヒドロキシル基などは、環境に分子の一部を放出せず、むしろ得られるポリマー中にモノマーの全てを保持する。

10

【0039】

本発明者らは、ポリアミドオリゴマーを、オリゴマー毎に約2つまたはそれ超のアミド結合を有する、40,000または50,000g/mol未満の数平均分子量、例えば、多くの場合、20,000または30,000g/mol未満の種として定義する。これらのポリアミドは、500、1000、または2000g/mol超の数平均分子量を有する。これらのポリアミドは、約500または1000～40,000または50,000g/mol、より望ましくは、約1000または2000～約20,000または30,000g/molの分子量の範囲を有する。後で、本発明者らは、様々なオリゴマー種において繰り返し単位毎に平均して1つのアミド結合を実現するアミド結合またはモノマーの好ましい百分率を定義する。ポリアミドオリゴマーのサブセットは、テレケリックオリゴマーである。テレケリックポリアミドは、上記のポリアミドオリゴマーと同一の分子量について優先度を有する。テレケリックという用語は、上で定義してきた。複数のポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドは、縮合反応で連結して、一般に100,000g/mol超のポリマーを形成することができる。

20

【0040】

一般に、アミド結合は、カルボン酸基とアミン基との反応、またはラクタムの開環重合（例えば、環構造におけるアミド結合が、ポリマーにおけるアミド結合に変換される）から形成される。代わりに、アミド結合は、アミンを無水物と反応させることによって、より低い温度で形成され得る。好ましい実施形態において、モノマーのアミン基の大部分は、第二級アミン基であり、またはラクタムの窒素は、第三級アミド基である。第二級アミン基は、アミン基がカルボン酸と反応してアミドを形成するとき、第三級アミド基を形成する。本開示の目的のために、例えば、ラクタム中のアミドのカルボニル基は、カルボン酸基に由来すると考えられる。これは、ラクタムのアミド結合は、アミノカルボン酸のカルボキシル基と同じアミノカルボン酸のアミン基との反応から形成されるからである。カルボン酸基とアミン基との間の反応からのアミドの形成は、ホウ酸、ホウ酸エステル、ボラン、亜リン酸、ホスフェート、リン酸エ斯特ル、アミン、酸、塩基、シリケート、およびシルセスキオキサンによって触媒することができる。さらなる触媒、条件などは、教科書、例えば、Larockによる「Comprehensive Organic Transformations」において入手可能である。

30

【0041】

本開示のポリアミドオリゴマーおよびテレケリックポリアミドは、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、尿素結合などの連結を形成するために使用されるさらなるモノマーがポリマーの意図される使用のために有用である場合、少量のエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、尿素結合などを含有することができる。これによって他のモノマーおよびオリゴマーがポリアミド中に含まれ、特定の特性を実現することが可能となり、これは必要であり得、100%ポリアミドセグメントオリゴマーでは達成可能ではないかもしれない。加えられたポリエーテル、ポリエステル、またはポリカーボネートは、よりソフトな、例えば、より低いT_gのセグメントを実現することができる。ポリアミドのカルボン酸末端基または第一級もしくは第二級アミン末端基を、縮合重合をすることができる他の官能性末端基に変換することが望ましいことがある。アミド結合を生じさせない、ラ

40

50

クタムのオリゴマー連鎖重合のための開始剤を使用することがある。ポリエーテルはポリアミドのセグメントまたは部分として使用されて、得られるポリアミドオリゴマーの T_g を低減させ得、またはソフトセグメントを実現し得ることがある。ポリアミドセグメント、例えば、カルボン酸またはアミン末端基を伴う二官能性は、例えば、Jeffamine (商標) D 230 からの 2 つのポリエーテル末端セグメントで官能化して、ポリアミドオリゴマーの T_g をさらに低減させ得、またはポリアミドオリゴマーにおいてソフトセグメントを実現し、アミンまたはヒドロキシル末端基を有するテレケリックポリアミドを生じさせることができことがある。

【0042】

既に示したように、多くのアミド形成モノマーは、繰り返し単位毎に平均して 1 つのアミド結合を生じさせる。これらは、二酸およびジアミン（互いに反応するとき）、アミノカルボン酸、およびラクタムを含む。本発明者らがこれらのモノマー、またはこれらのモノマーからの繰り返し単位を考察するとき、本発明者らは一般に、これらのモノマー、これらの繰り返し単位およびこれらの反応性同等物（示したモノマーと同じ繰り返し単位を生じさせるモノマーを意味する）を意味する。これらの反応性同等物は、二酸の無水物、二酸のエステルなどを含み得る。これらのモノマーはまた、同じ群における他のモノマーと反応するとき、形成される繰り返し単位の両端においてアミド結合を生じさせる。従って、本発明者らは、アミド結合のモル百分率、およびアミド形成モノマーの重量百分率の両方を使用する。通常のアミド形成縮合連結反応において繰り返し単位毎に平均して 1 つのアミド結合を形成するモノマーを指すために、アミド形成モノマーを使用する。

【0043】

一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミド中の炭化水素タイプ連結を接続するヘテロ原子含有連結の数の望ましくは少なくとも 10 モル%、より望ましくは少なくとも 25 モル%、30 モル%、45 モル%、50 モル%、55 モル%、より望ましくは少なくとも 60 モル%、70 モル%、75 モル%、76 モル%、80 モル%、90 モル%、または 95 モル% は、アミド結合であることによって特徴付けられる。ヘテロ原子連結とは、ヘテロ原子が、炭化水素（すなわち、炭素 - 炭素結合、例えば、炭化水素連結を有する）として一般に特徴付けられるオリゴマーまたはポリマーの 2 つの部分を接続している、連結であり、例えば、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、尿素結合、エーテル結合である。ポリアミド中のアミド結合の量が増加するにつれ、ポリアミド中のアミド形成モノマーからの繰り返し単位の量は増加する。

【0044】

一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも 25 重量%、より望ましくは少なくとも 30 重量%、40 重量%、50 重量%、より望ましくは少なくとも 60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、または 95 重量% は、繰り返し単位の両端においてアミド結合を形成するモノマーからの繰り返し単位としてまた同定される、アミド形成モノマーからの繰り返し単位である。このようなモノマーには、ラクタム、アミノカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、およびジアミンが含まれる。一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも 25 重量%、より望ましくは少なくとも 30 重量%、40 重量%、または 50 重量%、より望ましくは少なくとも 60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%、または 95 重量% は、繰り返し単位のアミン末端において第三級アミド結合を形成するモノマーからの繰り返し単位としてまた同定される、第三級アミド形成モノマーである。このようなモノマーには、第三級アミド基を有するラクタム；第二級アミン基を有するアミノカルボン酸；両方のアミン末端基が第二級アミンであるジカルボン酸およびジアミンが含まれる。

【0045】

一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミド中の炭化水素タイプ連結を接続するヘテロ原子含有連結の数の望ましくは少なくとも 50 モルパーセント、75 モルパーセント、76 モルパーセント、80 モルパーセント、90 モルパーセント

10

20

30

40

50

ント、または95モルパーセントは、第三級アミド結合であることによって特徴付けられる。一実施形態において、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミン中の連結の望ましくは少なくとも25モルパーセント、50モルパーセント、75モルパーセント、76モルパーセント、80モルパーセント、90モルパーセント、または95モルパーセントは、第三級アミド結合である。上で説明したように、第三級アミド結合は、第三級アミドを有するラクタムの開環重合、または第二級アミンとカルボン酸基との反応からもたらされる。

第三級アミド結合 % の計算 :

アミド結合の総数に対する第三級アミド結合の % は、下記の等式で計算した。

【数1】

$$\text{第三級アミド結合 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{tertN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)} \times 100$$

10

式中、nは、モノマーの数であり、

指數iは、特定のモノマーを指し、

w_{tertN}は、重合における第三級アミド結合の部分を形成する、または部分である、モノマーにおける窒素原子の平均数であり（注：末端基形成アミンは、重合の間にアミド基を形成せず、これらの量は、w_{tertN}から除外される）、

w_{totalN}は、重合における第三級アミド結合の部分を形成する、または部分である、モノマーにおける窒素原子の平均数であり（注：末端基形成アミンは、重合の間にアミド基を形成せず、これらの量は、w_{totalN}から除外される）、n_iは、指數iを有するモノマーのモル数である。

20

アミド結合 % の計算 :

全てのヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の総数のアミド結合の % は、下記の等式で計算した。

【数2】

$$\text{アミド結合 \%} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

30

式中、w_{totalS}は、モノマー中のヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の平均数およびこのモノマー重合から形成されるヘテロ原子含有連結（炭化水素連結を接続）の数の合計である。「炭化水素連結」は、繰り返し単位における連続的炭素-炭素結合（すなわち、ヘテロ原子、例えば、窒素または酸素を伴わない）から形成される各繰り返し単位の炭化水素部分のみである。この炭化水素部分は、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのエチレンまたはプロピレン部分；ドデシルラクタムのウンデシル基、エチレンジアミンのエチレン基、およびアジピン酸の(C H₂)₄（すなわち、ブチレン）基である。

40

【0046】

好みしいアミドまたは第三級アミド形成モノマーには、ジカルボン酸、無水物、二無水物、ジアミン、アミノカルボン酸およびラクタムが含まれる。好みしいジカルボン酸は、ジカルボン酸のアルキレン部分が、3個または10個の炭素原子毎に1個までのヘテロ原子を任意選択で含む、2~36個の炭素原子、より好みしくは4~36個の炭素原子を有する環状、直鎖状、または分岐状（芳香族基を任意選択で含む）アルキレンであるものである（二酸は、アルキレン部分より炭素原子を2個多く含む。これらは、ダイマー脂肪酸（例えば、二量体化トール油）、水素化ダイマー酸、セバシン酸などを含む。一般に、本発明者らはより大きなアルキレン基を有する二酸を好む。これが一般に、より低いT_g値を有するポリアミド繰り返し単位を実現するからである）。一部の実施形態において、こ

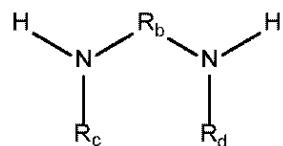
50

これらのジカルボン酸は、4000、5000、または6000g／モルまでの数平均分子量のオリゴマー種であり得る。オリゴマーポリ酸またはポリ酸無水物の例には、マレート化ポリブタジエンおよびマレート化トリグリセリド油（例えばマレート化ダイズ油、亜麻仁油など）が含まれる。

【0047】

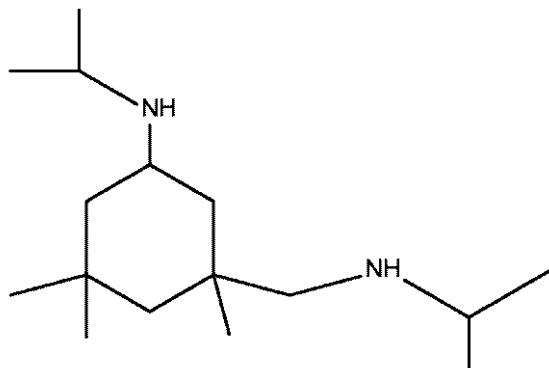
好みしいジアミンは、ジアミンの各3個または10個の炭素原子について1個のヘテロ原子（2個の窒素原子に加えて）を任意選択で含み、種々の環状、芳香族または複素環基を任意選択で含む、60個までの炭素原子を有するものを含み、ただし、アミン基の一方または両方は、第二級アミンであり、好みしい式は、

【化1】



であり、式中、 R_b は、直接結合、あるいは2～36個の炭素原子、より好みしくは2個または4～12個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状（任意選択で環式、複素環式、または芳香族部分（複数可）であり、またはこれを含む）アルキレン基（ジアミンの10個の炭素原子毎に1個までまたは3個までのヘテロ原子を任意選択で含有する）であり、 R_c および R_d は、独立に、1～8個の炭素原子、より好みしくは1個または2～4個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル基であり、あるいは R_c および R_d は、一緒に接続され、1～8個の炭素原子を有する单一の直鎖状または分岐状アルキレン基を形成し、あるいは任意選択で R_c および R_d の1つは、炭素原子において R_b に接続しており、より好みしくは R_c および R_d は、1個または2～4個の炭素原子である。このようなジアミンには、AlbermarleからのEthacure（商標）90（推定では、N,N'-ビス(1,2,2-トリメチルプロピル)-1,6-ヘキサンジアミン）；両方ともHuntsmanからのClearlink（商標）1000またはJefflink（商標）754；N-メチルアミノエタノール；ジヒドロキシ末端、ヒドロキシルおよびアミン末端またはジアミン末端ポリ（アルキレンオキシド）（アルキレンは、2～4個の炭素原子を有し、100～2000の分子量を有する）；N,N'-ジイソプロピル-1,6-ヘキサンジアミン；N,N'-ジ(sec-ブチル)フェニレンジアミン；ピペラジン；ホモピペラジン；およびメチル-ピペラジンが含まれる。Jefflink（商標）754は、構造

【化2】



を有する。Clearlink（商標）1000は、構造

10

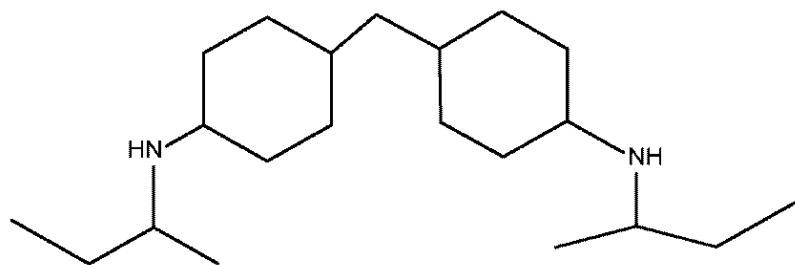
20

30

40

50

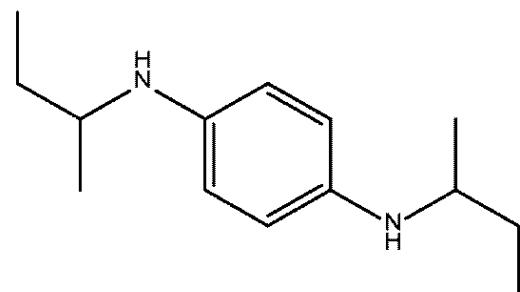
【化3】



を有する。芳香族基を有する別のジアミンは、N,N'-ジ(sec - プチル) フェニレンジアミンである。下記の構造を参照されたい。

10

【化4】



20

好みしいジアミンは、両方のアミン基が第二級アミンであるジアミンである。

【0048】

好みしいラクタムは、4～12個の炭素原子の直鎖または分岐状のアルキレンセグメントを含み、ラクタムの窒素上の置換基を有さない環構造は、全部で5～13個の炭素原子を有し（カルボニルを含むとき）、ラクタムの窒素上の置換基（ラクタムが第三級アミドである場合）は、1～8個の炭素原子を有するアルキル、より望ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキルである。デシルラクタム、アルキル置換デシルラクタム、カブロラクタム、アルキル置換カブロラクタム、およびより大きなアルキレン基を有する他のラクタムは、より低いTg値を有する繰り返し単位を実現するので好みしいラクタムである。アミノカルボン酸は、ラクタムと同じ数の炭素原子を有する。望ましくは、アミノカルボン酸のアミンおよびカルボン酸基の間の直鎖状または分岐状アルキレン基における炭素原子の数は4～12であり、アミン基の窒素上の置換基（これが第二級アミン基である場合）は、1～8個の炭素原子、より好ましくは1個または2～4個の炭素原子を有するアルキル基である。第二級アミン基を有するアミノカルボン酸が好みしい。

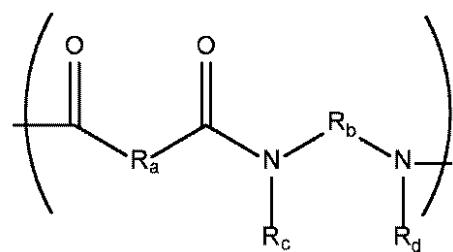
30

【0049】

一実施形態において、前記ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも50重量%、より望ましくは少なくとも60重量%、70重量%、80重量%または90重量%は、下記の繰り返し単位の構造の二酸およびジアミンからの繰り返し単位を含み、

40

【化5】



式中、Raは、ジカルボン酸のアルキレン部分であり、二酸の3個または10個の炭素原

50

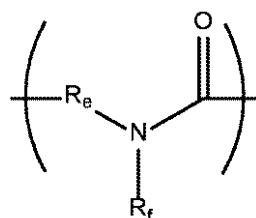
子毎に1個までのヘテロ原子を任意選択で含む、2～36個の炭素原子、より好ましくは4～36個の炭素原子を有する環状、直鎖状、または分岐状（任意選択で芳香族基を含む）アルキレンであり（二酸はアルキレン部分より炭素原子を2個多く含む）、

R_bは、直接結合、あるいは2～36個または60個の炭素原子、より好ましくは2個または4～12個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状（任意選択で環式、複素環式、または芳香族部分（複数可）であり、またはこれを含む）アルキレン基（10個の炭素原子毎に1個までまたは3個までのヘテロ原子を任意選択で含有する）であり、R_cおよびR_dは、独立に、1～8個の炭素原子、より好ましくは1個または2～4個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル基であり、あるいはR_cおよびR_dは、一緒に接続され、1～8個の炭素原子を有する单一の直鎖状または分岐状アルキレン基を形成し、あるいは任意選択でR_cおよびR_dの1つは、炭素原子においてR_bに接続しており、より望ましくはR_cおよびR_dは、1個または2～4個の炭素原子を有するアルキル基である。

【0050】

一実施形態において、前記ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの望ましくは少なくとも50重量%、より望ましくは少なくとも60重量%、70重量%、80重量%または90重量%は、構造

【化6】



10

20

のラクタムまたはアミノカルボン酸からの繰り返し単位を含む。繰り返し単位は、ラクタムまたはアミノカルボン酸に由来するオリゴマー中で、開始剤タイプに依存して種々の配向でよく、各R_eは、独立に、4～12個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキレンであり、各R_fは、独立に、1～8個（より望ましくは1～4個）の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキルである。

【0051】

上記のポリアミドオリゴマーおよびテレケリックポリアミドは、水中のプレポリマーフィルムを作製するのに有用である。ポリアミドプレポリマーのこれらの分散物は、アミン末端基と共有結合を形成することが可能（例えば、第一級または第二級アミンと反応することが可能な）多官能性反応物との反応により鎖延長することができる。この多官能性反応物は、尿素結合を形成する（ポリ尿素を形成する）ポリイソシアネート、ポリエポキシド、ポリアクリレート、ポリアセトアセトネート（polyacetonacetone）、ビニルシラン（例えば、アクリレートシラン（silane））、または鎖延長ポリマーを形成するエポキシシランであり得る。ポリイソシアネートは、本明細書において、分子毎に2つまたはそれ超のイソシアネート基を有する種を含有するイソシアネートを指すために使用される。

30

【0052】

ポリアミドプレポリマーの分子量は、プレポリマーの分散物が作製された後に増加させることができる（または、プレポリマーをポリ尿素ポリマーに鎖延長すると称されることがある）。

【0053】

プレポリマー（またはポリマー）を連続水相に分散させることが望ましい場合、分散種、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、または双性イオン基を有する界面活性種をプレポリマー（またはポリマー）に望ましくは加える。これらの分散種は、分散相に対してコロイドの安定化を実現することを助ける。表面活性分散基がポリマーに組み込まれる場合、ポリアミドオリゴマーまたはテレケリックポリアミドの反応にこれらを含むことが望ましい（例えば、プレポリマー調製の間）。以前に考察されたポリカルボン酸また

40

50

はその無水物種は、アニオン性分散基をプレポリマーに加えるための好ましいメカニズムである。

【0054】

ポリアミドは一般に疎水性であり、本来は水分散性ではない。したがって、少なくとも1種の水分散性増強化合物、すなわち、少なくとも1つの親水性、イオン性基または潜在的イオン性基を有する分散官能性を有するモノマーは、本発明のポリアミドプレポリマーのための反応物中に任意選択で含まれ、水へのプレポリマーの分散を助ける。典型的には、少なくとも1つの親水基、または例えば、化学修飾、例えば、中和によって親水性とすることができる基を担持する化合物を、ポリマー／プレポリマー鎖中に組み込むことによって、これは行われる。これらの化合物は、非イオン性、アニオン性、または双性イオン性の性質またはこれらの組合せのものであり得る。例えば、ポリカルボン酸反応物からのアニオン性カルボン酸基は、プレポリマーに組み込まれた後、塩形成化合物、例えば、本明細書の下記でより十分に定義する第三級アミンまたは他の塩基（例えば、NaOH、KOHなど）によってイオン化することができる。カルボン酸基をベースとするアニオン分散性ポリアミドプレポリマーは一般に、約1～約60mg KOH／グラム、典型的には1～約40KOH／グラム、またはさらに10～35KOH／グラムまたは12～30KOH／グラムまたは14～25mg KOH／グラムの酸価を有する。外側または末端親水性ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマー、またはウレトイド単位を含む他の水分散性増強化合物をプレポリマーに反応させることもできる。

10

【0055】

特に対象とする水分散性増強化合物の別の群は、側鎖親水性モノマーである。いくつかの例には、アルキレンオキシドポリマーおよびコポリマーが含まれ、アルキレンオキシド基は、例えば、その開示が参考により本明細書に組み込まれている米国特許第6,897,281号において示されているように2～10個の炭素原子を有する。

20

(i) ポリイソシアネート

【0056】

適切なポリイソシアネートは、1分子当たり平均で約2つまたはそれ超のイソシアネート基、好ましくは平均で約2～約4のイソシアネート基を有し、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族、および複素環ポリイソシアネート、ならびにこれらのオリゴマー化の生成物を含み、単独でまたは2つまたはそれ超の混合物中で使用される。ジイソシアネートがより好ましい。

30

【0057】

適切な脂肪族ポリイソシアネートの具体例には、5～20個の炭素原子を有するアルファ、オメガ-アルキレンジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネートなどが含まれる。5個未満の炭素原子を有するポリイソシアネートを使用することができるが、これらの高い揮発性および毒性によってより好ましくない。好ましい脂肪族ポリイソシアネートには、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレン-ジイソシアネート、および2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。

40

【0058】

適切な脂環式ポリイソシアネートの具体例には、ジシクロヘキシリルメタンジイソシアネート（Bayer CorporationからDesmodur（商標）Wとして市販されている）、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス-（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどが含まれる。好ましい脂環式ポリイソシアネートには、ジシクロヘキシリルメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートが含まれる。

【0059】

50

適切な芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例には、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1 , 4 - キシリレンジイソシアネート、1 , 3 - キシリレンジイソシアネートなどが含まれる。好ましい芳香脂肪族ポリイソシアネートは、テトラメチルキシリレンジイソシアネートである。

【0060】

適切な芳香族ポリイソシアネートの例には、4 , 4' - ジフェニルメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、これらの異性体、ナフタレンジイソシアネートなどが含まれる。好ましい芳香族ポリイソシアネートには、4 , 4' - ジフェニルメチレンジイソシアネートおよびトルエンジイソシアネートが含まれる。

【0061】

適切な複素環イソシアネートの例には、5 , 5' - メチレンビスフルフリルイソシアネートおよび5 , 5' - イソプロピリデンビスフルフリルイソシアネートが含まれる。

【0062】

ポリアミドをベースとするポリ尿素 / ウレタン組成物を、高分子量、例えば、 $M_w > 80,000 \text{ g/mol}$ 、高固体分含量、例えば、25 ~ 40重量%、様々な粒径、例えば、40 ~ 200 nmを伴う水性分散形態で作製した。分散物を、NMP、N - メチルピロリドン、溶剤を、例えば、配合物中0 ~ 11%で用いて、またはIPAを使用した溶剤プロセス(NMP非含有の方法)で作製した。

【0063】

分散物から形成されたフィルムの形態のポリアミドセグメントを有する良好な質で透明無色(または非常にかすかな黄色)のポリ尿素および/またはポリウレタン。フィルムは、高い引張強度、例えば、35,000 ~ 55,000 psi、中程度の伸長、例えば、250 ~ 300%のフィルムを有した。

【0064】

本発明者らは、通常の二官能性酸およびアミンから一連のポリアミドオリゴマーを作製した。これらのオリゴマーは、アミン終端を含有し、ジイソシアネートと反応してポリアミド - ポリ尿素主鎖を形成した。本発明者らの新規な分散ポリマー中のポリアミド構築ブロックは、ポリエステルおよびポリエーテルセグメントと比較して、優れた加水分解安定性、優れた熱および紫外線抵抗性、ならびにより良好な全体的な機械的性質を実現する。さらに、これらのポリアミドオリゴマーにおけるアミン連鎖終端は、イソシアネートとの反応において尿素結合を形成する(ポリオールからのウレタン結合に対して)。これらのポリ尿素結合は、より本当の架橋ポリマーのように作用するより強い分子間引力を有することが公知であり、これらに限定されないが、より良好な耐溶剤性および弾性を含めた、ウレタンを超えた性能の利点をもたらす。

他のポリマーとの通常のブレンド

【0065】

本発明の分散物は、当業者には周知の方法によって適合性のポリマーおよびポリマー分散物と合わせることができる。このようなポリマー、ポリマー溶液、および分散物は、A. S. Teot. 「Resins, Water-Soluble」、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、John Wiley & Sons、第3版、第20巻、H. F. Markら編、207 ~ 230頁(1982年)に記載されているものを含む。

相のより良好な相互侵入を実現する複合ポリマー組成物(例えば、フリーラジカル重合可能なモノマーを有するポリ尿素 / ウレタン)

【0066】

この実施形態において、プレポリマーまたはポリ尿素 / ウレタンの調製および分散の間のプレポリマーの粘度を低減させ、それに続いて不飽和モノマー(複数可)を重合してポリマーを形成させる溶剤として、エチレン性不飽和モノマー(複数可)を使用することができる。エチレン性不飽和モノマーおよび他のフリーラジカル重合可能なモノマーを、通常のフリーラジカル源によって重合させ、ポリ尿素 / ウレタン粒子内にポリマーを形成し、分散物のポリ尿素 / ウレタンポリアミドと複合ポリマーを形成することができる。ビニ

10

20

30

40

50

ルポリマーは、相当な部分が不飽和モノマーに由来するポリマー、またはこれらのモノマーに由来するポリマーについての総称である。ビニルのサブセットと考えられることが多いアクリルは、アクリル酸、アクリル酸のエステルであるアクリレート、およびアルカアクリレート、例えば、メタクリレートおよびエタクリレート、およびここからのポリマーを指す。さらなるフリーラジカル重合可能な材料、例えば、他の不飽和モノマーをビニルまたはアクリルモノマーに加えて、共重合させ得る。これらの他のモノマーは、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、および他のモノマーなどのモノマーでよく、炭素-炭素二重結合は、エチレン性不飽和モノマーと殆ど同じくらい反応性である（かつこれと共に重合可能である）。ビニルエステル（C₁～C₁₅エステル、例えば、酢酸ビニルなど）を使用することができる。ビニル芳香族モノマー、例えば、スチレン、様々なメチル-スチレン、ジビニルベンゼンなどを使用することができる。C₁～C₁₀ポリオールと反応させたアクリル酸またはメタクリル酸からのポリアクリレートもまた架橋を得るために使用することができる。ジエンはエチレン性不飽和と考えられ、広義のカテゴリーのビニルモノマーおよび狭義のカテゴリーのアクリルモノマーの両方と共に重合する。

【0067】

ポリウレタン粒子内の重合は、ポリ尿素/ウレタン複合体の水性分散液を形成し、次いで、さらなるモノマーを、これらの分散物の存在下で乳化重合または懸濁重合によって重合することによって行うことができる。複合ポリマーを作製する別の方法は、ポリ尿素/ウレタンプレポリマーにエチレン性不飽和モノマーを、例えば、反応物と共に含めてプレポリマーを形成し、かつ/あるいはウレタンプレポリマーが分散する前の任意のときに含めて、プレポリマーが水性媒体に分散する前、間および/または後にこれらのモノマーを重合させることである。一実施形態において、100部の合わせた尿素/ウレタンおよびビニル（またはより狭い実施形態においてアクリル）に基づいたビニルモノマーからのポリマー（複数可）の重量パーセントは、少なくとも1重量パーセント、5重量パーセント、または10重量パーセントであり、補完的量の尿素/ウレタンプレポリマーまたはポリマーによって全部で100重量部となる。別の実施形態において、少量の尿素/ウレタンプレポリマーまたはポリマーが望ましい場合、尿素/ウレタンプレポリマーまたはポリマーは、合わせた重量の少なくとも0.1重量パーセント、0.5重量パーセント、1重量パーセント、5重量パーセントまたは10重量パーセントであり、ビニル（またはより狭い実施形態においてアクリル）ポリマーは、補完的量である。

1つのアプローチにおいて、エチレン性不飽和モノマーは、プレポリマー形成の間に希釈剤（または可塑剤）として作用する。ビニルモノマーがポリ尿素/ウレタン構成要素のための希釈剤として使用されるとき、ビニルモノマーは、ポリ尿素/ウレタンおよびビニル構成要素（重合が起こったか、または起こらなかったかによってモノマーまたはポリマー）の合わせた重量の約5重量パーセントまたは10重量パーセント～約50重量パーセントである。

水に分散している複合および/またはハイブリッドポリマーの拡大された定義

【0068】

その中にかなりの量のポリアミドセグメントを有する水性媒体（水）に分散した複合および/またはハイブリッドポリマーは、文献において広く開示されておらず、前記複合および/またはハイブリッドポリマーは、市販されている現在のウレタンおよび/またはポリアミド組成物より、望ましいより低いフィルム形成温度、いくつかの極性基材へのより良好な接着、より良好な破断時伸び、より良好な引張強度、経年変化後の特性のより良好な保持などを有し得る。複合および/またはハイブリッド組成物は、縮合ポリマー中の他の繰り返し単位（例えば、任意選択で、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルセグメント、ポリシロキサンなど）に対する、ポリアミド繰り返し単位の重量百分率を調節することを可能とし、特定の温度での弾性率を最適化し、またはポリアミドに対してよりソフトまたはよりハードなポリマーセグメントを加えることによって最小限のフィルム形成温度を上げもししくは下げることができる。縮合ポリマーは、反応性基、例えば、アミン、カルボン酸、イソシアネート、ヒドロキシルなどをカップリングし、化学結合を形成

10

20

30

40

50

することによって作製されるポリマーについての総称である（フリーラジカル連鎖重合とは対照的に）。複合および／またはハイブリッド組成物はまた、ポリアミドの量を増加させることなくビニルポリマーの重量百分率を増加させることによって、ポリアミドの重量百分率の調節を可能とする。このように、この技術は、複合粒子中のポリアミドの量を独立に制御するいくつかの方法を提供し、これらは複合粒子の極性もしくは水素結合、複合粒子の表面張力、および／または特定の重要な温度における複合ポリマーの弾性率、引張強度などに対して効果を有することができる。

【 0 0 6 9 】

複合および／またはハイブリッドという用語によって、本発明者らは、ポリアミドに富んだポリマータイプとの他のポリマーの種々の混合物を含むことを意図する。本開示の焦点は、ポリアミドの望ましい特徴がいくつかの有害な特徴、例えば、高いポリマー加工温度を伴わずに達成することができるよう、水中のポリマー分散物にポリアミドセグメントを加える方法である。ポリアミドセグメントを含有するポリマーは、ポリアミドセグメントに直接的または間接的に連結している他のコモノマーまたはコモノマーセグメントを有し得る。これらのコモノマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサンなどのものを含むことができる。複合および／またはハイブリッド分散物の複合および／またはハイブリッドポリマーは、水中のポリアミド分散物について開示されていると概ね同じ粒径範囲を有する。

10

【 0 0 7 0 】

複合および／またはハイブリッドポリマー分散物は、ポリアミドセグメントを含むポリマー内で、水中のポリアミド分散物について既に開示されたような、アニオン性、非イオン性、または双性イオン性のコロイドの安定化基を有し得る。

20

【 0 0 7 1 】

一実施形態において、本発明者らは、水性媒体中の分散したハイブリッドポリマー粒子の形態の複合および／またはハイブリッドポリマー分散物であって、前記複合および／またはハイブリッドポリマー分散物は、ジアミン、アミノカルボン酸、ラクタム、およびジカルボン酸から選択されるモノマーのアミド形成縮合重合に由来する、少なくとも5重量%（いくつかの実施形態において、より望ましくは少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、30重量%または40重量%）のポリアミドセグメントを含み、前記重量%は、水性媒体中の前記ハイブリッドポリマー分散物の重量に対するものであり、前記ポリアミドセグメントは、前記モノマーからの繰り返し単位の一方または両方の末端において末端アミド結合（複数可）を有する前記モノマーからの繰り返し単位の全重量として特徴付けられる、複合および／またはハイブリッドポリマー分散物を開示する。より好ましい実施形態において、前記アミド結合は、少なくとも50モル%、70モル%、90モル%、または95モル%の、第二級アミンとカルボン酸との反応から形成されるタイプのアミド結合（すなわち、第三級アミド結合）であると特徴付けられる。本発明者らは、ラクタムモノマー形成第三級アミド結合は第三級アミド結合として開始し、閉環し、次いで、第三級アミド結合でポリマーを形成することを留意する。本発明者らは、カルボン酸と反応する第二級アミンから形成されるタイプのアミド結合に関する上記の言葉遣いが、第三級アミド結合を有するラクタムに由来するものを含むことを意図する。

30

【 0 0 7 2 】

複合粒子はまた、少なくとも5重量%（いくつかの実施形態において、より望ましくは少なくとも10重量%、15重量%、20重量%、30重量%または40重量%）の、前記ポリアミドセグメントとして同じポリマー粒子内に前記ポリアミドセグメントが散在したビニルポリマーを含み、前記ビニルポリマーは、前記ポリアミドセグメント（ビニルモノマーは、この状況において、これらに限定されないが、（アルカ）アクリレート、ビニルエステル、不飽和アミド、アクリロニトリル、ジエン、スチレン、AMPモノマーなどを含めた、少なくともアルファ-ベータ不飽和を有し、かつ望ましくは3～約30個の炭素原子を有すると定義される）、ならびに水の存在下で1つまたは複数のビニルモノマーのフリーラジカル重合に由来する。水は、ポリマー分散物の約10重量パーセント、20

40

50

重量パーセント、または30重量パーセントからポリマー分散物の約70重量パーセント、80重量パーセント、または90重量%の量で存在することができる。典型的にはより低い水分含有量は、同じ量のポリマーについての運送費を軽減するが、分散物の粘度は水分含有量が最小化したとき上昇する傾向がある。

【0073】

一実施形態において、ポリアミドセグメントを含有するポリマーが部分的に架橋して、ポリマーの物理的特性、例えば、引張強度および弾性率が増加することが望ましい。ポリアミドプレポリマーでのケトン官能基の使用は、架橋ポリマー、特に水性タイプのポリマーに対する1つの望ましい方法である。一実施形態において、複合またはハイブリッドポリマー中のケトン架橋可能な官能基の量は、1グラムの前記ポリマー分散物あたり少なくとも0.05ミリ当量、または1グラムの前記ポリマー分散物あたり約1ミリ当量まで、好ましくは、約0.05～約0.5ミリ当量、より好ましくは約0.1～約0.3ミリ当量である。この実施形態において、ケトン基は、ポリアミド含有ポリマー上にあってもビニルポリマー上にあってもよい。別の実施形態において、前記複合またはハイブリッドポリマー分散物は、前記ポリマー毎に平均して1つまたは複数のケトン基を含むポリマー中に化学的に結合している、少なくとも10重量%、20重量%、30重量%、40重量%または50重量%の前記ポリアミドセグメントを有する。別の実施形態において、前記ポリマー分散物は、前記ケトン基のモル数に基づいて10モル%～約200モル%のヒドラジンおよび／またはヒドラジド基の量で、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド基（低分子量化学種の形態であるときがあり、ヒドラジド基を有するポリマーの形態であるときがある）をさらに含む。これはヒドラジンとのケトン化学反応を実現し、化学的架橋として機能することができる化学結合を形成する。典型的には、架橋のためにヒドラジンを加えるとき、ヒトに対するヒドラジンの潜在的な望ましくない反応のために過剰なヒドラジンを使用しない。一実施形態において、ヒドラジンまたはヒドラジド基の量は、望ましくはケトン官能基の量の約20～100モル%である。

10

【0074】

一実施形態において、前記ヒドラジンおよび／またはヒドラジド基は、400g／モル未満、300g／モル未満または220g／モル未満の分子量の反応性のヒドラジンまたはヒドラジド化合物（例えば、アジピン酸ジヒドラジド）の一部である。別の実施形態において、前記ヒドラジド基は存在し、前記ヒドラジド基は、300g／モルまたは400g／モルから500,000g／モルの分子量のヒドラジド反応性オリゴマーまたはポリマー化学化合物の一部である。

20

30

【0075】

別の実施形態において、前記ビニルポリマーは、ビニルポリマー毎に平均して1つまたは複数（乾燥ビニルポリマーの重量ベースで、1グラムのビニルポリマーあたり、より望ましくは約1ミリ当量まで、好ましくは約0.05～約0.5ミリ当量、より好ましくは約0.1～約0.3ミリ当量）のケトン基を含み、前記分散物は、前記ケトン基のモル数に基づいて10モル%～約200モル%の量でヒドラジンおよび／またはヒドラジド基をさらに含む。

【0076】

上記のケトン-ヒドラジン架橋は、揮発性塩基の蒸発によって、および溶液のpHの僅かに塩基性から中性または酸pHへのシフトによって、概ね室温にてポリマー分散物のための有効な架橋剤としてウレタンおよびアクリルポリマー分散物の技術分野において周知である。著者Anthony D. Pajerskiは、ケトン-ヒドラジン架橋によって架橋されまたは分子量が増加した水中のウレタンおよび関連する化合物についてのいくつかの特許を有する。この技術はまた、時折アゾメチレン結合として公知である。

40

【0077】

空気酸化し得る自己架橋可能な（不飽和）架橋剤はまた、複合またはハイブリッド分散物のポリマーに移すことができる。自己架橋可能な基は、活性水素含有（イソシアネート反応性）不飽和脂肪酸エステルポリオール（複数可）（例えば、油変性ポリオール）を介

50

してポリマー主鎖中に挿入することができる。ポリマーにおけるこのように得られた不飽和は、空気硬化性の不顕性の架橋性を与え、そのためこのよう構成要素を含有するコーティング組成物が空気中で乾燥するとき（触媒としての乾燥塩（drier salt）と併せることが多い）、コーティングは自己架橋反応を受ける。イソシアネート反応性とは、不飽和脂肪酸ポリオールが、ポリイソシアネート上のイソシアネート基との反応のために利用可能な少なくとも2つのヒドロキシル基（活性水素原子を含有）を含有することを意味する。本発明において用いられる油変性ポリオールは、当技術分野で通常である。これらは一般に、多官能性アルコール（ポリオール）と乾性油（グリセリド）または遊離脂肪酸とを反応させることによって生成される。乾性油および遊離脂肪酸の脂肪酸構成要素（複数可）は、少なくとも1つのオレフィン性炭素-炭素二重結合を含有することによって特徴付けられ、2つ、3つまたはそれ超のオレフィン性二重結合を有することができる。利用する不飽和脂肪酸エステルポリオール（または乾性油）の量は、多くの要因、例えば、最終組成物において望ましい可撓性の程度、ならびにプレポリマー形成において使用される他の反応物の性質および量、ならびにポリマーについて望ましい空気硬化の程度および速度によって決まる。

【0078】

不飽和脂肪酸エステルポリオールはまた、不飽和脂肪酸とエポキシ基含有化合物とを反応させることによって得ることができる。本発明の一態様において、油変性ポリオールを調製するために使用することができる多官能性アルコールは一般に、2～約12個の炭素原子を含有する。本発明の別の態様において、多官能性酸および酸無水物は、多官能性アルコールと反応して、多官能性アルコールとして使用するためのポリエステルポリオールを得ることができる。本発明のこの態様において有用なこのよう酸および無水物は一般に、4～約36個の炭素原子を含有する。本発明の油変性ポリオールの調製において利用することができる不飽和脂肪酸は、エチレン性不飽和および多不飽和脂肪酸およびこれらのエステルを含む。脂肪酸は、1～約3つまたはそれ超のオレフィン性二重結合を含有し、共役および非共役の不飽和を含むことができる。脂肪酸は、不飽和炭素-炭素二重結合の位置に関する全ての天然および合成位置異性体を包含し、含むことが意図される。本発明の別の態様において、脂肪酸は、2～3つの不飽和二重結合を含有する。油変性ポリオールの調製において用いることができる不飽和脂肪酸には、これらに限定されないが、いわゆる乾性油または半乾性油のいずれか、例えば、亜麻仁油、ケシ油、キリ油などの加水分解によって形成されるものが含まれる。合成的に修飾した不飽和脂肪酸もまた、本発明の不飽和脂肪酸エステルポリオールの調製において用いることができる。不飽和脂肪酸およびこれらの誘導体の特性は、脂肪酸の分子の立体的位置または炭素鎖における位置に関して、二重結合の構造の再構成、すなわち、異性化によって変化させることができる。

【0079】

複合および／またはハイブリッドポリマー分散物は、前記分散物の重量に対して約0.5～約10重量%のC₁またはC₃～C₁₂第二級アルコールをさらに含み、ポリアミドセグメントへの単純な水素結合供与構成要素として機能し得、組成物を軟化または可塑化し得る（分散プロセスの間のより低い温度またはより低い粘度でのフィルム形成を増強させる）。複合および／またはハイブリッドポリマー分散物はまた、ポリマー分散物の約0.5～約10重量%の量で300g／モル未満または400g／モル未満の分子量のアルキレンオキシドグリコールエーテルを含み得る。複合および／またはハイブリッドポリマー分散物はまた、アニオン性、非イオン性、または双性イオン性の界面活性剤を含み、分散物をコロイド状に安定化させる助けをし得る。

【0080】

複合および／またはハイブリッドポリマー分散物は、前記ポリアミドセグメントの1つまたは複数に直接的または間接的に化学的に結合している、約1～約10重量%のポリシリコンをさらに含み得る。ポリシリコンポリオールは、C₁～C₃-アルキルまたはアリール基を含有することができる、-Si(R₁)(R₂)-O-繰り返し単位、例えば、ポリジメチルシリコン、ポリジメチルシリコン（dimethylsiloxane）-CO-

10

20

30

40

50

ジフェニルシロキサン)、ポリジフェニルシロキサン、ポリ(メチルフェニル)シロキサンなど、およびこれらの組合せの存在によって特徴付けられる。例には、M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s からのエトキシ化ポリ(ジメチルシロキサン)(P D M S) Y - 1 7 2 5 6、およびG e l e s t からの側鎖P D M S ジオールM C R - C 6 1 が含まれる。

【 0 0 8 1 】

従前の開示による複合および/またはハイブリッドポリマー分散物は、前記ポリアミドセグメントの1つまたは複数に直接的または間接的に結合している尿素および/またはウレタン結合をさらに含み得る。これはポリアミドセグメントを使用し(アミド結合の大部分は、既に考察したように第三級アミド結合である)、ポリアミドのセグメントは、ポリイソシアネートとヒドロキシルおよび/またはアミン基との反応に由来するウレタンまたは尿素結合と連結することがあり、または連結することが多い。このように、ポリアミドセグメントは、ウレタンまたは尿素結合によって鎖延長される。一実施形態において、アミン(第一級または第二級)反応性基がイソシアネート基と反応する場合、前記ポリマーにおいて20個のアミド結合毎に平均して少なくとも4つの尿素結合が存在する。別の実施形態において、ウレタン結合が好ましく、ヒドロキシル末端セグメントとイソシアネート基との反応から作製される場合、前記ポリアミドセグメントにおいて20個のアミド結合毎に平均して少なくとも4つのウレタン結合が存在する。

プロセス

【 0 0 8 2 】

ポリアミドプレポリマーの水性分散物は、本発明において、実質的に水の非存在下で(水はアミド結合と反応して脱重合を促進するので)ポリアミドプレポリマーを形成し、次いで、水性媒体にこのプレポリマーを分散させることによって、作製する。これは、当技術分野で公知の方法のいずれかで行うことができる。典型的には、プレポリマー形成は、プレポリマーの成分をバルク重合または溶液重合することによって行われる。

【 0 0 8 3 】

プレポリマーが形成され、前記プレポリマー/ポリマー中にポリカルボン酸からの分散性部分が組み込まれると、これは水性媒体に分散して、分散物または溶液を形成する。カルボン酸に対するイオン化種(例えば、低分子量第三級アミンをプレポリマーに加えるか、または水相に溶解することができる。プレポリマーを水性媒体に分散させることは、バルク重合または溶液重合によって作製されたポリウレタンプレポリマーが水に分散するのと同様に、任意の通常の技術によって行うことができる。通常、これはプレポリマーブレンドと水とを混合しながら合わせることによって行われる。溶剤重合が用いられる場合、溶剤および他の揮発性構成要素は、必要に応じて、最終分散物から任意選択で留去することができる。プレポリマーが、乳化剤(界面活性剤)を加えずに安定的な分散物が形成されるために十分な水分散性増強化合物、例えば、アニオン性および/または非イオン性のモノマーを含む場合、分散物は、このような化合物を伴わずに、すなわち、界面活性剤が実質的に非含有で作製することができる。低分子量界面活性剤を伴わないポリ尿素/ウレタンは、より低い感水性、しばしばより良好なフィルム形成およびより少ない泡立ちを示す。

【 0 0 8 4 】

水性ポリウレタン分散物を作製する他の公知の方法をまた使用して、本発明の分散物を作製することができる。これらの概説は、D. Dieterich、Progress in Organic Coatings、第9巻、281~340頁(1981年)を含めていくつかの公開資料において見出すことができる。プロセスの例には、下記が含まれる。

【 0 0 8 5 】

剪断混合 - 乳化剤(外部乳化剤、例えば、界面活性剤、あるいはポリマー主鎖の一部もしくはポリマー主鎖へのペンドントとして、および/またはポリマー主鎖上の末端基として、アニオン性、非イオン性基を有する内部乳化剤)による剪断力によるプレポリマーの分散。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

アセトンプロセス - 容易に蒸留される、アセトン、M E K、および／または他の極性溶剤の存在下または非存在下で、プレポリマーを形成する。プレポリマーを、必要に応じて前記溶剤にさらに希釈し、活性水素含有化合物で鎖延長する。水を鎖延長されたポリマーに加え、溶剤を留去する。このプロセスに対するバリエーションは、水へのその分散の後にプレポリマーを鎖延長することである。

【 0 0 8 7 】

連続プロセス重合 - 前記ポリカルボン酸からのアニオン性分散基を有するポリアミドプレポリマーが形成される。このプレポリマーは、高剪断混合ヘッド（複数可）を通してポンプ注入され、水に分散し、次いで、前記混合ヘッド（複数可）において鎖延長し、または前記混合ヘッド（複数可）において同時に分散および鎖延長する。これはプレポリマー、イオン化剤、水、ならびに任意選択の連鎖延長剤および／または界面活性剤からなる複数の流れによって達成される。

10

【 0 0 8 8 】

逆転フィードプロセス - 水ならびにイオン化剤（複数可）および／または連鎖延長剤を、かき混ぜながらプレポリマーに導入する。水および／または連鎖延長剤を加える前に、プレポリマーをイオン化することができる。

添加物および適用**【 0 0 8 9 】**

ポリアミドおよび尿素結合は、ポリエーテル、ポリエステル、およびウレタン結合より高い軟化温度を有するため、本開示のプレポリマーおよびポリマー分散物中に融合助剤を含めて、所望の温度でのポリマー粒子の互いの融合、およびポリマー粒子と組成物中の任意の固体添加物との融合の促進を助けることが望ましい。融合助剤はまた、これらの機能によって溶剤または可塑剤として公知であり得る。融合溶剤には、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、イソプロピルアルコール、ジブチレングリコールジメチルエーテル、およびT e x a n o 1 (2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオールのイソ酪酸エステル) が含まれる。ポリアミドプレポリマーのための加工助剤は、複合ポリマープレンドと関連して從前に考察されたビニルモノマーを含む。これらのビニルモノマーは、重合前に溶剤として作用し得、分散ステップの間のプレポリマーの粘度を低減させることができる。好みのビニルモノマーには、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸エチルおよびスチレンが含まれる。

20

【 0 0 9 0 】

中和／イオン化剤は、本発明の分散物およびこのような分散物から調製されるコーティング組成物において任意選択で用いることができる。アニオン性分散物のp Hは典型的には約7～約10の範囲である。適切な中和剤には、これらに限定されないが、水酸化アルカリ、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウム、ならびに有機塩基、例えば、アンモニアおよび第三級アミン、例えば、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン モルホリン、およびこれらの混合物が含まれる。

30

架橋剤**【 0 0 9 1 】**

少なくとも1つの架橋可能な官能基を有する化合物はまた、必要に応じて本発明のポリアミドプレポリマー中に組み込むことができる。このような化合物の例には、カルボキシル、カルボニル、エポキシ、アセトアセトキシ、オレフィンおよびヒドラジド基、ブロッケ化イソシアネートなど、およびこのような基の混合物、およびその本来の基に逆行することができる保護された形態の同じ基を有するものが含まれる。架橋性を実現する他の適切な化合物には、メラミンおよびその誘導体、多価金属化合物など、ならびにこれらの混合物が含まれる。

40

【 0 0 9 2 】

50

プレポリマー中に架橋可能な官能基を有する任意選択の化合物の量は、乾重量ベースで1グラムの最終ポリウレタンあたり、典型的には約1ミリ当量まで、好ましくは約0.05～約0.5ミリ当量、より好ましくは約0.1～約0.3ミリ当量である。

【0093】

当業者には周知の他の添加物を使用して、本発明の分散物の調製を助けることができる。このような添加物には、界面活性剤、安定剤、消泡剤、増粘剤、均展剤、抗微生物剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、色素、染料などが含まれる。これらの添加物は、製造工程の任意の段階において加えることができる。

【0094】

本発明の分散物は典型的には、総コーティング組成物の重量に対して、一態様において、少なくとも約20重量パーセント、別の態様において、少なくとも約30重量パーセント、さらなる態様において、少なくとも約40重量パーセント、また別の態様において、約45重量パーセントの全固体を有する。

10

【0095】

コーティング組成物または接着剤として、これらは、ブラッシング、液浸、フローコーティング、噴霧などを含めた任意の通常の方法によって木材、金属、ガラス、布、革、紙、プラスチック、フォームなどを含めた任意の基材に適用し得る。

【0096】

本発明の組成物およびこれらの配合物は、同様のポリウレタン組成物より長い有用な寿命、または他の改善された特性を有する、自己支持型フィルム、様々な基材上のコーティング、または接着剤として有用である。

20

【実施例】

【0097】

Ricon (商標) 130MA8は、1分子当たり平均して2つの無水物基および約3100の数平均分子量を含有するマレエート化ポリブタジエンである。

Dynasylan (商標) 1124は、2つのトリ-メトキシシラン置換基を含有する第二級アミンである。

(参考例1)

【0098】

ポリウレタン-アクリル複合体の水性分散物：

30

この参考例は、NMPフリーの水分散性アミドプレポリマーをどのように調製することができるかを実証する。その後のプレポリマーの分散およびアクリルモノマーの変換により、水性ポリアミド-ポリアクリル複合体（またはハイブリッド）ポリマーが実現する。

【0099】

温度計、オーバーヘッド搅拌棒および気体入口を備えた4つ口フラスコにRT（約22℃）で、下記の品目1および2の成分を合わせることにより、プレポリマーを調製した。反応器の気体入口を介して導入した乾燥気体の流れの下で下記の反応を実行した。反応混合物の温度を70℃に上昇させ、この温度で1時間保持した。この時点で品目3を加え、混合物をホモジナイズし、70℃でさらに30分間またはわずかな試料のFTIR（約1863cm⁻¹および1786cm⁻¹でのピーク）で示されるような無水物反応の完了まで保持した。この時点で品目4～6を加え、ホモジナイズしてプレポリマーを生成した。

40

【表1】

表1

品目番号	材料	部 g
1	Ricon 130MA8	150
2	Dynasylan 1124	41.7
3	TEA (トリエタノールアミン)	12.3
4	メタクリル酸メチル	65.1
5	3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシラン	3.0
6	BHT (ブチル化ヒドロキシトルエン)	0.1

【0100】

244.8 g の（中和された）プレポリマー（70°での粘度約1,100 c p s）を855 g の水に分散させることによってポリアミド分散物を調製した。約45分間混合した後、分散物の温度を33～35°に調節し、0.5部の1%溶液Fe-EDTA錯体および7.0部の水性3.5%tert-ブチル水素ペルオキシドを加え、これに続いて、トリエチルアミンで中和した、10.5部の2.0%水性エリトリルビン酸を加えた。その結果の発熱は、存在するアクリルモノマーの開始および重合を示した。これによって、低沈殿、pH 8.8において粘度15 c p s (25°) および粒径37.4 nmである、21重量%の固体ポリアミド-アクリル複合体分散物が生成した。このように得た分散物のコーティングは、共溶媒を加えずに、頑丈な不粘着フィルムとなるまで室温（例えば、24°）で乾燥し、24時間の硬化時間後、優れた水抵抗性を示す。

（参考例2）

【0101】

ポリウレタン-アクリル複合体の水性分散物：

上記参考例は、参考例1から生成した分散物を使用する。200 g の参考例1の分散物を使用して、15.3 g のメタクリル酸メチルを加え、水性ポリマー中に均質化させた。分散物の温度を33～35°に調節し、0.1部の1%溶液Fe-EDTA複合体および3.0部の水性3.5%tert-ブチル水素ペルオキシドを加え、これに続いてトリエチルアミンで中和した4.5部の2.0%水性エリトリルビン酸を加えると、アクリルモノマーの重合から35～40°の小さな発熱が生じた。参考例1の分散物へのさらなるアクリルモノマーの過重合により、低沈殿、pH 8.7において粘度47 c p s (25°) および粒径82.3 nmである、27.3重量%の固体ポリアミド-アクリル複合体分散物が生成した。

（参考例3）

【0102】

マレエート化天然不飽和油

この実施例はマレエート化天然油をどのように調製できるかを実証する。この特定の実施例において、多不飽和油としてダイズ油を使用するが、多不飽和を含有する任意の油、例えば、亜麻仁油、脱水ヒマシ油、ヒマワリ油などを使用することができる。下記の手順は、これがより詳細に考察されている特許WO 2005071050 A1から適応している。

10

20

30

40

50

【表 2】

モノマレート化ダイズ油組成物

原料	% w/w
ダイズ油(Cargill から)	90.1
無水マレイン酸	9.9
トルエン(任意選択で)	0.25

10

手順：攪拌およびN₂雰囲気および冷却器（溶剤還流のため）を備えた反応容器にダイズ油を導入する。無水マレイン酸を導入し、バッチ温度を220℃に調節した後、4時間保持する（少量のトルエン、0.25重量%を加えて、無水マレイン酸の昇華を防止してもよい）。4時間後に実験室へと試料採取し、赤外線分析する。842および697cm⁻¹においてピークが完全に消失した（または極めて小さな肩部がある）ことは反応の完了を示している。典型的にこれは4時間であるが、わずかにより長い時間が必要となるかもしれない。

【0103】

モノマレート化不飽和油が考察されたが、油のより高い程度のマレート化が不飽和度に応じて可能であると考えられる。典型的に、より高い程度のマレート化は、不飽和の天然油に対して達成するのがさらに困難である。

20

(参考例4)

【0104】

変性油ポリアミドの水性分散物：

この参考例は、NMPフリーの水分散性変性油-アミドプレポリマーをどのように調製できるかを実証する。その後のプレポリマーの分散により、自己酸化可能な水性変性油ポリアミドポリマーが実現する。

【0105】

温度計、オーバーヘッド攪拌棒および気体入口を備えた4つ口フラスコにRT（約22℃）で、下記の品目1および2の成分を合わせることにより、プレポリマーを調製した。反応器の気体入口を介して導入した乾燥気体の流れの下で下記の反応を実行した。反応混合物の温度を70℃に上昇させ、この温度で1時間保持した。この時点で品目3を加え、混合物をホモジナイズし、70℃でさらに30分間またはわずかな試料のFTIR（約1863cm⁻¹および1786cm⁻¹でのピーク）で示されるような無水物反応の完了まで保持した。

30

【表3A】

表3

品目番号	材料	部 g
1	マレート化ダイズ油 (MSO)	439
2	Dynasylan 1124	147.3
3	TEA (トリエタノールアミン)	39.2

40

【0106】

244.8gの（中和された）プレポリマー（70℃での粘度約1,100cps）を855gの水に分散させることによってポリアミド分散物を調製した。アルコキシシラン

50

基の予想される加水分解および部分的縮合により、低沈殿、pH 10.1において粘度 63 c p s (25) および粒径 102.7 nm である、21重量%の固体変性油ポリアミド分散物を生成した。得られた分散物のコーティングは、共溶媒を加えずに、頑丈な不粘着フィルムとなるまで室温（例えば、24）で乾燥し、24時間の硬化時間後、優れた水抵抗性を示す。

（参考例 5）

【0107】

変性油ポリアミド水性分散物：

この参考例は、NMPフリーの水分散性変性油 - アミドプレポリマーをどのように調製できるかを実証する。その後のプレポリマーの分散により、自己酸化可能な水性変性油ポリアミドポリマーが実現する。

【0108】

反応器の気体入口を介して導入した乾燥気体の流れの下で下記の反応を実行した。温度計、オーバーヘッド攪拌棒および気体入口を備えた4つ口フラスコ内で、RT（約22）で、下記の品目1を、品目2および3の成分と合わせることによって、プレポリマーを調製した。DEAとMSOとの反応により、観察可能で、制御可能な発熱を得た。反応混合物の温度を70に上昇させ、この温度で1時間またはわずかな試料の約1863 cm⁻¹および1786 cm⁻¹でのFTIRピークの消失が示すような無水物反応の完了まで保持した。この時点で、温度を35に調節し、品目4を加え、混合物をホモジナイズした。これにより、発熱が最大45まで生じ、これを調節して35に戻し、約2時間攪拌しながらここで保持した。イソシアネート含有量が理論値に到達したことを滴定により確認後、品目5を加え、プレポリマーへとホモジナイズした。

【表3B】

表3

品目番号	材料	部 g
1	マレート化ダイズ油 (MSO)	200
2	ジエタノールアミン (DEA)	20.6
3	DMM (ジプロピレングリコールジメチルエーテル)	79.4
4	IPDI (イソホロンジイソシアネート)	87.4
5	TEA (トリエタノールアミン)	19.8

【0109】

181.3 g の（中和された）プレポリマーを、5.6 g のエチレンジアミンおよび0.9 g のラウリル硫酸ナトリウムを含有する370 g の水に分散させることによってポリアミド - ポリ尿素分散物を調製した。これによって、低沈殿、pH 8.0において粘度 48 c p s (25) および粒径 82.0 nm である、24.1重量%の固体変性油ポリアミド分散物が生成した。得られた分散物のコーティングは、共溶媒を加えずに、頑丈な不粘着フィルムとなるまで室温（例えば24）で乾燥させて、24時間の硬化時間後、優れた水抵抗性を示す。

（参考例 6）

【0110】

変性油ポリアミド水性分散物：

この参考例は、活性のあるアミン官能基を有するNMPフリーの水分散性変性油 - アミドプレポリマーをどのように調製することができるかを実証する。その後のプレポリマー

10

20

30

40

50

の分散により、アミン上の活性水素と反応することができる試薬、例えば、複数のエポキシ、イソシアネート、アクリレートおよびアセトアセトネート基を含有する化合物などと架橋可能でもある自己酸化可能な水性変性油ポリアミドポリマーが実現する。

【0111】

反応器の気体入口を介して導入した乾燥窒素の流れの下で下記の反応物を実行した。温度計、オーバーヘッド攪拌棒および気体入口を備えた4つ口フラスコに、R T (約20)で下記の品目1を、品目2および3の成分にゆっくりと(約30分間にわたり)加えることにより、プレポリマーを調製した。PEIとMSOとの反応により、観察可能で、制御可能な発熱が生じ、加熱なしで観察された最高温度は49であった。さらに10分間混合した後、わずかな試料の約 1863 cm^{-1} および 1786 cm^{-1} におけるFTIRピークの消失により示されるように、無水物反応は完了したと判定された。この時点で、温度を35に調節し、品目4を加え、混合物をホモジナイズすると、得られたプレポリマーに対して約45までの発熱が生じた。

【表4】

表4

品目番号	材料	部 g
1	マレート化ダイズ油(MSO)	180.0
2	Lupasol FG: ポリエチレンイミン (PEI)	137.2
3	ジプロピレングリコールジメチルエーテル (DMM)	79.3
5	TEA (トリエタノールアミン)	8.9

10

20

【0112】

382.5gの(中和された)プレポリマーを440gの水に分散させることによってポリアミド-ポリ尿素分散物を調製した。これによって、2051nm(78.5%強度)および18.7nm(21.5%強度)を中心がある2つのピークで構成され、透明な琥珀色の外観、低沈殿、pH10.6において粘度202cps(25)およびZ平均粒径2225.0nmである、38.5重量%の固体変性油ポリアミド分散物が生成した。粒径は、分散物の透明度および低い沈殿に基づくとかなり稀ではあるが、大きな粒径であるとの結果は、2つの異なる光散乱装置で確認された。得られた水性ポリマーは、大きいが、透明な凝集物を水中で形成し、これが光散乱測定により非常に高い平均PS効果/結果をもたらすことになったという可能性がある。

30

【0113】

15分間にわたり混合しながら、90gの生成した分散物を17.4gのHelloxy Modifier 48(エポキシ当量約145g/molを有するトリメチオールプロパントリグリシジルエーテル)と合わせることによって、粘度がわずかに増加した不透明な分散物が得られ、この時点で、5ミクロン(ウェット)で圧延した冷たいスチール(CRS)に分散物を適用した。生成した分散物のコーティングを、頑丈な不粘着のフィルムとなるまで室温(例えば24)で乾燥し、7日間の硬化時間後、CRSへの優れた接着および耐食性を示した。

40

(参考例7)

【0114】

変性油ポリアミド-アクリル酸の水性分散物：

この参考例は、アクリルモノマーを希釈剤として含有する(ただし、希釈の目的のために必ずしも必要とされるわけではない)NMPフリーの水分散性の変性油-アミドプレポ

50

リマーをどのように調製できるかを実証する。その後のプレポリマーの分散およびアクリル酸のフリーラジカル重合により、マレート化油の構成要素から残留する不飽和を介して自己架橋する能力を有する水性変性油ポリアミド・アクリルポリマーが実現する。

【0115】

温度計、オーバーヘッド攪拌棒および気体入口を備えた4つ口フラスコに、下記の品目1および2の成分をRT（約22℃）で合わせることにより、プレポリマーを調製した。反応器の気体入口を介して導入した乾燥窒素の流れの下で下記の反応物を実行した。反応混合物の温度を95℃に上昇させ、この温度で2時間保持した。この時点では、温度を50℃に下げ、品目3を加え、これに続いて、品目4を加え、混合物をホモジナイズした。わずかな試料のFTIR（約1863cm⁻¹および1786cm⁻¹において無水物ピークなし）で示されるようにアミンとの無水物反応は完了した。
10

【表5】

表5

品目番号	材料	部g
1	マレート化ダイズ油 (MSO)	150
2	Dynasylan AMMO (3-アミノプロピルトリメトキシシラン)	26.4
3	MMA (メタクリル酸メチル)	44.3
4	TEA (トリエタノールアミン)	11.9

【0116】

108.2gの（中和された）プレポリマーを270gの水に分散させることによって、ポリアミド分散物を調製した。分散物のpHはこの時点で9.9であり、PS（粒径）は良好であり、粘度は中程度であった。さらなる14.6部のMMAを分散物に加え、約45分間にわたりホモジナイズした。この時点で3.0gの2,2'アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩を加えると、温度が50~54℃に上昇し、MMAの重合を開始した。分散物の温度を50~54℃で1時間維持し、その後、分散物を室温に戻した。アルコキシシラン基の予測された加水分解および部分的縮合により、低沈殿、pH8.7において粘度50cps(25℃)および粒径152.2nmである27.8重量%の固体変性油ポリアミド・アクリルの分散物が生成した。このようにして得た分散物のコーティングは、共溶媒を加えずに、頑丈な不粘着のフィルムとなるまで室温（例えば、24℃）で乾燥させて、24時間の硬化時間後、優れた水抵抗性を示す。
20

（参考例8）

【0117】

ダイマー酸（80.2部）および5.7部のピペラジンを180℃で24時間反応させ、次いで8.9部のMDIを加えた。プレポリマーを120℃に冷却させ、次いで、プレポリマーを3.2部のギ酸で中和し、プレポリマーを234部の水に分散させた。Repear 1MFを加え、フィルムを作製し、乾燥させ、140℃で熱硬化させた。得られたフィルムは低い粘着性ならびに良好な可撓性および熱抵抗性を有した。
40

（参考例9）

【0118】

ダイマー酸（87.7部）と17.8部のヘキサメチレンジアミンとを、酸価が30に到達するまで180℃で反応させた。ポリマーを18.4部のHMIDI（水素化メチレンジフェニルジイソシアネート）に100℃で加え、6.5部のTEA（トリエタノールアミン）を加え、263部の水に分散させた。分散物を55部のEpirez 3522-W-60とブレンドし、フィルムを作製した。乾燥フィルムは良好な化学抵抗性およびス

10

20

30

40

50

チールへの接着性を有した。

(参考例 10)

【0119】

ダイマー酸(91.9部)および13.9部のピペラジンを、酸価が30に到達するまで180で反応させた。ポリマーを18.4部のHMDIに100で加え、次いで、90に冷却し、6.5部のTEAを加えた。プレポリマーを240部の水に分散し、2.4部のヒドラジンで延長した。分散物は、スチールへの良好な接着性を有する不粘着のフィルムを形成した。

【0120】

上で言及した文献のそれぞれは、参照により本明細書中に組み込まれている。他に示さない限り、全ての分子量は、数平均分子量である。他に示さない限り、本明細書において言及する各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商業グレードにおいて存在すると通常理解される他のこのような材料を含有し得る商業グレードの材料であると解釈すべきである。しかし、各化学物質構成要素の量は、他に示さない限り、商業材料中に通例存在し得る任意の溶剤または希釈剤を除いて与えられる。本明細書において記載するより上およびより下の量、範囲、および比の限度は、独立に組み合わせられ得ることを理解すべきである。同様に、本発明の各要素についての範囲および量は、他の要素のいずれかについての範囲または量と一緒に使用することができる。本明細書において使用する場合、「から本質的になる」という表現は、想定している組成物の基礎的および新規な特徴に実質的に影響しない物質を含むことを許容する。本明細書に記載されている本発明の実施形態の全ては、拡張可能な包括的観点(すなわち、「を含む」という言葉を使用)、ならびに閉じられた排他的観点(すなわち、「からなる」という言葉を使用)の両方から意図され、かつこれらの両方から読み取り得る。本明細書において使用する場合、括弧は、1)モノマー(複数可)が1つもしくは複数のモノマーを意味するように、または(メタ)アクリレートがメタクリレートもしくはアクリレートを意味するように、何かが任意選択で存在すること、2)既に記述した用語を限定またはさらに定義すること、あるいは3)より狭い実施形態を列挙することを示すために使用する。

10

【0121】

特定の代表的な実施形態および詳細を本発明を例示する目的のために示してきたが、本発明の範囲から逸脱することなくこの中に様々な変更および修正を加えることができるることは当業者には明らかである。

30

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

(項目1)

少なくとも1つのポリカルボン酸および/またはその無水物と、第一級もしくは第二級アミン基を有する少なくとも1つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドとのポリアミド縮合反応生成物を含む水分散性ポリアミドであって、前記ポリアミド反応生成物が前記少なくとも1つのポリカルボン酸に由来する、約1～約100mg KOH / ポリアミド1グラムの滴定可能な酸含有量を有する、水分散性ポリアミド。

(項目2)

前記滴定可能な酸含有量が約10～約60mg KOH / グラムである、項目1に記載の水分散性ポリアミド。

40

(項目3)

前記水分散性ポリアミドが、約500～約50,000g / モルの数平均分子量を有する(望ましくは、前記ポリアミドは、アミド形成のための第三級アミン触媒の存在下で形成されている)、項目1または2に記載の水分散性ポリアミド。

(項目4)

前記水分散性ポリアミドが、約500～約30,000g / モルの数平均分子量を有する、項目1または2に記載の水分散性ポリアミド。

(項目5)

前記少なくとも1つのアミンモノマーが、前記ポリカルボン酸またはその無水物と反応

50

し、前記アミンモノマーが、2つまたはそれ超の第一級または第二級アミン基を有するポリアミンを含む、項目1から4のいずれかに記載の水分散性ポリアミド。

(項目6)

前記水分散性ポリアミドが、水相への分散前または分散中にpH7超に中和される、項目1から5のいずれかに記載の水分散性ポリアミド。

(項目7)

前記ポリカルボン酸またはその無水物と、少なくとも1つのアミンモノマーまたは前記アミン末端ポリアミドとの反応から形成された前記ポリアミドが、末端第一級または第二級アミン基を有する、項目1から6のいずれかに記載の水分散性ポリアミド。

(項目8)

前記第一級または第二級末端アミン基のうちの少なくとも50モル%が第二級アミン基である、項目7に記載の水分散性ポリアミド。

(項目9)

別の種とさらに反応して、前記アミン末端基(複数可)をイソシアネート末端基、エポキシ末端基、ビニル末端基、シラン末端基またはアセトアセトネート(acetoacetonate)末端基に変換させた、項目7または8に記載の水分散性ポリアミド。

(項目10)

a) 水性連続相と、

b) 少なくとも1つのポリカルボン酸および/またはその無水物と、第一級もしくは第二級アミン基を有する少なくとも1つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドとのポリアミド縮合反応生成物であって、前記ポリアミド縮合反応生成物が、前記少なくとも1つのポリカルボン酸に由来する、約1～約100mg KOH/ポリアミド1グラムの滴定可能な酸含有量を有する、ポリアミド縮合反応生成物とを含み、

c) 前記ポリアミド縮合反応生成物が、水中分散性であると特徴付けられ、水と混合した場合、水中でコロイド状に安定的なポリアミドの分散物を形成する、水中ポリアミド分散物。

(項目11)

前記ポリアミド縮合反応生成物が、約500～約50,000g/molの分子量を有し、少なくとも1つの第一級または第二級アミン基を有する前記アミンモノマーと反応させた前記ポリカルボン酸および/またはその無水物に由来する少なくとも2つのアミド結合を有する、項目10に記載の水中ポリアミド分散物。

(項目12)

前記ポリアミド反応生成物が、少なくとも1つの引き抜き可能なHを有する少なくとも1つのアミン末端基を含む、項目10または11に記載のポリアミド分散物。

(項目13)

前記ポリアミド反応生成物が、水への分散後、水中の前記ポリアミドの分散物のアミン末端基に対して共有結合を形成する多官能性反応物と反応することによって鎖延長している、項目12に記載のポリアミド分散物。

(項目14)

前記多官能性反応物が脂肪族または芳香族ポリイソシアネートである、項目13に記載のポリアミド分散物。

(項目15)

少なくとも1つの末端アミン基を有する前記ポリアミド反応生成物が、前記アミン末端基を、アミン末端基と共有結合を形成することが可能な反応物と反応させることによって、イソシアネート、エポキシ、アセトアセトネート、またはビニル末端基でさらに官能化され、前記反応物が、さらなるイソシアネート、エポキシ、シラン(例えば、アルコキシシラン)アセトアセトネート、またはビニル官能基も有する(および任意選択で、前記分散物が1つまたは複数のエチレン性不飽和モノマーまたは前記エチレン性不飽和モノマーからのポリマーを含み、例えば、ハイブリッドとも呼ばれることがある、ポリアミドヒド

10

20

30

40

50

リーラジカル重合したポリマーとのブレンドである）、項目12に記載のポリアミド分散物。

(項目16)

水分散性ポリアミド構築ブロックを形成するための方法であって、

a) 少なくとも1つのポリカルボン酸および／またはその無水物を、第一級もしくは第二級アミン基を有する少なくとも1つのアミンモノマーまたはアミン末端ポリアミドと反応させて、ポリアミド毎に平均して少なくとも2つのポリアミド結合を有し、引き抜き可能なHを有する末端アミン基を平均して少なくとも1つ有するポリアミド反応生成物を形成するステップと、

b) 得られる分子が、前記ポリカルボン酸および／またはその無水物に由来する、約1～約60mg KOH / ポリアミド1グラムの滴定可能な酸含有量を有するように、カルボン酸基とアミン基との比を制御するステップと、

c) 前記酸含有量が塩形態でない場合、これを塩形態に変換するステップと、

d) 前記ポリアミド反応生成物を水性媒体に分散させて、水中でコロイド状に安定的なポリアミドの分散物を形成するステップと

を含む、方法。

(項目17)

前記ポリアミド反応生成物が、ポリアミド分子毎に平均して少なくとも1.8個の末端第一級または第二級アミン基（好ましくは、ポリアミド分子毎に少なくとも1.8個の末端第二級アミン基）を有する、項目16に記載の方法。

(項目18)

前記末端第一級または第二級アミン基を、前記分散ステップの後に、2つまたはそれ超の異なるアミン末端基と共有結合を形成することが可能な多官能性反応物と反応させることによって、前記末端第一級または第二級アミン基を鎖延長するステップをさらに含む、項目16または17に記載の方法。

(項目19)

前記反応物が、ポリイソシアネートである（任意選択で、エチレン性不飽和モノマーを反応性希釈剤として前記ポリアミド中に含み（水への分散前または分散後）、その後前記エチレン性不飽和モノマーを重合させて、ポリアミドとエチレン性不飽和モノマー（複数可）からのポリマーとのハイブリッドポリマーを形成する）、項目18に記載の方法。

(項目20)

少なくとも1つの第一級または第二級末端アミン基を有する前記ポリアミド反応生成物が、前記ポリアミド形成反応の後であって水への分散前または後に、前記末端第一級または第二級アミン基を、前記第一級または第二級アミン基と共有結合を形成することが可能な反応性基を有し、さらなるイソシアネート反応性基、エポキシ基、シラン（例えばアルコキシシラン）、アセトアセトネート基、またはビニル基を有する反応物と反応させることによって官能化される、項目16または17に記載の方法。

(項目21)

方法項目16から20のいずれかの反応生成物。

(項目22)

コーティング、インク、または接着剤に使用される、項目21に記載の反応生成物。

(項目23)

コーティング、インクまたは接着剤に使用される、項目10から15のいずれかに記載のポリアミド分散物。

10

20

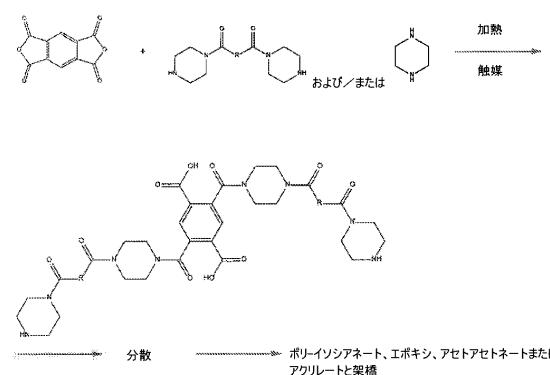
30

40

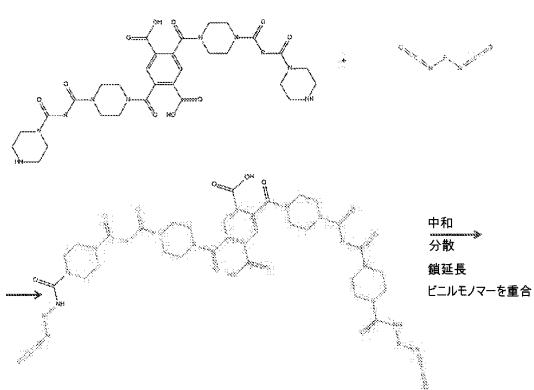
50

【図面】

【図 1】

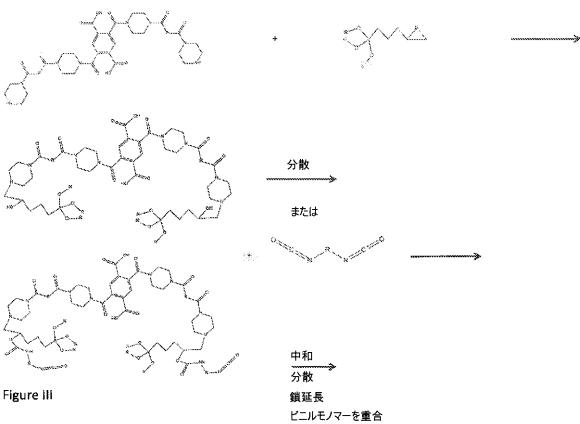


【図 2】



10

【図 3】



20

Figure III

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 D 11/00 (2014.01)	F I	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 177/00 (2006.01)		C 0 9 D 177/00
C 0 9 J 177/00 (2006.01)		C 0 9 J 177/00

米国(US)
ポレイテッド

(72)発明者 エルドディ，ガボール

アメリカ合衆国 オハイオ 44141-3247, クリーブランド, ブレックスビル ロード
9911, ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ, インコーポレイテッド

(72)発明者 ボーラーマディー，ナサー

アメリカ合衆国 オハイオ 44141-3247, クリーブランド, ブレックスビル ロード
9911, ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ, インコーポレイテッド

合議体

審判長 細井 龍史

審判官 橋本 栄和

審判官 杉江 渉

(56)参考文献

特開2005-002276 (JP, A)
特開昭57-115403 (JP, A)
特表2000-515564 (JP, A)
特開2011-094072 (JP, A)
特開平10-310726 (JP, A)
国際公開第2014/126741 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G69/00-69/50
C09D1/00-201/10