

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4180656号  
(P4180656)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 65/333 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01)C08G 65/333  
C08G 73/10

請求項の数 26 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-501832  
 (86) (22) 出願日 平成8年6月7日(1996.6.7)  
 (65) 公表番号 特表2001-515525(P2001-515525A)  
 (43) 公表日 平成13年9月18日(2001.9.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/009529  
 (87) 国際公開番号 WO1996/040815  
 (87) 国際公開日 平成8年12月19日(1996.12.19)  
 審査請求日 平成15年6月5日(2003.6.5)  
 (31) 優先権主張番号 08/476,193  
 (32) 優先日 平成7年6月7日(1995.6.7)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 サザン クレイ プロダクツ インコーポ  
レイテッド  
アメリカ合衆国 78629 テキサス州  
ゴンザレス チャーチ ストリート 1  
212  
(74) 復代理人 弁理士 田村 正  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一  
(72) 発明者 グランシー, チャールズ, ダブリュ.  
アメリカ合衆国 40241 ケンタッキー州  
ルイスビル チッケリング ウッズ ドライブ 3107

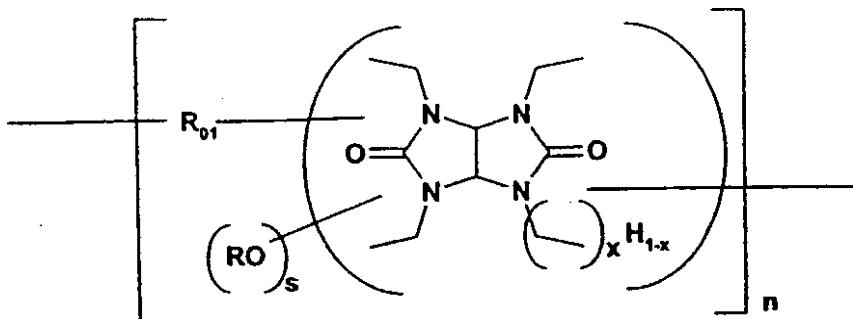
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水溶性アミノプラスチエーテル コポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の式で表される線状アミノプラスチエーテルコポリマー：



10

であって、

上記式中2価R<sub>01</sub>は、下記の式(VIII)：

H - アルキレンオキシド - H (VIII)

で表される2個の活性水素末端基を含むポリアルキレンポリエーテルの残基であり、

上記式(VIII)中、「-アルキレンオキシド-」は結合するかまたは分離している少なくとも2つのアルキレンオキシド単位を含む2価の部分であって、以下の(1)、(2)または(3)：

(1) アルキレンオキシド単位は、直鎖を形成し、末端OHを提供し、

20

または

(2) アルキレンオキシドは、ジアミン、ウレア、カルバメート、フェノキシ、アミド、またはビス・イミドから選択される始動分子に結合し、末端OHを提供し、

または

(3) アルキレンオキシドは、活性水素(式(VIII)における-H)を提供する部分を有する末端基に結合したものであり、

Rは水素、炭素原子1ないし4個を含むアルキルまたは炭素原子1ないし4個を含むアシリル、ROは上記式中のアミノプラスチ骨格残基のアルキレン単位に結合し、

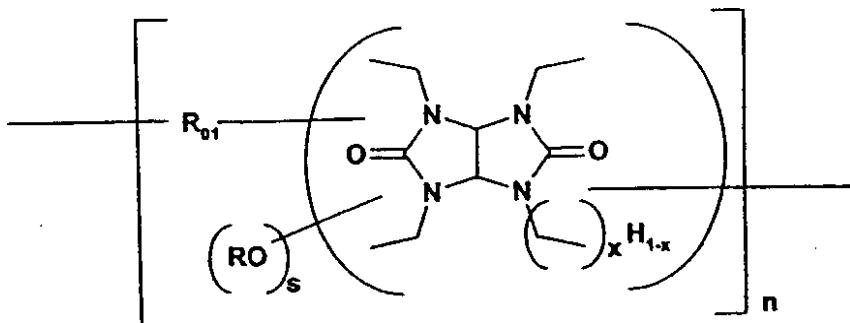
nは少なくとも2の数値を有し、

xは0または1、sは(3+x)-2、そしてコポリマー中のxの平均値が0から0.05まであり、

前記コポリマーを固化または硬化するような架橋または枝分かれのない線状アミノプラスチ-エーテルコポリマー。

#### 【請求項2】

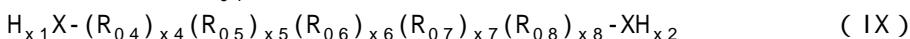
下記の式で表される線状アミノプラスチ-エーテルコポリマー：



20

であって、

上記式中2価R<sub>01</sub>は、下記の式(IX)：



で表される水分散性ポリエーテル化合物の残基であって、上記式(IX)中、

Xは、オキシ(-O-)、スルフィジル(-S-)、アミノ(N-)、カルボキシ(-COO-)、カルボキサミド、シリル、ホスフォリルまたはウレイドから選択される活性水素結合性官能部分であり、

30

R<sub>04</sub>およびR<sub>08</sub>は、炭素原子2ないし8のアルキルであり、

R<sub>05</sub>およびR<sub>07</sub>は、水分散性エチレンオキシド、プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド/1,2-プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド/1,3-プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド/1,2-ブチレンオキシドまたは混合エチレンオキシド/1,4-ブチレンオキシドから選択される1個以上のアルキレンオキシド単位であり、

R<sub>06</sub>は、アルキレンオキシ、アルキレンポリアミン、シクロアルキレンポリアミン、フェノキシ、ウレイド、カルバメートまたはアミドから選択される2価基であり、

x<sub>1</sub>およびx<sub>2</sub>は各々、Xの自由価に等しく、

x<sub>4</sub>、x<sub>5</sub>、x<sub>6</sub>およびx<sub>7</sub>は各々0または1であり、

40

x<sub>4</sub>およびx<sub>6</sub>の1つ以上が1であり；

Rは水素、炭素原子1ないし4個を含むアルキルまたは炭素原子1ないし4個を含むアシリル、ROは上記式中のアミノプラスチ骨格残基のアルキレン単位に結合し、

nは少なくとも2の数値を有し、

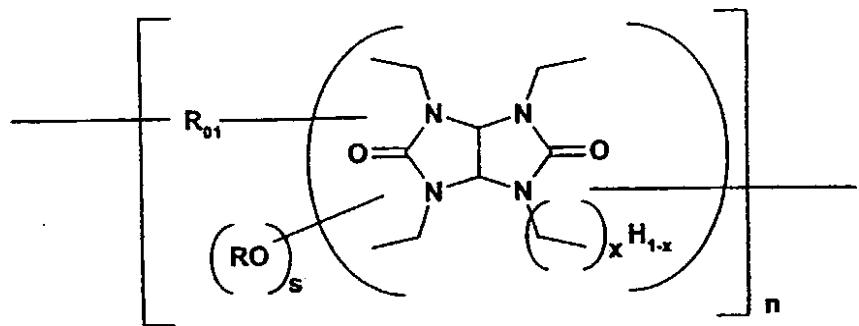
xは0または1、sは(3+x)-2、そしてコポリマー中のxの平均値が0から0.05まであり、

前記コポリマーを固化または硬化するような架橋または枝分かれのない線状アミノプラスチ-エーテルコポリマー。

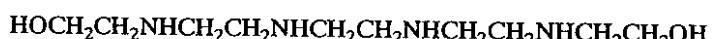
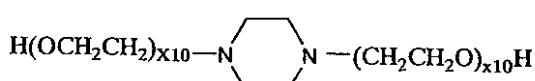
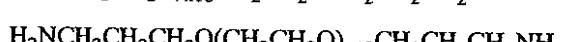
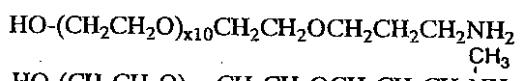
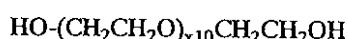
#### 【請求項3】

下記の式で表される線状アミノプラスチ-エーテルコポリマー：

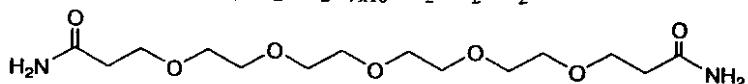
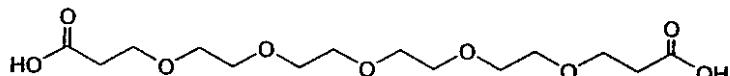
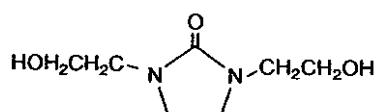
50



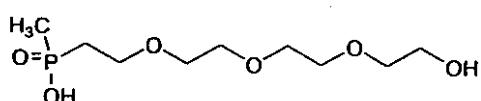
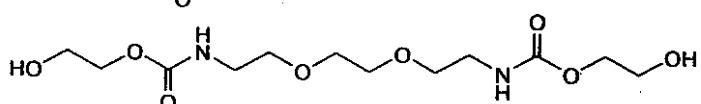
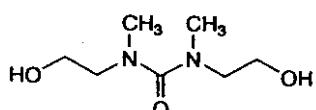
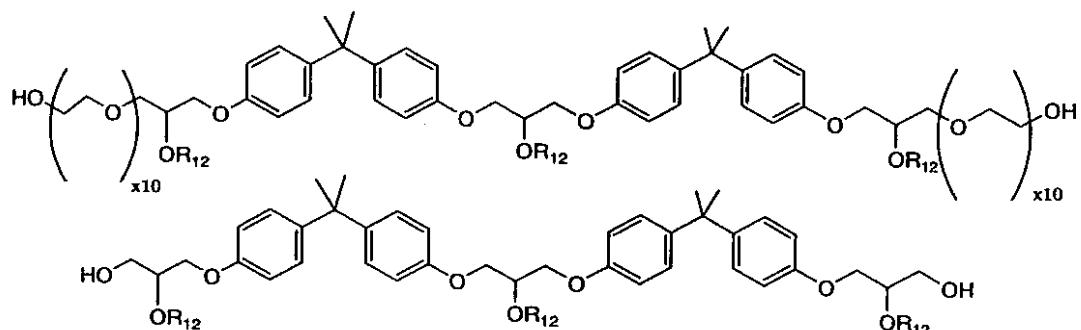
であって、  
上記式中 2 値  $R_{01}$  は、下記の 18 個の式：



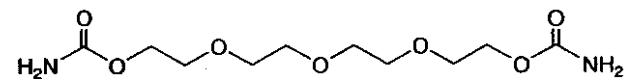
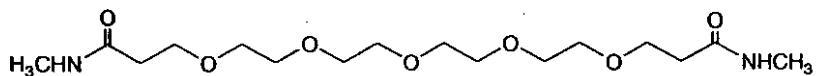
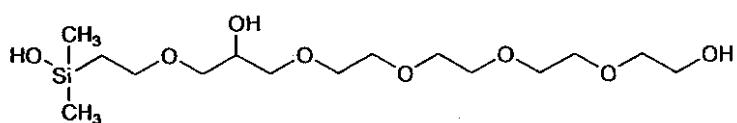
10



20



30



のいずれかで表されるポリアルキレンポリエーテルの残基であり、上記の 7 つのポリアルキレンポリエーテルの式中の  $\times 10$  は、1 ~ 400 の数であり、上記の 2 つのポリアルキレンポリエーテルの式中の  $R_{12}$  は、炭素原子 1 ~ 4 個を含むアルキル基または炭素原子 1

50

~ 3 個を含むアシリル基であり、

R は水素、炭素原子 1 ないし 4 個を含むアルキルまたは炭素原子 1 ないし 4 個を含むアシリル、R O は上記式中のアミノプラスチ骨格残基のアルキレン単位に結合し、

n は少なくとも 2 の数値を有し、

x は 0 または 1、s は (3 + x) - 2、そしてコポリマー中の x の平均値が 0 から 0.05 まであり、

前記コポリマーを固化または硬化するような架橋または枝分かれのない線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。

**【請求項 4】**

n が 2 より大きい数である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。 10

**【請求項 5】**

前記アミノプラスチ骨格残基がアミノプラスチのダイマーおよびオリゴマー成分を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。

**【請求項 6】**

R<sub>01</sub> が水分散性アルキレンポリエーテルから誘導される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマーを含む水含有組成物。

**【請求項 7】**

R<sub>01</sub> が水溶性アルキレンポリエーテルから誘導される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。 20

**【請求項 8】**

前記線状アミノプラスチ - エーテルコポリマーが水分散性である請求項 1 ~ 5、および 7 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。

**【請求項 9】**

前記線状アミノプラスチ - エーテルコポリマーが水溶性である請求項 8 に記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。

**【請求項 10】**

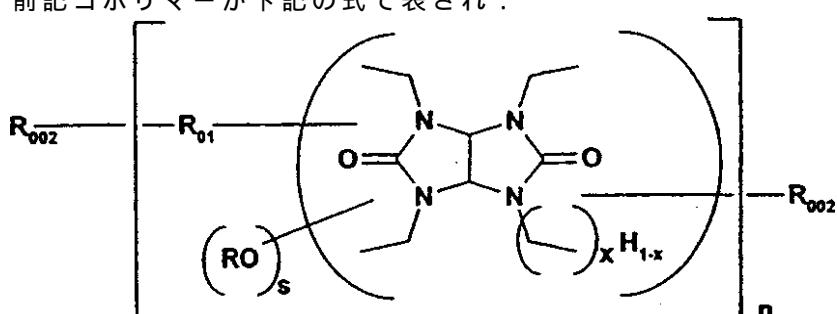
前記線状アミノプラスチ - エーテルコポリマーが 1 個以上のペンドント基を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。

**【請求項 11】**

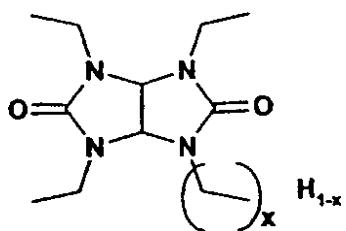
前記ペンドント基が疎水性ペンドント基である請求項 10 に記載の線状アミノプラスチ - エーテルコポリマー。 30

**【請求項 12】**

前記コポリマーが下記の式で表され：



上記式中、各 R<sub>002</sub> は同じまたは異なる末端基であって、水素、-R<sub>01</sub>-H、-OR、-AmP<sup>0</sup>- (OR)<sub>p1</sub>; またはアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル、アルキオキシアルキル、アロキシアルキル、およびシクロアルコキシアルキルからなる群から選択されるその他の一官能有機基であり、p<sub>1</sub> は (3 + x) - 1 に等しい正数であり、AmP<sup>0</sup> は 40



であり、 $x$ は0または1である請求項1～3のいずれかに記載の線状アミノプラスチック-エーテルコポリマー。

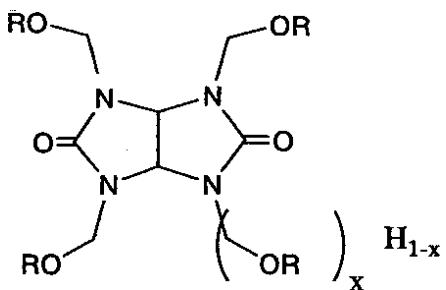
**【請求項13】**

R<sub>01</sub>が、アミノプラスチックと、1,000ないし20,000の分子量を有するポリエチレンオキシドジオールとの縮合から誘導される請求項1に記載の線状アミノプラスチック-エーテルコポリマー。 10

**【請求項14】**

線状アミノプラスチック-エーテルコポリマーの製法であって、触媒的有効量の酸触媒の存在下で、多官能価アミノプラスチックと2個の活性水素末端基を含むエーテルとを所望分子量に達するまで重合反応させることを含み、

前記アミノプラスチックが、下記の式：



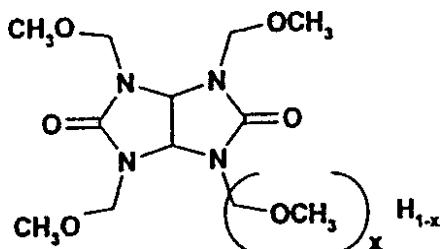
20

で表されるグリコールウリルであり、

上記式中、Rは水素、炭素原子1ないし4個を含むアルキルまたは炭素原子1ないし4個を含むアシルであり、xは0または1であることを特徴とする製法。

**【請求項15】**

請求項14に記載の線状アミノプラスチック-エーテルコポリマーの製法であって、前記アミノプラスチックが、下記の式：



30

で表されるグリコールウリルであり、

上記式中、xは0または1であることを特徴とする製法。 40

**【請求項16】**

前記コポリマーの分子量が12,000から300,000までの範囲である請求項14または15に記載の製法。

**【請求項17】**

前記コポリマーの分子量が20,000から100,000までの範囲である請求項16に記載の製法。

**【請求項18】**

前記コポリマーの分子量が30,000から80,000までの範囲である請求の範囲前記第17に記載の製法。

**【請求項19】**

50

前記酸触媒がプロンステッド - ロウリー酸である請求項 1\_4 または 1\_5 に記載の製法。

**【請求項 2\_0】**

前記酸触媒がスルfonyl 酸である請求項 1\_9 に記載の製法。

**【請求項 2\_1】**

前記 2 個の活性水素末端基を含むエーテルが、ポリエチレンオキシドジオールであり、その分子量 8,000 である請求項 1\_4 または 1\_5 に記載の製法。

**【請求項 2\_2】**

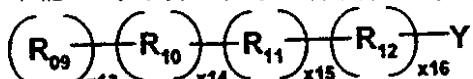
前記酸触媒がドデシルベンゼンスルfonyl 酸である請求項 2\_0 に記載の製法。

**【請求項 2\_3】**

一官能価疎水性試薬が含まれる請求項 2\_0 に記載の製法。

**【請求項 2\_4】**

前記一官能価疎水性試薬がアルコール、チオール、カルボン酸、カルボキサミド、および下記の式で表されるカルバメートのうちの 1 つであり；



上記式中 R<sub>09</sub> は水素、炭素原子 8 ないし 24 個のアルキル、炭素原子 8 ないし 24 個のアルケニル、および炭素原子 8 ないし 24 個のアルキニルであり、R<sub>10</sub> はモノ、ジ、およびトリ（アリール）であり、R<sub>11</sub> はアリール、モノ、ジ、およびトリ（アルカリル）、モノ、ジ、およびトリ（アルクシクロアルキル）、アルケニルおよびアルキニルであり、ここでアルキル、アルケニルおよびアルキニルは 1 ないし 24 個の炭素原子を含み、シクロアルキルは 4 ないし 8 個の炭素原子を含み、R<sub>12</sub> は 1 個以上のアルキレンオキシドであり、Y は OH、SH、COOH、CONHR<sub>08</sub>、および NR<sub>09</sub>COOH のうちの 1 つの活性水素含有基であり、x13、x14、x15 および x16 は 0 または 1 であり、x13、x14、x15 および x16 の 2 つ以上が同時に 1 の数値を有する請求項 2\_3 に記載の製法。

**【請求項 2\_5】**

前記一官能価疎水性試薬がドデシルフェノールエトキシレート類の混合物である請求項 2\_4 に記載の製法。

**【請求項 2\_6】**

前記一官能価疎水性試薬が 1 以上のトリスチリルフェノールエトキシレート類である請求項 2\_4 に記載の製法。

**【発明の詳細な説明】**

**発明の簡単な説明**

エーテルセグメントによって連結したアミノプラスチセグメントを含む水溶性線状アミノプラスチ - エーテル コポリマーである。これらの線状アミノプラスチエーテルは水性コーティング組成物に使用するのに極めて望ましい結合性増粘剤である。

**発明の背景**

アミノプラスチとは本明細書および添付の請求の範囲ではアミンとアルデヒドとの反応生成物およびアミンまたはアミドを含む関連アセタール類を基礎にした熱硬化性樹脂の A 段階群と定義される。商業上最もよく使用されるアルデヒドはホルムアルデヒドであり、最も重要なアミンはウレアおよびメラミンである。それらは成形、接着剤、ラミネート、織物仕上げ剤、永久加工織物、ウォッシュ - アンド - ウエア - 服飾織物、保護コーティング、紙製造、レザー処理、織物の結合剤、鋳物砂、グラファイト抵抗器、焼石膏強化、フォーム構造、およびイオン交換樹脂に用いられる。アミノプラスチ樹脂の重要な構造成分は、少なくとも 1 つのアルコキシまたはアルキロール エーテルまたはエステル官能基が結合したアミノ基である。これらの官能基は縮合 (heterolytic; 異種開裂) 反応に入り、反応のための離脱基 (leaving) 基を提供する。アミノプラスチは典型的には 1 モルあたりそのようなアミノ基を少なくとも 2 個、そしてアミノ基あたり 1 または 2 個の官能基を提供する。縮合反応は低または中程度分子量ポリマー (B - 段階樹脂の製造時に生成する

10

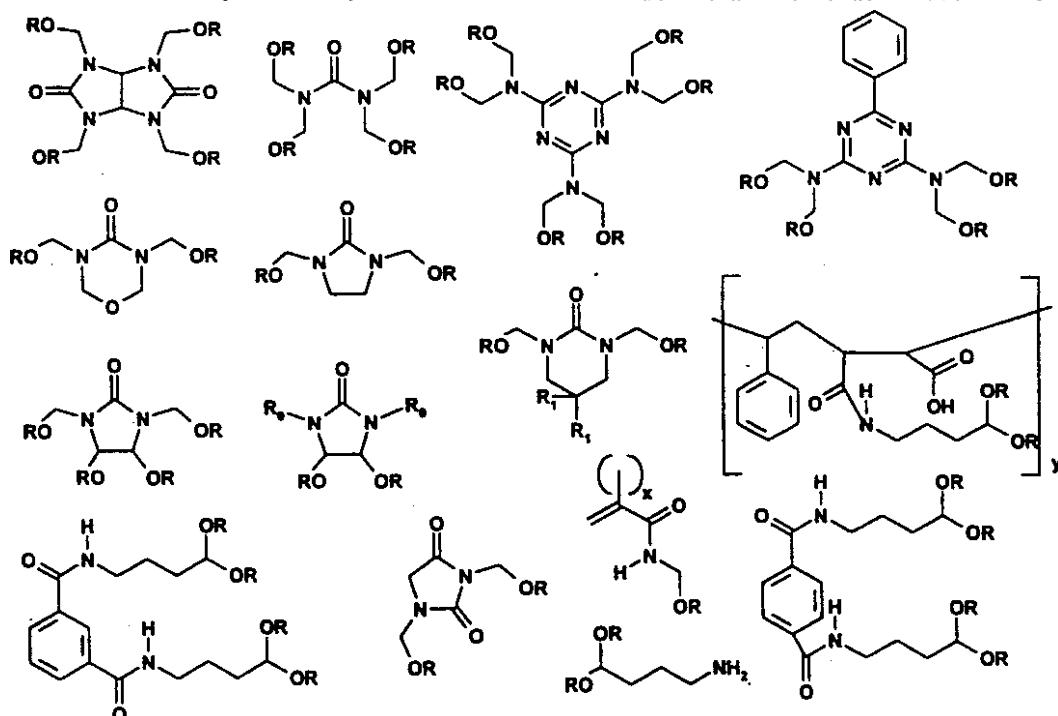
20

30

40

50

ような)、ホモ重合または共重合によって高度に架橋したポリマー(熱硬化性C-段階樹脂の製造に生成するような)を生成することができ、またはその他のタイプの官能価を提供するか、またはそのような官能価を樹脂から除去するような改質を樹脂に加えることができる。例えば、結合メチロール、またはメチロールエーテルまたはエステル基を有するアミノ基を含む出発モノマーを部分的に縮合させ、付加的に異なる官能価(例えばエチレン性不飽和など)を有するモノマーで改質することができる。このような部分的改質はアミノプラスチトをそのような異なる官能基によるhomolytic(ホモリティック；同種開裂)反応によってダイマー化、オリゴマー化または重合することを可能とし、過剰のメチロールおよび/またはメチロールエーテルおよび/またはエステル基を有するアミノプラスチトを形成する。ヘテロリティック(heterolytic)またはホモリティック反応に入ることができるその他の官能基を有するアミノプラスチト骨格をもつことによって、異なる経路によってもこの同じ結果に達することができる。例えば、メタクリルアミドをホルムアルデヒドと反応させてアミノプラスチトを形成し、不飽和によって重合を起こしてペンドントメチロールまたはメチロールエーテルまたはエステル官能基を有する線状ポリマーを作ることができる。このようなアミノプラスチトの例を下記の化学構造式群1に示す:



### 化学構造式群1. アミノプラスチトの部分的リスト

上記式中、Rは水素、炭素原子1ないし約4個のアルキル、および炭素原子1ないし約4個のアシルであり；R<sub>0</sub>は炭素原子1ないし約4個のアルキル、アリール、シクロアルキルなど；R<sub>1</sub>は炭素原子1ないし約4個のアルキル；xは0または1、そしてyは少なくとも2である。

このようなアミノプラスチトのRO-官能価はアルキロール(例えばメチロール)またはアルキロールエーテルまたはエステル(例えばメチロールエーテルまたはエステル)官能基の離脱基を提供する。アルキロール(例えばメチロール)、アルキロールエーテル(例えばメチロールエーテル)またはアルキロールエステル(例えばメチロールエステル)基はそれ自体、縮合してROH揮発性化合物または水を生成することができる。それらは相補的官能基、例えば活性水素基を含む化合物、例えば第一および第二アミン、カルボン酸、アルコール、フェノール、メルカプタン、カルボキサミド(ウレア、チオウレアからのアミドを含む)などと縮合できる。

大部分のアミノプラスチトは少量のダイマーおよびオリゴマー生成物を含む。これらの生成物はアミノプラスチト製造時に形成されるもので、アミノプラスチトモノマー間の初期縮合物である。ダイマーおよびオリゴマー生成物はアミノプラスチトモノマーより実質上多くの-

10

20

30

40

50

O R 官能価を含む。

上記のように、アミノプラスチックを用いて熱硬化性樹脂構造を形成する。それらは少なくとも2つのR O - 官能基を含むので、それらは、少なくとも2つの相補的官能基を含む系の反応に用いられる。アミノプラスチックは樹脂処方に多くの成分の一つとして加えられることが多い。このような実施態様では、アミノプラスチックとその他のいかなる組成物成分との間にも顕著な段階的反応はない。このような状態では、その組成物のどの特異的成分とアミノプラスチックとが反応するかについて、いかなる正確さでも確認することはできない。

用語“結合性増粘剤”は非イオン性疎水性改質水溶性ポリマーであって、水溶液中でそれ自身およびその他の種類、例えばラテックス粒子と相互作用できる上改質水溶性ポリマーであることは当業者には公知である。それらは普通ポリエチレンオキシド プレポリマーとイソシアネートとを重合して作る。疎水性改質のためには大きいアリール、アルキル、またはアリール／アルキル基を有するモノオールまたはジオール類を含める。それらは多くの特許に記載されている。1984年1月17日に特許が成立したホイ(Hoy)らの米国特許第4,426,485号はこれらの物質を“一団となった(bunched)1価疎水性基のセグメントを有する水溶性、熱可塑性、有機ポリマー……”として広範囲に記載している。この特許は、先行技術の説明の部において、先行技術の主要セグメントについて論じ、そこに述べられた結論を支持せずに、このような説明を参照してこの発明の背景にしている。

エモンズ(Emmons)らの2つの特許米国特許第4,079,028号および米国特許第4,155,892号(それぞれ1978年3月14日および1979年3月22日に特許された)は、親水性ポリエーテル基によって相互連結した疎水性基を含むポリウレタン結合性増粘剤類を記載している。それらの増粘剤は非イオン性である。

ホイらおよびエモンズらの特許の記載に基づく市販の結合性増粘剤が多数ある。

水に担持されたポリマー系(本発明の特徴づけの部に取り上げたものも含む)の使用の背景は、その主題に関する多くの文献、例えば米国特許第4,426,485号、第4,155,892号、第4,079,028号；第3,035,004号；第2,795,564号；第2,875,166号および第3,037,952号など、に示されている。本発明の重合増粘剤は米国特許第2,875,166号および第3,035,004号およびカナダ特許第623,617号に開示された重合系における重合増粘剤の代替物としても適する。

本発明の目的では、および先行技術を議論する場合は、アミノプラスチックの骨格単位は、アミノプラスチック構造から、アミノプラスチックのアルキロールまたはアルキロールエーテルまたはエステルのアルキレンに結合したR O - 異脱基を引いたものである。その場合どのR O - leaving基がアミノプラスチックから除去されるかは無関係である。その骨格単位は本明細書および請求の範囲においては“Amp”と記載される。

下記の説明およびその請求において、アミノプラスチック含有組成物およびこのような組成物の前駆体に関して用いられる用語“水分散性”とは、水溶性か、または安定粒状形で機械的に水に分散できるものを指す。安定粒状形とは、長時間後もその化学的特性を保持するものである。それは通常の周囲条件で長時間このような安定粒状形のまま水と機械的に混じり合うことができる。

ポリマーを特徴づけるために本明細書および請求の範囲中に用いる用語“線状”とは、そのポリマーを固化、または硬化する架橋または枝分かれのないポリマーを指す。“完全線状の”ポリマーは、架橋および枝分かれのないポリマーである。線状ポリマーは完全線状ポリマーであっても、そうでなくてもよい。

本明細書に用いるシンボルおよび名称は、特に処方および式に用いる場合、特別に記載のない限り、一貫して用いるものとする。

### 発明

本発明は、ポリマーのバックボーン構造を生成するために、ウレタン形成性重合反応には依存しない製法によって作られるアミノプラスチック-エーテル コポリマーに関する。

本発明は、下記の式で表される新規の線状アミノプラスチック-エーテル コポリマーに関する

10

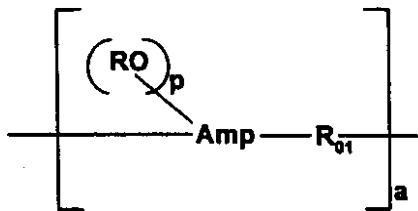
20

30

40

50

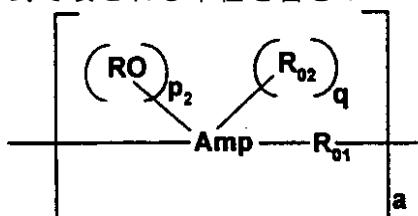
るものである：



I.

上記式中、2価の $R_{01}$ は2価アルキレンオキシ含有部分を含み、Ampは上記のようにアミノプラスチックの骨格残基であり、Rは上に定義したものであり、pはAmpの自由価(free valence)マイナス2に等しい正の数であり、ROはAmpのアルキレン単位に結合し、aは1より大きい数、好適には2より大きい数である。Ampはアミノプラスチックのダイマーおよびオリゴマー成分を含む。本発明の非常に好適な実施態様において、 $R_{01}$ は分散性アルキレンポリエーテル、好適には水溶性アルキレンポリエーテルであり、そして本発明の新規の線状アミノプラスチックコポリマーは分散性であり、より好ましくは水溶性である。

さらに、本発明は、1つ以上のペンドント基、好適には疎水性ペンドント基を有する新規の線状アミノプラスチック-エーテルコポリマーに関する。このようなコポリマーは下記の式で表される単位を含む：

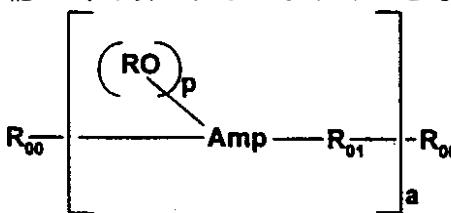


II.

上記式中、

$R_{02}$ はRO-とは異なる疎水性基である：それはヘテロ原子によってAmpに共有結合し、少なくとも2つの炭素原子、好適には少なくとも2つの連続炭素原子を含み、 $p_2$ はAmpの自由価マイナス( $2+q$ )に等しい数であり、qは正の数である。このコポリマーの $q/a$ 比が少なくとも約0.01であるのが好ましい。

本発明の他の実施態様において、新規の線状アミノプラスチック-エーテルコポリマーは、そのコポリマーを構成する単位の1成分によって、またはコポリマーを効果的にエンドキャップして末端基を形成する一官能基によって特徴づけられる末端基を有する。これは下記の式で表されるコポリマーを与える：



Ia.

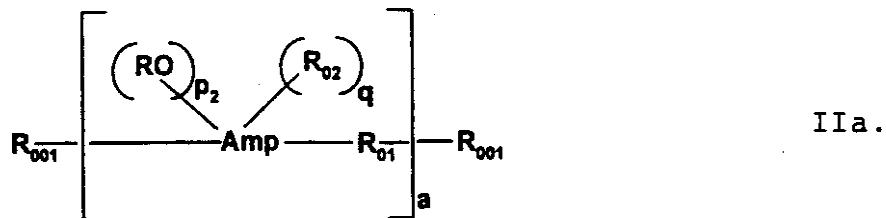
上記式中、各 $R_{00}$ は同じかまたは異なる末端基、例えば水素、 $R_{01}-H$ 、Amp結合-(OR)<sub>p1</sub>、-Amp-(OR)<sub>p1</sub>、または任意のその他の一官能有機基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル、アルキオキシアルキル、アロキシアルキル、シクロアルコキシアルキルなどであり、 $p_1$ はAmpの自由価マイナス1に等しい正の数である。さらに、本発明は下記の式で表されるコポリマーを包含する：

10

20

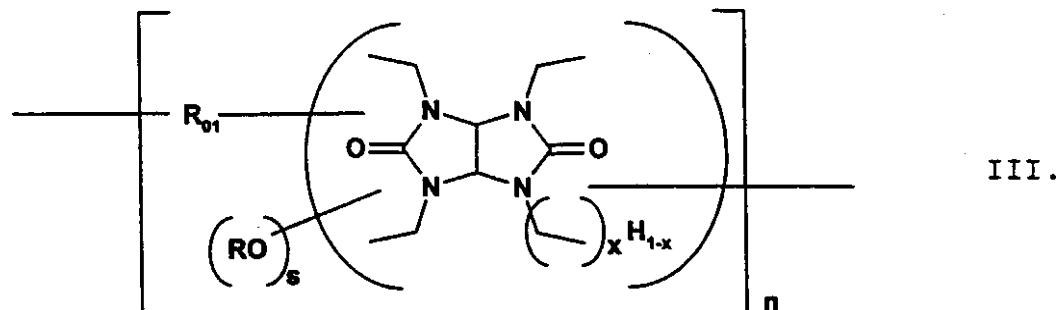
30

40

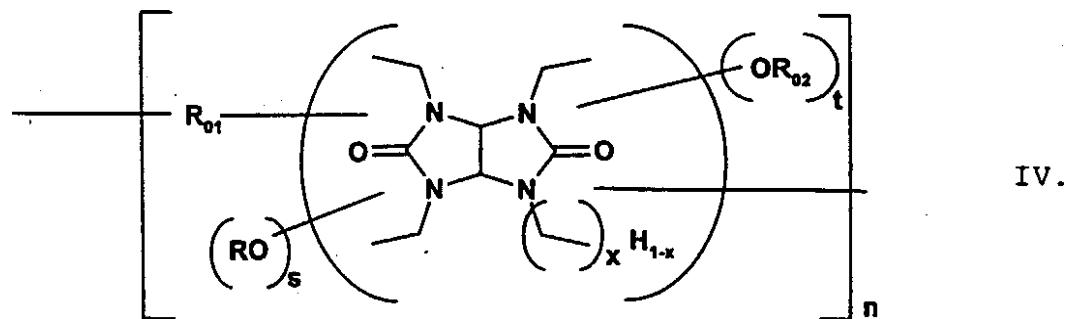


上記式中、各  $R_{001}$  は同じであるかまたは異なり、 $R_{00}$  または  $R_{02}$  である。

本発明の好適な線状アミノプラスチ - エーテル コポリマーは下記の式で表される単位を含む：



上記式中  $R_{01}$  および  $R$  は上記のものであり、 $n$  は少なくとも 2 の数であり、 $x$  は 0 または 1 であり、 $s$  は  $(3 + x) - 2$  であり、上記ポリマーにおける  $x$  の平均値は約 0 ないし約 0.05 である。本発明のその他の好適な組成物は下記の式で表される新規の線状アミノ 20  
プラスチ - エーテル コポリマーである：

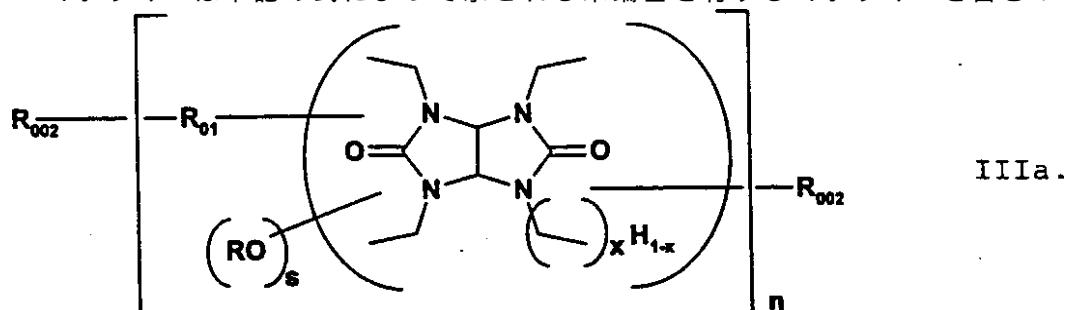


上記式中、 $s + t$  は、(i) 下記で表される部分



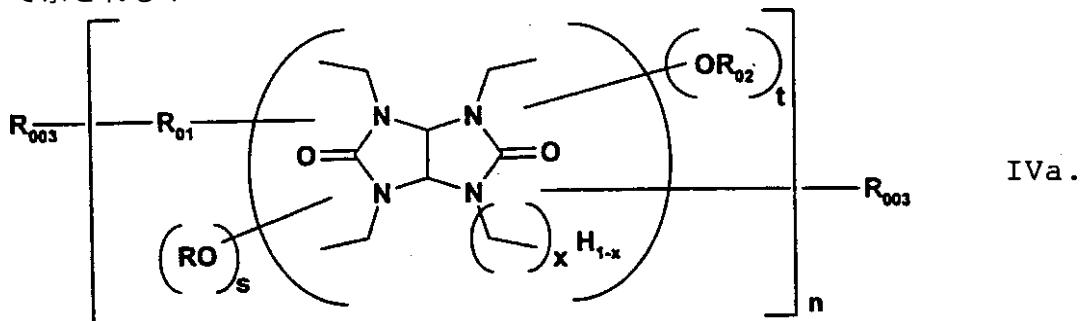
の自由価、および (ii) 4 -  $x$  に等しく； $t / s + t$  の平均値は約 0.01 ないし約 0.5 である。

本発明のさらに好適な実施態様において、本発明の新規の線状アミノプラスチ - エーテル 40  
コポリマーは下記の式によって示される末端基を有するコポリマーを含む：



上記式中、各  $R_{002}$  は同じかまたは異なる末端基、例えば水素、 $-R_{01}-H$ 、 $-(OR)_p$ 、 $-Amp^0-(OR)_p$ 、または任意のその他の一官能有機基、例えばアルキル、シ

クロアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル、アルキオキシアルキル、アロキシアルキル、シクロアルコキシアルキルなどであり、 $p_1$ は  $Amp^0$  の自由価マイナス 1 に等しい正の数である。 $Amp^0$  は式 V に示される。本発明の好適実施態様において、本発明の線状アミノプラスチ - エーテル コポリマーは、コポリマーの性能（パーフォーマンス）に影響する末端基を有するコポリマーを含む。このような実施態様は下記の構造によって示される：



10

上記式中、各  $R_{003}$  は同じかまたは異なる末端基、例えば水素、 $-R_{01}-H$ 、 $-(OR)_p$ 、 $-Amp^0-(OR)_{p1}$ 、 $-OR_{02}$  または任意のその他の一官能有機基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリル、アラルキル、アルキオキシアルキル、アロキシアルキル、シクロアルコキシアルキルなどであり、 $p_1$  は  $Amp^0$  の自由価マイナス 1 に等しい正の数である。 $Amp^0$  は  $Amp$  と同じ意味を有する。

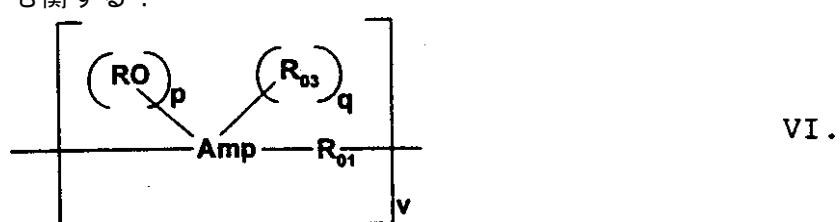
20

式 I、Ia、II、IIa、III、IIIa、IV、および IVa に示される上記の特徴づけにおいて、各  $-OR$  および  $-OR_{02}$  基は  $Amp$  中の窒素に結合したヒドロカルビル部分によって  $Amp$  に直接結合している。

本発明は上に定義した組成物の任意の 1 種類以上を含む水性系に関係する。本発明は水が主要量存在し、式 I、Ia、II および IIIa のアミノプラスチ性組成物の 1 種類以上が少量存在する組成物を含む粘稠な水にも関係する。アミノプラスチ性組成物が式 III、IIIa、IV および IVa のアミノプラスチ性組成物であるこのような粘稠水含有系が特に好ましい。特に好ましい水性系はコーティング、接着剤、冷却剤、凝集剤、化粧品、インキ、織物印刷、ペースト、パーソナルケア製品、繕い用品、圧媒液などの組成物である。

30

さらに、本発明は主要部分の水と、少量の下記の式の結合性増粘剤とを含む水性組成物にも関する：



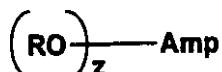
上記式中、 $R_{03}$  は  $R_{02}$  の定義において説明されるように 1 値の疎水性物質で、 $v$  は約 2 ないし約 10,000 の平均値をもち、“分散ポリマー”的量は結合性増粘剤の量より大きく、分散ポリマーがその組成物のための重要な用途を提供する。この意味で、分散ポリマーは一般的には溶媒分散性である、すなわち、それは溶媒によって溶解される性質をもち、その組成物を乾燥すると、すなわち、存在する水および溶媒を除去すると、分散したポリマーは硬化して固体の熱硬化性構造または固体の熱硬化性樹脂になる。

40

本発明のその他の特徴は線状アミノプラスチ - エーテル コポリマーの製法である。その方法は、酸触媒、特にブレーンステド - ロウリー酸の触媒的有効量の存在下における多官能アミノプラスチと 2 個の活性水素末端基を含むエーテルとの共重合反応を含む。その反応を所望分子量が得られるまで続ける。コポリマーの所望分子量はそのコポリマーの使用目的に依存する。コポリマーの分子量は約 12,000 から約 300,000 まで、好適には約 20,000 から約 100,000 まで、最も好適には約 30,000 から約 8

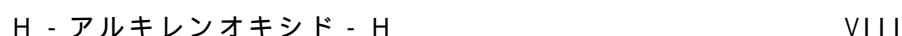
50

0,000までの範囲であり得る。アミノプラスチックは下記の一般式で表される重合性樹脂であり：



## VII.

上記式中、 $z$  は少なくとも 2 の数値を有する正の数である。2 個の活性水素末端基を含むエーテルは種々さまざまの組成物を含む。それらの好適群は非イオン性である。このようなエーテル類の好適群の例は下記の式で表されるポリアルキレンオキシドであり：

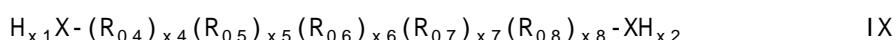


上記式中、“アルキレンオキシド”は少なくとも 2 つのアルキレンオキシド単位を含む 2 価の部分である。ここで；

10

1. アルキレンオキシド単位は直鎖を形成し、末端 OH を提供し、または
2. アルキレンオキシドは始動分子、例えばジアミン、ウレア、カルバメート、フェノキシ、アミド、ビス・イミドなど、に結合し、末端 OH を提供し、および / または
3. アルキレンオキシドは活性水素（式 VIII における - H）を提供する部分を有する末端基に結合する。

このような好適群のその他の例は、下記の式で表される水分散性ポリエーテル化合物である：



上記式中、

20

X は活性水素結合性官能部分、例えばオキシ (- O - )、スルフィジル (- S - )、アミノ (- N - )、カルボキシ (- COO - )、カルボキサミド、シリル、ホスフォリル、ウレイドなど；

$\text{R}_{04}$  および  $\text{R}_{08}$  は炭素原子 2 ないし約 8 のアルキル；

$\text{R}_{05}$  および  $\text{R}_{07}$  は 1 個以上のアルキレンオキシド単位；例えば水分散性エチレンオキシド、プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド / 1, 2 - プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド / 1, 3 - プロピレンオキシド、混合エチレンオキシド / 1, 2 - ブチレンオキシド、混合エチレンオキシド / 1, 4 ブチレンオキシドなど；

$\text{R}_{06}$  は、例えばアルキレンオキシ、アルキレンポリアミン、シクロアルキレン ポリアミン、フェノキシ、ウレイド、カルバメート、アミドなどの 2 価基；

$x_1$  および  $x_2$  は各々、X の自由価に等しく；

30

$x_3$ 、 $x_4$ 、 $x_5$ 、 $x_6$  および  $x_7$  は各々 0 または 1 であり、 $x_4$  および  $x_6$  の 1 つ以上が 1 である。

式 IX に包含されるポリエーテル類の限られた群の特殊例は、ユニオン・カーバイド・ケミカルズ & プラスチックス社 (Union Carbide Chemicals & Plastics, Inc.) および B A S F Wyandotte からそれぞれ販売されるカーボワックス（登録商標）およびプルロニック（登録商標）ポリエーテル ジオールである。式 IX に包含されるアルキレンオキシドを基礎とする種々の官能性液体がユニオン・カーバイド・ケミカルズ & プラスチックス社および B A S F Wyandotte から販売されている。ポリエーテル試薬の分子量は約 106 以下から約 35,000 以上までの範囲でよい。

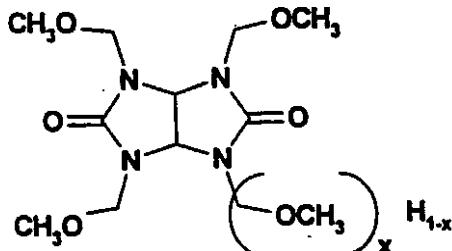
発明の詳細な説明

40

式 I で表される線状アミノプラスチック - エーテル コポリマー（以下参照）は酸触媒の存在下における多官能アミノプラスチックと二官能ポリエーテル（単独で、または式 X II および X III を参照して特徴づけられるような他のポリオールと共に）との新規の縮合反応によって作られる。上記のように、先行技術においてはアミノプラスチックを多官能化合物と縮合させて熱硬化性樹脂または熱硬化性生成物（すなわち C 段階樹脂）を生成する。本発明の反応は線状コポリマーを生成する。例えば式 I、II、III、IV、および V のコポリマーは液体かまたは溶媒溶解性および水分散性熱可塑性固体のどちらかである。本発明はアミノプラスチック試薬を変換して結合性増粘剤コポリマーを作る。アミノプラスチック試薬には下記のものが含まれ（ただしこれらに制限されるものではない）；すなわちメラミン、ウレア、ベンゾグアナミン、グリコールウリルなどのアルデヒド反応生成物が含ま

50

れ、前述の化学構造式群1に記載のものを含む一連のアミノプラスト(ただしこれらに制限されるものではない)が生成される。これらのうちのいずれも結合性増粘剤の製造に使用できるが、グリコールウリル、例えば式Xで表され、

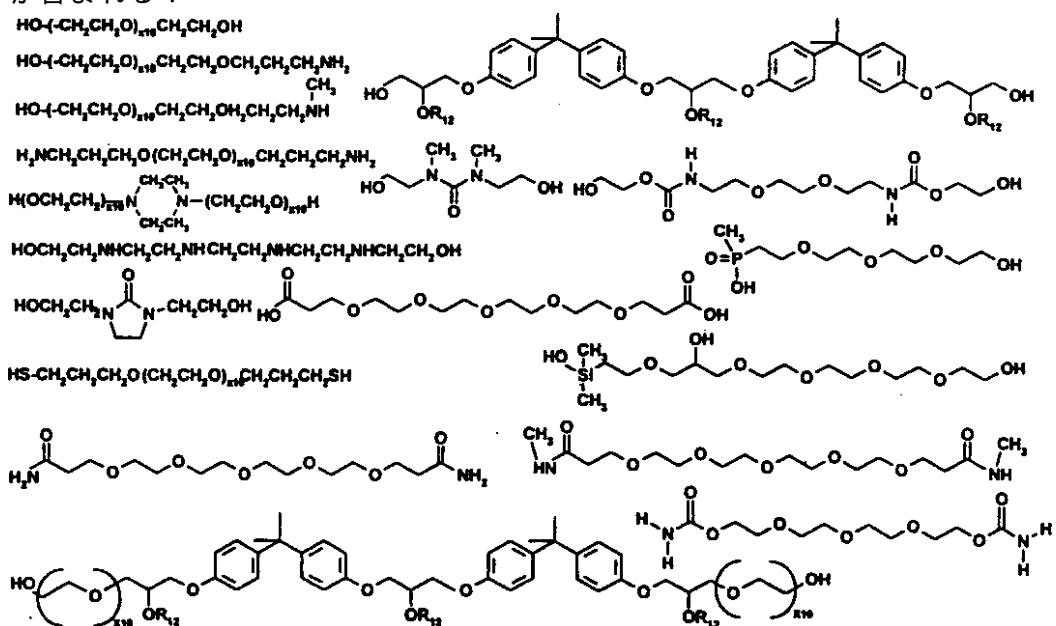


X.

10

上記式中、Rおよびxが上に定義されたものである化合物類は、例えば式IXに包含されるようなポリエーテル化合物と反応させるととき、適切な加水分解安定性を示し、結合性増粘剤含有コーティング組成物のための商業上の規準に合格する。しかし、このようなアミノプラストと、アミド類およびカルバメート類からの例えばチオールおよびNH基との反応生成物(式IXに包含される)はアミノプラストエーテル結合よりも加水分解的に遙かに安定である。このような反応体の使用は加水分解的に最も安定なアミノプラスト性コポリマーの製造を可能にする。

適切なポリエーテルには下記の式で表されるような種々のポリアルキレンポリエーテル類が含まれる:



20

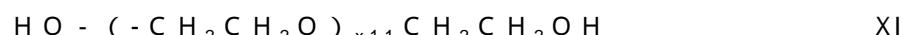
30

## 化学構造式群2. ポリアルキレンポリエーテルの部分的リスト

上記式中、 $x \times 10$ は約1から約400までの数値を有し、 $R_{12}$ は炭素原子1ないし約4のアルキル、または炭素原子1ないし約3までのアシルである。好適ポリエーテルは水溶性である。最も好適なポリエーテルは、大部分のアルキレン基がエチレンであるアルキレンポリエーテルである。最も望ましいポリエーテルは分子量約1,000から約20,000を有するポリエチレンオキシドジオール類である。

40

望ましいポリエチレンオキシドジオール類の例は、下記の式で表され、



上記式中、 $x \times 11$ は約20から約500まで、好適には約50から約350まで、最も好適には約100から約250までの数値を有する。

さらに望ましい本発明の実施態様は、本発明の線状アミノプラスト-エーテルコポリマーを、コポリマーの反復構造中に下記の単位構造を低モル比率で含めることによって改質

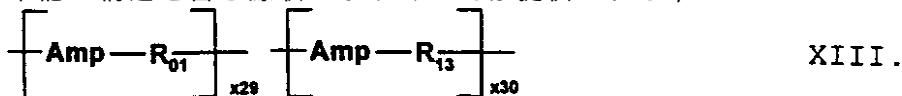
50

することである：

- Amp - R<sub>13</sub> - -

XII

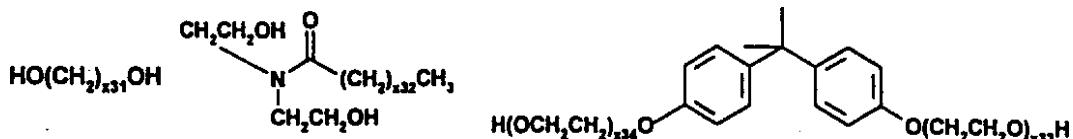
上記式中、R<sub>13</sub>はR<sub>01</sub>より大きい疎水性を有するジオールの残基であり、それによって、下記の構造を含む線状コポリマーが提供される；



XIII.

上記式中、x29はx30より大きい数値を有する。好適にはx30/x29は約1より小さく、約0.33より小さいのが好ましい。このようなR<sub>13</sub>基の例は次のようなものである：

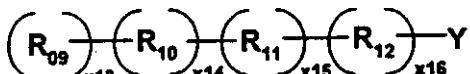
10



上記式中、x31は約8ないし約20の数値を有し、x32は約8ないし約23の数値を有し、x33およびx34は0ないし約8の数値を有する。式 XIII線状コポリマーを、上で論じたような式 I a、I I a、I I I aおよびV aの末端基を有するように改質してもよい。

本発明は、“式 I および X I I I に包含され、疎水性ペンダント基も含む線状アミノプラスチック - エーテル コポリマー”も包含する。これはアミノプラスチック - エーテル コポリマーの線状バックボーンのアミノプラスチック成分から延びる著しく疎水性の基の存在によって説明される。このような疎水性基は式 V I に示されるように、エーテルまたはエステル基によって上記バックボーンに結合するのが普通である。この疎水性物質の性質は、生成する結合性増粘剤としてのアミノプラスチック - エーテル コポリマーの性能を高めることができる。疎水性物質に存在する芳香族基、例えばフェニル、ビフェニル、アントラシルなどは、水に用いるときの高剪断粘度特性のため、完全脂肪族基含有基に基づく疎水性物質よりも良い。ラテックス塗料に本発明の結合性増粘剤を使用する場合には特にそうである。適した疎水性基は下記の式で表される、アルコール、チオール、カルボン酸、カルボキサミド、およびカルバメートから誘導される：

20

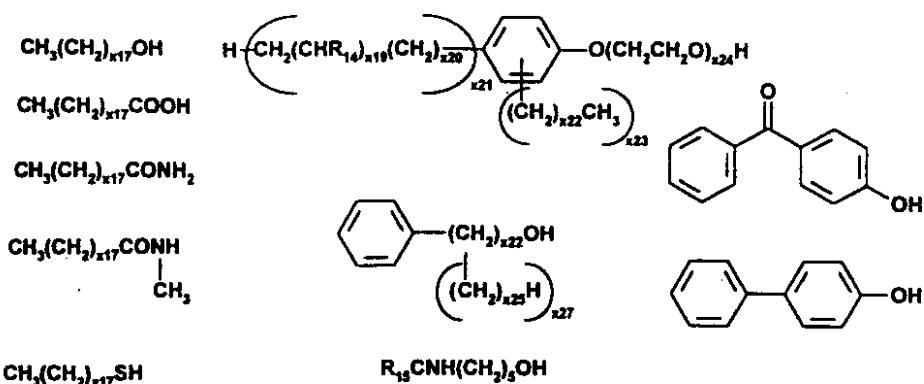


XIV.

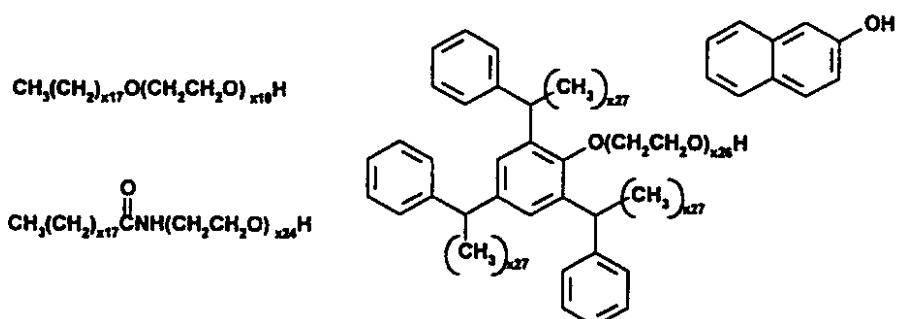
上記式中、R<sub>09</sub>は水素、炭素原子8ないし約24個のアルキル、炭素原子8ないし約24個のアルケニル、炭素原子8ないし約24個のアルキニルであり、R<sub>10</sub>はモノ、ジおよびトリ（アリール）であり、R<sub>11</sub>はアリール、モノ、ジおよびトリ（アルカリル）、モノ、ジおよびトリ（アルクシクロアルキル）、アルケニルおよびアルキニルである；ここでアルキル、アルケニルおよびアルキニルは1ないし約24個の炭素原子を含みシクロアルキルは約4ないし約8個の炭素原子を含み、R<sub>12</sub>は1個以上のアルキレンオキシドであり、Yは活性水素含有基、例えばOH、SH、COOH、CONHR<sub>08</sub>、NR<sub>09</sub>COOHなどであり、x13、x14、x15、およびx16は0または1であり、x13、x14、x15、およびx16の2つ以上が同時に数値1を有する。このような疎水性基の例は下記に示すような前駆化合物であり、これらから疎水性物質が誘導される：

30

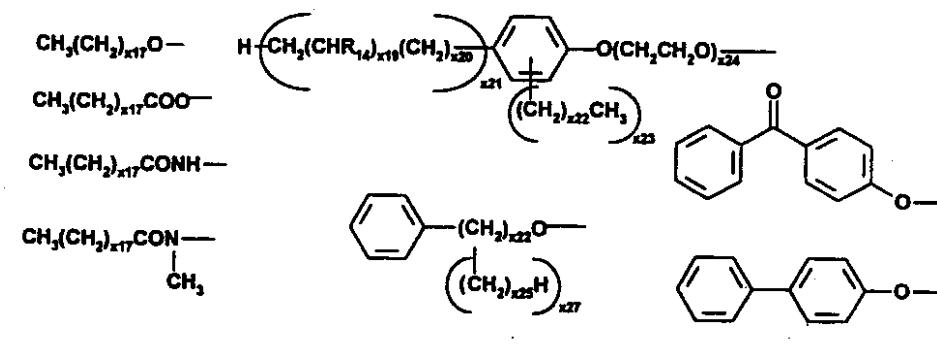
40



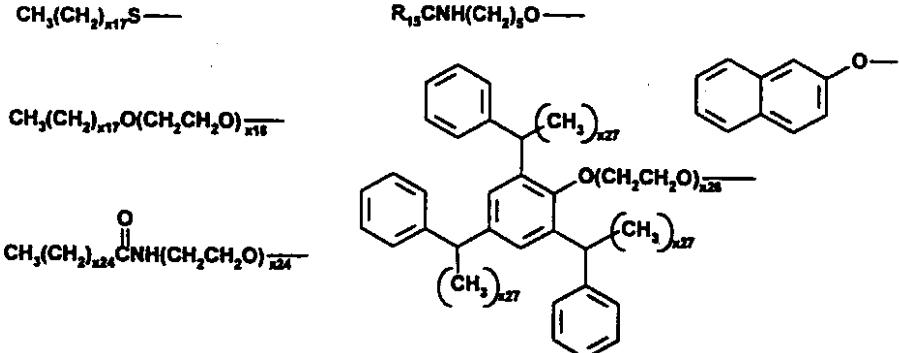
10



この際誘導される疎水性物質は次のものである：



20

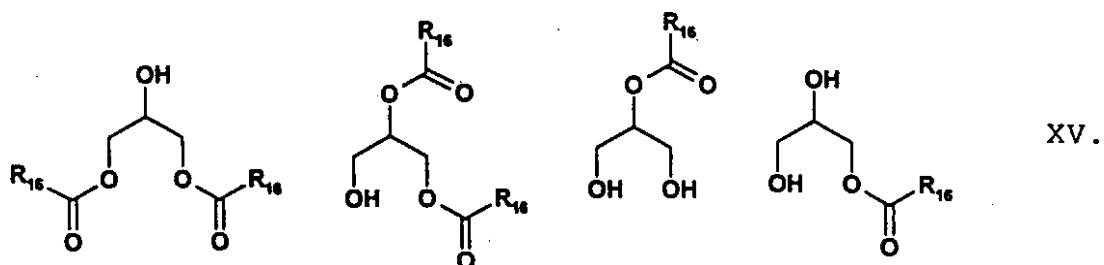


30

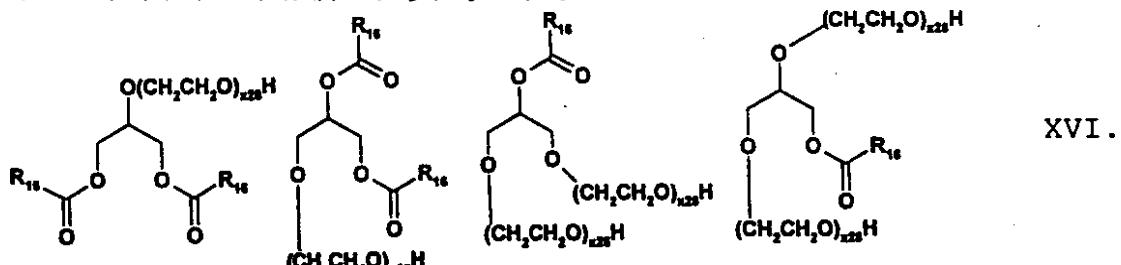
上記式中、 $\text{R}_{14}$  は水素または約炭素原子 1 ないし 12 個のアルキル、 $\text{R}_{15}$  は炭素原子 8 ないし 24 個のアリールまたはアルキル、 $x_{17}$  は 7 ないし 23 の数値を有し、 $x_{18}$  は 1 ないし約 20 の数値を有し、 $x_{19}$  は 0 ないし約 8 の数値を有し、 $x_{20}$  は 0 または 1、 $x_{21}$  は 0 または 1、 $x_{22}$  は 1 ないし約 20 の数値を有し、 $x_{23}$  は 1 ないし約 23 の数値を有し、 $x_{24}$  は 0 ないし約 120 の数値を有し、 $x_{25}$  は 1 ないし約 20 の数値を有し、 $x_{26}$  は約 8 ないし約 60 の数値を有し、 $x_{27}$  は 0 または 1、 $x_{19}$  と  $x_{20}$  との合計は 1 ないし約 23、 $x_{22}$  と  $x_{25}$  との合計は 1 ないし約 20 である。このような疎水性物質の他の群は一部酸化された脂肪酸グリセリド、例えば一部酸化された亜麻仁油、トールオイル、綿実油、ひまし油、ココナッツ油、コーンオイル、オイチシカ油、シソ油、ポピーシードオイル、菜種油などを基礎とする。このような疎水性物質のさらに別の群は、このような一部酸化された脂肪酸グリセリドのエトキシレート類である。このようなエステルの例は次のものである

40

50



上記式中、 $R_{16}$ は脂肪酸グリセリドの天然脂肪酸成分のヒドロカルビル部分である。それらのエトキシレートは次のように示される



上記式中、 $\times 28$ は1ないし約200の数値を有し、 $R_{16}$ は天然油の天然脂肪酸成分である。

疎水性物質の選択は主として本発明の結合性増粘剤の用途に依存する。例えば、疎水性基のないコポリマーは水中で、水性組成物と共に、湿潤剤および粘度制御特性を与える。要求の厳しい水性塗料領域では、本発明のアミノプラス - エーテル コポリマーの成分として疎水性物質を含むのが望ましい。上記の疎水性物質のいずれもがラテックス塗料の粘度に好都合な影響を与える。しかし、ある種の疎水性物質がある種のアミノプラス - エーテル コポリマーと組み合わせたとき、最も要求の厳しい商業上の規準を実質上満足する結合性増粘剤を与える。例えば疎水性物質としてドデシルフェノール エトキシレートを用いたとき、ウレタンをポリマーバックボーンにした結合性増粘剤の製造によく用いられるノニルフェノールおよびオクチルフェノール エトキシレートに比較して、特に望ましい高剪断粘度特性、スパッター抵抗および半光沢塗料における光沢保留性が得られる。トリスチリルフェノール エトキシレート類の使用は、半光沢塗料の光沢をさらに改善し、I C I コーンおよびプレート粘度計によってフラットラテックス塗料を測定することにより、より良い高剪断抵抗が与えられることも認められている。この結合性増粘剤にビスフェノールAを反応させると（式XIIIのコポリマーを形成するために）、セルロース系誘導体と一緒に結合性増粘剤を用いるときに共通におきるシネレシス（離液）を減らすことができる。本発明は特に上記の化学構造式群1に記載したものを含むあらゆるアミノプラスを使用して本発明のコポリマーを作ることに関係する。これらのアミノプラスのなかで、非常に性能のよい結合性増粘剤が、グリコールウリルとアルキレンオキシドグリコールとを反応させ、疎水性ペンダントおよび/または末端部分が挿入されたコポリマーを生成することによって得られる。

本発明のアミノプラス - エーテル コポリマーの製造は、溶媒またはメルト重合によって行われる。アミノプラス、例えばグリコールウリル、をベースにした結合性増粘剤の典型的製法は、アミノプラス（例えばグリコールウリル）と、式IXの範囲内のポリエーテル化合物（例えばユニオン・カーバイド・ケミカルおよびプラスチックス社、Danbury、CT、から市販されるカーボワックス（登録商標）ポリエーテル）（式XIの範囲内により疎水性の大きいポリエーテルを添加した、または添加しない）と、エトキシリ化疎水性物質を、アルキル化ベンゼン（例えばトルエンまたはキシレン）のようなストリッピング溶媒に溶解することを含む。これら試薬を混ぜ合わせる前に、各々を、トルエン、キシレン、またはそれらの混合物と共に沸騰留することによって、またはその他の乾燥法によって乾燥する。溶媒中の試薬類の総濃度は約10ないし約60重量%に維持される。混合物温度は約60～140、より好適には約80～120にする。それから酸触媒、例えばスルフォン酸触媒、を加える。反応混合物を減圧下に置き、反応の進行のためには除

10

20

30

40

50

去しなければならないアルコール副産物と共に沸するトルエン／キシレンの着実な蒸留を生起する。新鮮な溶媒を絶えず加えて一定レベルを保持する。ガードナー気泡管によって測定し、与えられた高レベルの粘度に達するまで、または粘度増加がやむまで、反応を続ける。このような粘度増加はコポリマーの分子量増加を示唆する。

#### 溶媒プロセスの詳細な説明

1. ポリエーテル ポリオール、疎水性物質および共沸溶媒（例えばトルエン）をヒーター、温度測定器、窒素流入口、およびディーンスターク（Dean Stark）水流トラップおよび凝縮器を備えた適切な大きさの容器に入れる。

2. 工程1の混合物を還流加熱し、その混合物を共沸蒸留によって乾燥する。水除去がやんだとき、混合物を約100℃に冷却し、水流トラップを取り除く。蒸留カラムおよび受け器を容器に取り付ける。  
10

3. グリコールウリル（例えばパウダーリンク1174）を加え、溶解（メルト）する。

4. 触媒を加え、減圧する。圧力を減らして、約100℃で溶媒の着実な蒸留がおきるレベルにまで減圧する。均圧付加漏斗から溶媒を連続的に加える。

5. 反応が進むにつれて、サンプルを取り出し、室温に冷却し、ガードナー気泡粘度を測定する。

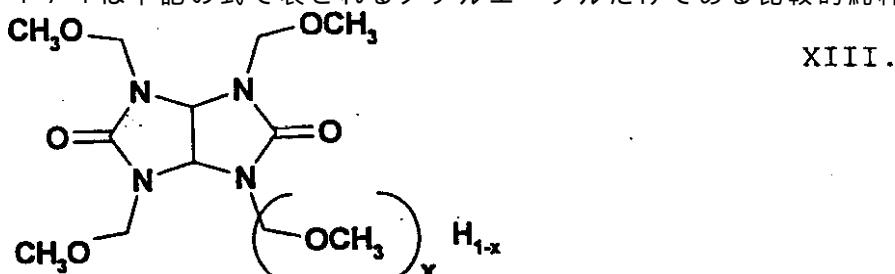
6. 正しい粘度に達したとき、加熱をやめ、混合物を水浴中で冷却する。温度が75℃以下になったとき、アミン中和剤を加える。温度が65℃以下に下がったとき、そのポリマー溶液をトレー上に注ぎ、空気乾燥する。

7. 乾燥したポリマーを切って片とし、水または水／補助溶剤 混合物に再溶解する。

メルトにおける重合は、同じ試薬類を、溶媒の不在下で、強力実験室的ミキサー（例えばBaker Perkins Guittard SA、パリ、フランス、から販売されるユニバーサル・シグマ・ブレード・ミキサーなど）で、離脱基を生成し、反応縮合生成物を除去するのに十分な温度で混合することを含む。反応を右側にシフトさせ、所望程度の重合に達する前にその反応を妨害する平衡反応がおきるのを阻止するためには、その反応の空気循環が必要である。  
20

共重合反応をおこすために使用できる触媒は、アミノプラスチ樹脂の縮合に一般的に用いられる標準ブレーンステド-ロウリー酸触媒が含まれる。このような酸触媒には鉛酸（例えばHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>など）、アリールスルfonylおよびアルキル化アリールスルfonyl酸、例えばベンゼンスルfonyl酸、p-トルエンスルfonyl酸、1-ナフタレンスルfonyl酸、2-ナフタレンスルfonyl酸、ナフタレン-1、5-ジスルfonyl酸、ナフタレン-2、7-ジスルfonyl酸、1、3、6-ナフタレントリスルfonyl酸、ナフトールスルfonyl酸、ジノニルナフタレンジスルfonyl酸、ドデシルベンゼンスルfonyl酸、蔥酸、マレイン酸、ヘキサミン酸、アルキルリン酸エステル、フタル酸、および共重合アクリル酸が含まれる。これらの触媒のなかで、スルfonyl酸触媒が本発明のコポリマーの製造のためには最も有効で効率的である。ドデシルベンゼンスルfonyl酸は最も好適なスルfonyl酸触媒である。  
30

グリコールウリル類はCytec Industriesから、シメル（Cymel）1170、1171、1175およびパウダーリンク1174として市販されている。シメルは約20重量パーセントまでの比較的高いダイマー／オリゴマー量を含むのが普通である。パウダーリンク1174は下記の式で表されるメチルエーテルだけである比較的純粋な形のものであり  
40



モノマー形のダイマー・オリゴマーが約3～5重量パーセント含まれる。アミノプラスチ

のモノマー形が純粋になればなるほど、本発明のコポリマーの形成には好都合である。パウダーリンク 1174 の約 5 ~ 7 重量パーセントにおいて  $\times$  は 0 であり、このようなモノマー形は三官能価である。ダイマー - オリゴマー形は分子あたりより多量のメトキシを提供する。例えば、ダイマーは 6 個のメトキシ官能基を含む。このような三および六官能価は本発明を変えない。グリコールウリルエーテル結合はその他のアミノプラスチック結合に比べて遙かに加水分解に抵抗する。あまり純粋でないグリコールウリルの比較的高いダイマー - オリゴマー含量は、パウダーリンク 1174 のより低いダイマー - オリゴマー含量より好ましくない<sup>1</sup>。

<sup>1</sup> パウダーリンク 1174 は Cytec 社では “樹脂” および “架橋剤” と呼ばれ、シメル（登録商標）という商品名で販売されている（すなわちシメル 1174）。その実験的構造式は  $C_{12}H_{22}N_4O_6$  である。その化学的名称は、イミダゾ [4, 5-D] イミダゾール-2, 5 (1H, 3H) -ジオン、テトラヒドロ-1, 3, 4, 6-テトラキス (メトキシメチル) - である。CAS 1746-88-9。これは次の名称によても知られている：(i) グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス メトキシメチル、(ii) グリコールウリル、テトラキス メトキシメチル、(iii) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラキス メトキシメチル、(iv) グリオキサール ジウリエン、テトラキス トキシメチル、および (v) テトラメトキシテトラメチロール アセチレンジウレア。好適名称は (i) であり、このような骨格構造はグリコールウリルと呼ばれている。

アミノプラスチック樹脂 対 二官能価ポリエーテルの比は厳密には規定されない。一般に、アミノプラスチック樹脂または二官能価ポリエーテルのどちらかがモル過剰に用いられるか、化学量論的に等しい量が用いられ、本発明の線状コポリマーを作る。アミノプラスチック樹脂の化学量論を特徴づける場合には、樹脂を二官能価として処理する、なぜならば本発明によると、アミノプラスチック樹脂が、たとえより高い官能価、場合によっては三および四官能価を有するとしても、アミノプラスチック樹脂は二官能価モノマーとして機能するときに直線性が得られるからである。こうして、例えばパウダーリンク 1174 のようなグリコールウリル 1 モルに対する 1 モル以上のポリエーテルジオールは、グリコールウリルに対してポリエーテルの化学量論的過剰である。この特徴を用いて、これらの試薬の 1 つの 1 ~ 2 モルをその他の試薬 1 モルに対して用いることができる。ポリエーテルまたはアミノプラスチックのどちらかが過剰になり得る。しかし、他の試薬 1 モルに対して或る試薬を 1 ~ 1.75 モル使用するのがより一般的である。普通はアミノプラスチック樹脂をモル過剰用いる、なぜならばこの方法でより多くの疎水性をコポリマーに導入できるからである。これは、コポリマーがダイマーないしオリゴマーである場合に（例えば約 1.5 より少ない反復単位を有する）特に言える。より高い重合構造を作る場合には、ポリエーテル試薬をより大きい比率、1 : 1 モル比までの比率で用いる。一般に、二官能価ポリエーテル 1 モルに対してアミノプラスチック樹脂をモル過剰に、約 1.00 ~ 1.5 モル用いるのが望ましい。一官能価疎水性試薬の量は、典型的例では、本発明のコポリマーにおいて反応したアミノプラスチック樹脂のモルあたり約 2 モルを超えてはいけないし、一官能価疎水性物質が約 0.001 モル以下であってもいけない。普通、一官能価疎水性物質の量は反応したアミノプラスチック樹脂のモルあたり約 1 モルないし約 0.01 モルの範囲である。

アミノプラスチック樹脂の使用は、ポリマー合成における予想外の処方寛容度に導く。ポリエ

10

20

30

40

50

ーテルおよび疎水性成分の比率を変えることによって、多数の結合性増粘剤コポリマーを作ることができる。それらはフラット塗料では4.5ポンド挿入で1.2ポアズのICI粘度を与えるが、低剪断では15,000ないし75,000センチポアズの範囲を与える。この寛容度により、結合性増粘剤を非常に種々様々の塗料および非塗料用途に容易に適合させることができる。

本発明の結合性増粘剤は水担持性(waterborne)コーティング組成物に使用するのに特に適する。水担持性コーティングとは、主要揮発性成分として水を含み、そのコーティングを薄めて使用稠度にするために水を用いるコーティングと定義づける。これらのコーティングは主として樹脂性結合剤、顔料、水、および有機溶媒からなる。染色のタイプおよび顔料の挿入法は広範囲に変わる。

水担持性コーティングは添加表面活性剤の使用によって樹脂結合剤を分散、乳化、または乳化重合することによって、作ることができる。この方法は不透明液体を生成する。幾つかの硬質樹脂は直接水に分散するのが難しく、または不可能であるから、その樹脂を水不混和溶媒に溶解してもよい。そして生成した溶液を添加表面活性剤の使用によって分散させる。この場合、その溶媒はその後の皮膜形成に役立つ。樹脂にカルボキシル基のような官能性極性基を挿入して樹脂を化学的改質するという方法で、表面活性または水分散性を樹脂に導入することもできる。

幾つかの非常に微細に分散した樹脂は澄明またはわずかに濁った液のように見える；それらはしばしば溶解性、溶解化、コロイド性分散、ミクロエマルション、ヒドロゾルなどと記載される。これらの樹脂は、“溶解性”を樹脂に伝えるはめ込みの官能基を含み、普通、外部から加える表面活性剤は使用されない。

水担持性樹脂結合剤はアニオン性、カチオン性または非イオン性に分類される。アニオン性分散系は樹脂上の負電荷によって、または樹脂と結合した表面活性剤の負電荷によって特徴づけられる。カチオン性分散系は樹脂上または樹脂と結合した表面活性剤上に正電荷を有する。非イオン性分散系は非イオン性表面活性剤の添加によって分散しているもの、または相対的に疎水性の樹脂分子の主鎖の1部であるポリエチレンオキシドのようなはめ込み疎水性セグメントを含むものである。

コーティング組成物は熱硬化性または熱可塑性の種々のものである。コーティング形成に用いられる樹脂は水に不溶性でもよい、そしてこのような樹脂を水担持系に変えるには、普通はその樹脂をエマルションまたは分散体に変換することを含む。本発明の範囲では、水担持性組成物は本発明のアミノプラス - エーテル コポリマー結合性増粘剤を含む。水性ポリマー分散系は、公知の乳化重合法により、アニオン性、カチオン性、または非イオン性タイプの1種類以上の乳化剤を用いて作られる。タイプとは関係なく非中和性乳化剤の2種類以上の混合物を用いてもよい。乳化剤の量は総モノマー装入量の約0.1ないし10重量%の範囲で、時にはより多くてもよい。概して、これらのエマルションポリマーの分子量は大きく、数平均分子量が例えば約100,000ないし10,000,000、最も一般的には約500,000以上である。

水不溶性樹脂は当業者に公知のいずれでもよい、そして非イオン性、カチオン性またはアニオン性表面活性剤の1つで乳化した従来の天然または合成ポリマーラテックスであり得る。主な樹脂は、単独重合および共重合したオレフィン性モノマー、例えば、酢酸ビニル；塩化ビニル；スチレン；ブタジエン；塩化ビニリデン；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アクリル酸；メタクリル酸；アルキルアクリレート；アルキルメタクリレート；アクリルアミド；メタクリルアミド；ヒドロキシエチル メタクリレート(“HEMA”); グリシジルメタクリレート；ジヒドロキシプロピル メタクリレート；C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>アルファ-オレフィン類、例えばエチレン、イソブチレン、オクテン、ノネン、およびスチレンなどのホモポリマー；これら炭化水素の1つ以上と、エステル、ニトリルまたはアクリル酸アミドまたはメタクリル酸アミドの1つ以上の、またはビニルエステル、例えば酢酸ビニルおよび塩化ビニルとの、または塩化ビニリデンとのコポリマー；およびジエンポリマー、例えばブタジエンと、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびアクリル酸またはメタクリル酸のエステルの1つ以上のコポリ

10

20

30

40

50

マーなどである。上記のコポリマーを乳化重合によって作るために使用するモノマー混合物中に少量、例えば0.1ないし5%以上、の酸性モノマーを含むこともごく普通である。使用する酸はアクリル、メタクリル、イタコン、クロトン、マレイン、フマールなどである。

酢酸ビニルコポリマーは公知であり、例えば酢酸ビニル/ブチルアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート、酢酸ビニル/ブチルマレート、酢酸ビニル/エチレン、酢酸ビニル/塩化ビニル/ブチルアクリレートおよび酢酸ビニル/塩化ビニル/エチレンなどのコポリマー類を含む。

その他の水担持系は、その系の相補的官能基の存在によって架橋される反応性コポリマーを含む。例えば、アクリルエステル/グリシジルメタクリレートのコポリマーを乳化し、その系で同様に乳化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂の存在によって架橋することができる。別の系では、HEMAとその他のアクリレート、ヒドロキシ末端ポリエステル、ポリエーテル、またはポリウレタンとのコポリマーを乳化し、アミノプラスチック樹脂、ポリイソシアネートまたはロックトポリイソシアネートのいずれかの存在によって架橋することができる。

用語“アクリルポリマー”は、少なくとも50重量%がアクリル-またはメタクリル酸またはエステルであり、このような酸とエステルとの混合物を個々にそして一緒に含むポリマーを意味する。用語“酢酸ビニルポリマー”は少なくとも50重量%の酢酸ビニルを含むポリマーを意味する。

たとえ小さい粒子サイズでも(約0.1~0.15ミクロン)、アクリルおよびその他のラテックスは効果的に増粘され、流れおよび均展性は本発明の増粘剤によって改善する。

#### 実施例1

カーボワックス(登録商標)<sup>2</sup>(300g、0.0357モル)、イゲパル(Igepal)RC-620<sup>3</sup>(23.0g、0.0338モル)、デシルフェノールエトキシレート混合物を、ディーンスターク(Dean Stark)ウォータートラップとフィットさせた2リットル反応容器中で1356gのトルエンと合一した。混合物を窒素下で還流し、共沸蒸留によって水を除去した。ディーンスタークトラップを除去し、蒸留カラムをそのフラスコに合わせた。パウダーリンク1174(15.92g、0.050モル)を加え、温度を100℃に上げ、ナキュア(Nacure)5076<sup>4</sup>(1.38g)(デシルベンゼンスルホン酸)を加えた。真空圧をかけ、容器内の圧力を約510mmHgにまで下げた。この圧力で、トルエンが緩徐な一定速度で蒸留された。トルエンを絶えず加えて一定の溶媒レベルを維持した。これは125分間行われ、そのときの粘度はガードナー気泡計で“X”であった。このコポリマー溶液を70℃に冷却し、ジメチルエタノールアミン(0.53g)を加えて酸を停止した。コポリマー溶液をさらに60℃まで冷却し、それからトレーに注ぎ、空気乾燥した。乾燥ポリマーを小片に切り、4/1水-ジエチレングリコールモノブチルエーテル混合物中で20%ポリマー固体の割合で溶解した。

<sup>2</sup> ポリ(エチレンオキシ)グリコール、M.W. 8,000。ユニオン・カーバイド・ケミカルズ&プラスチックス社から販売;

<sup>3</sup> Rhone-Poulenc, Surfactant & Specialties, Cranberry, NJから販売;

<sup>4</sup> キング・インダストリーズ(King Industries)、Norwalk, CTから販売)

#### 実施例2

##### 溶媒なしで結合性増粘剤を作る方法

カーボワックス8000(2204g、0.262モル)、イゲパルRC-620(168.9g、0.248モル)、および500gのトルエンをディーンスタークウォータートラップを取り付けた12リットル容器中に入れた。これらの材料を加熱還流し、共沸により水を除去した。混合物が乾燥したならば、トルエンの残りを真空で除去した。パウダーリンク1174(117.0g、0.67モル)を加え、溶解(メルト)させた。パ

10

20

30

40

50

ウダーリングが溶解した後、容器内の材料をあらかじめ 105 ℃に加熱した 5 リットルのシグマブレードミキサーに移した。ミキサーを 20 rpm で作動させた。ナキュア 5076 触媒 (7.10 g) を加え、トップをミキサー上において。真空にし (27 / 30 in. Hg に達した)、1.75 時間保持し、その間粘度は増加した。材料が非常に粘稠になったとき、加熱をやめ、トルエン 10 g 中のジメチルエタノールアミン (3.87 g, 0.043 モル) を加え、その混合物をさらに 30 分間攪拌した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル (1850 g) および脱イオン水 (7200 g) を加え、混合物を材料が溶解するまで攪拌した。生成した溶液を円錐フィルターによって濾過した。

ペイントの結果は次のようである：

フラット ビニルアクリル (処方は下記)	半透明ビニルアクリル (処方は下記)	10
I C I : 1.055 ポアズ	I C I : 0.90 ポアズ	
ストーマー : 104KU	ストーマー : 78KU	
ブルックフィールド : 49,000cps	ブルックフィールド : 8,000cps	

実施例 3

実施例 1 の方法を用いて、指示された変更を加え、次のようなその他のアミノプラスチックを作った：

アミノプラスチエーテル コポリマーの処方

<u>試薬</u>	<u>濃度</u>	
シメル 1171 (混合エーテルグリコールウリル) <sup>5</sup>	0.0628 mols	
カーボワックス 8000	0.0349 mols	
タギトール NP-10 <sup>6</sup>	0.0489 mols	
p-トルエンスルfonyl 酸	0.53 g	
トルエン	1,412 g	10

条件： 最高反応温度は 100°C であった。反応は大気圧で行われた（真空に引かなかった）。ガードナースケールを用いて粘度をモニターした。

<u>試薬</u>	<u>濃度</u>	
シメル 303	0.070 mols	20
(ヘキサメトキシメチルメラミン) <sup>7</sup>		
カーボワックス 8000	0.047 mols	
タギトール NP-10	0.052 mols	
p-トルエンスルfonyl 酸	0.94 mols	
トルエン	1,665 g	

条件： 最高反応温度は 100°C であった。反応は大気圧で行われた（真空に引かなかった）。ガードナースケールを用いて粘度をモニターした。 30

<sup>5</sup> Cytec Industries, Inc.

<sup>6</sup> エトキシル化ノニルフェノール、ユニオンカーバイドケミカルズ & プラスチックス社から販売

<sup>7</sup> Cytec Industries, Inc.

半透明ラテックス塗料処方における評価

実施例 1 の 20% 溶液を半透明市販塗料処方において評価した；それは U C A R 376 ビニル - アクリルラテックスと Ti - Pure R - 900 TiO<sub>2</sub> を用いる 24.4% PVC 系からなる。下記の表は実施例 1 および 2 種類の市販非イオン性結合性増粘剤の粘弹性の結果および使用結果である。

結合性増粘剤	使用量	Brookfield active cps (0.5 lbs/100gall. rpm の)	Stormer KU	I C I ポアズ	垂れ	60° 光沢
実施例 1	5.0	9,720	85	1.00	10.0	45
アクリゾル	5.0	13,200	95	1.22	13.6	59
SCT-270 <sup>8</sup>						10
アクリゾル	5.0	2,640	85	1.14	6.8	37
RM-825 <sup>9</sup>						

フラットラテックス塗料処方における評価

結合性増粘剤	使用量	Brookfield active cps (0.5 lbs/100gall. rpm の)	Stormer KU	I C I ポアズ	スパッターレベル
実施例 1	4.5	36,240	106	1.22	痕跡
アクリゾル	4.5	59,600	118	1.40	ゼロ
SCT-270					
アクリゾル	4.5	10,000	95	1.25	痕跡
RM-825					30

<sup>8</sup> Rohm & Haas 社、フィラデルフィア、PA<sup>9</sup> Rohm & Haas 社、フィラデルフィア、PAアミノプラスチック性結合性増粘剤を用いるラテックス塗料の製法および試験法

下記はアミノプラスチック性結合性増粘剤を評価するための 2 つの主な処方である。一つはフラットビニルアクリリックであり、他は半光沢ビニルアクリリックである。普通は両処方共 5 ガロン バッチで作られる。それは練磨およびレットダウン工程後、そして結合性増粘剤を含むプレミックスの添加前にペイント (1 / 8 ガロン) に分けられる。

結合性増粘剤が塗料に確実によく組み込まれるように塗料をよく攪拌しながら、プレミックスを加える。その塗料をその後 60 分間静置し、それら材料をさらに平衡化し、その後次の粘弾性測定を行う

1. ストーマー粘度計 (ASTM D 562 - 81) を用いる粘度測定、クレブス単位 (KU)

2. I C I コーンおよびプレート粘度計 (ASTM D 4287 - 83) を用いる高剪断測定 (10,000 s<sup>-1</sup>におけるポアズ)

3. pH および温度測定を行う。

塗料は室温に保持し( ~ 2 3 . 5 )、24時間、1週間、1、2、3、6、および12カ月目に上記のように評価した。下記を追加した：

1. 塗料の一番上に分離する透明液の量をミリメートルで測定することによってシネレシス測定値を得る

2. ブルックフィールド R V T 粘度計 ( A S T M D 2 1 9 6 - 8 6 ) で 0 . r p m における低剪断測定値を得る ( センチポアズ - c p s ) 。

24時間粘弾性測定後、フラット塗料のスパッター抵抗を A S T M 法 D 4 7 0 7 - 8 7 によって評価する。ただし上記方法とは異なり、生じたスパッターの量をゼロ、痕跡、微量、明瞭と段階づけ、記録する。24時間粘弾性測定後、1日および1週間室温で、0 . 0 0 4 m i l に引いた空気で乾燥した後、半透明塗料の光沢を 6 0 で測定する。半透明塗料の垂れおよび均展性も A S T M 法 4 4 0 0 - 8 4 および D 2 8 0 1 - 6 9 によって評価する。  
10

結合性増粘剤の加水分解安定性を、その塗料を高温( 4 8 . 9 )に4週間さらし、1週間間隔で流動学的測定値を得ることによって測定した。結合性増粘剤は、ストーマー粘度が初期値の 1 0 % 以上を失わない場合は安定であるとする。

#### ラテックス塗料の製法

1. 5ガロン容器に水( 半透明の場合はプロピレンも )を入れ、4インチ分散ブレードを取り付けたホックマイヤー ( Hockmeyer ) L a b 2 型分散器で攪拌し始める。

2. フラット処方用 H E C を加え、低速度( ~ 1 0 0 0 r p m )で5分間攪拌混合する。

3. 分散剤を加え、5分間混合し、その他の添加剤および顔料( 1種類または複数種類 )を加え、高速度( ~ 2 0 0 0 r p m )で指定された時間練磨する。  
20

4. 半透明処方では、別の容器で水、H E C およびアンモニアからなるプレミックスを作る；その際アンモニアを添加する前に H E C が水によく分散するようにする。

5. 残るレットダウン( let-down )成分を加え、40分間攪拌し、ガロンあたりの重量と pH を調べ、ペイント容器に分けて入れる。

フラット ビニルアクリル			
練磨工程	提供会社	ポンド	ガロン
水		170.94	20.52
Cellosize ER-15K (HEC 増粘剤)	Union Carbide	1.00	0.09
HEC を低速度で 5 分間混合する			
Tamol 731 (分散剤)	Rohm & Haas	10.50	1.14
Proxel GXL (防黴剤)	Zeneca Biocides	1.00	0.10
Colloids 643 (消泡剤)	Rhone Poulenc	2.00	0.26
AMP-95 (共分散剤)	Angus Chemical	1.00	0.13
Tergitol NP-10 (非イオン性表面活性剤)	Rohm & Haas	1.00	0.11
TI-Pure R-901 (TiO <sub>2</sub> 一次遮蔽顔料)	DuPont	200.00	6.40
TiO <sub>2</sub> を高速度で 20 分間練磨する			
ASP-400 (アルミニウムシリケート 体質顔料)	Mineral & Chemicals	125.0	5.82
Duramite CaCO <sub>3</sub> (体質顔料)	Thompson, Weinman & Co.	201.2	8.91
高速度で 20 分間練磨する 最高練磨温度を記録する			
レットダウン			
水		50.00	6.00
UCAR 376 (ビニルーアクリルラテックス 55% 固体)	Union Carbide	271.5	30.00
Texanol (融合助剤)	Eastman Chemical	7.90	1.00
アンモニア (pH調節剤)	Aldrich	1.00	0.12
小計：		1044.04	
低速度で 30 分間混合する 重量 / ガロン 12.95			
Ph を記録 :			
取り出し、バイントに分ける (522g/pint)			
プレミックス:			
プロピレングリコール (凍結融解剤)	Chemcentral	18.60	2.15
水		117.70	14.13
結合性増粘剤、 20% 固体	上記実施例 1	22.50	2.60
Colloids 643 (消泡剤)	Rhone -Poulenc	4.00	0.52
合計：		1206.84	100.00
顔料の容量濃度 % 55.34			
固体 容量 % 38.19			

10

20

30

半透明ビニルアクリル			
練磨工程	提供会社	ポンド	ガロン
水		9.58	1.15
プロピレングリコール	Chemcentral	60.00	6.94
Tamol 731 (分散剤)	Rohm & Haas	10.20	1.11
Colloids 643 (消泡剤)	Rhone Poulenc	1.25	0.16
Ti-Pure R-900 (TiO <sub>2</sub> 遮蔽顔料)	DuPont	255.00	7.66
TiO <sub>2</sub> を高速度で30分間練磨する；最高練磨温度を記録する：			
レットダウン			
水		130.00	15.61
Collocize ER-15,000 (HEC 増粘剤)		1.00	0.09
水とHECとを予混合し、アンモニアを加え、10分間搅拌する			
UCAR 376 (ビニル-アクリル ラテックス 55% 固体)	Union Carbide	417.00	46.08
アンモニア		2.00	0.24
Texanol (融合助剤)	Eastmann Chemical	11.50	1.45
Triton GR-7M (アニオン 性表面活性剤)	Rohm & Haas	1.00	0.12
Colloids 643 (消泡剤)	Rhone Poulenc	1.25	0.16
Nuosept 95 (殺菌剤)	Huls America	3.00	0.33
	小計	902.78	
低速度で30分間混合する			
プレミックス：			
水		129.80	15.58
Triton x 114 (非イオン性 表面活性剤)	Rohm & Haas	1.00	0.11
結合性増粘剤、20% 固体	上記実施例1	25.00	2.89
Colloids 643 (消泡剤)	Rhone Poulenc	2.50	0.33
	合計：	1061.08	100.00
		顔料の容積濃度 %	23.19
		固体容積 %	33.03

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 スタインメッツ, アラン, エル.  
アメリカ合衆国 40205 ケンタッキー州 ルイスビル ウッド菲尔 ウエイ 1833

審査官 松岡 弘子

(56)参考文献 特公昭46-039520(JP, B1)  
特公昭46-032430(JP, B1)  
特開平04-164980(JP, A)  
米国特許第04108816(US, A)  
米国特許第04229400(US, A)  
特開平06-206999(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/333

C08G 73/10

CA(STN)

REGISTRY(STN)