

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-171933

(P2017-171933A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08G 73/04	(2006.01)	C08G 73/04	4 J 0 3 9
C09D 11/10	(2014.01)	C09D 11/10	4 J 0 4 3

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-95753 (P2017-95753)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成29年5月12日 (2017.5.12)		株式会社日本触媒
(62) 分割の表示	特願2013-164193 (P2013-164193)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
	の分割	(74) 代理人	110000671
原出願日	平成25年8月7日 (2013.8.7)		八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	鈴木 清一
			神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号
			株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	笠原 泰祐
			神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号
			株式会社日本触媒内
		Fターム(参考)	4J039 AD23 BE01 CA06 DA02 EA43
			FA02
			4J043 PA02 PB08 QA04 RA08 SA32
			SB01 UA331 XA12 XB13 XB16
			XB26 XB27 ZA02 ZB01

(54) 【発明の名称】 エチレンイミン重合体、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】密着性、接着性に優れ、含水量が少ないエチレンイミン重合体、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてプルラン換算で測定した数平均分子量 (M_n) が13000以上で、かつ重量平均分子量を数平均分子量で割った値 (重量平均分子量 : M_w / 数平均分子量 : M_n = 分散度) が、1.4 ~ 3.0であることを特徴とするエチレンイミン重合体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてブルラン換算で測定した数平均分子量 (M_n) が 13000 以上で、かつ分散度が、1.4 ~ 3.0 であることを特徴とする、エチレンイミン重合体。

【請求項 2】

エチレンイミン 100 質量% に対し 1.0 ~ 40 質量% の水、およびエチレンイミン 100 質量% に対し 0.3 ~ 5 質量% の触媒の存在下で、エチレンイミンを 50 ~ 150 の温度条件下で重合する、エチレンイミン重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記触媒は、
少なくとも 1 つのハロゲン元素および親水性置換基を有する水溶性有機化合物、
またはハロゲン元素を含む水溶性の無機酸である、請求項 2 に記載のエチレンイミン重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記触媒の添加方法は、連続添加である、請求項 2 または 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のエチレンイミン重合体、または請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造されたエチレンイミン重合体を含む、フィルム印刷インク用接着促進剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンイミン重合体およびその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、エチレンイミンを開環重合させるエチレンイミン重合体の製造方法、並びに、エチレンイミン重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、エチレンイミン重合体は紙加工剤、接着剤、粘着剤、塗料、インキ、繊維処理剤、凝集分離剤、化粧品、トイレタリー、分散剤などの分野で幅広く利用されてきた。しかし、エチレンイミンは非常に反応性に富むために重合温度、分子量、分岐構造などを制御して重合を行うことが困難であるため種々のエチレンイミンの重合方法が提案されている。

【0003】

特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 には、高分子量を有する 25 ~ 50 % エチレンイミン重合体水溶液の製造方法が開示されている。具体的には水、1,2-ジクロロエタンに代表されるポリハロゲン化合物といった触媒の存在下にエチレンイミンを重合することを特徴とするエチレンイミン重合体水溶液の製造方法が提案されている。

【0004】

得られるエチレンイミン重合体水溶液は現行工業レベルで最も分子量が高いエチレンイミン重合体水溶液である。具体的にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」とも称する）にて分子量標準物質ブルラン換算で測定した数平均分子量（以後、 M_n と略す）は 10000 以上を有する。

【0005】

しかし、上記の方法で得られるエチレンイミン重合体は、接着剤などの用途に使用された場合に、その使用量に対して接着性が十分ではなく、より少量で十分な接着性を確保できるエチレンイミン重合体の開発が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献１】特公昭４３－８８２８号公報
【特許文献２】特開２００１－２１３９５９号公報
【特許文献３】特開２００１－２８８２６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

そこで、本発明は、密着性、接着性に優れ、含水量が少ないエチレンイミン重合体、およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

10

本発明者は、密着性、接着性を阻害する原因が、得られるエチレンイミン重合体の分子量分布（分散度（ M_w / M_n ）１０以上）が広いことと低分子量成分が相当量含まれてしまうことにあると考えた。また、低分子量かつ分子量分布が広がる原因は多量の水とポリハロゲン化合物触媒を含む条件下で重合を行うことにあり、水が少ないと重合の制御が難しいことが低含水率条件で重合を行うことの妨げになっているとの考えの下に、触媒種、水分量、モノマーや触媒の添加方法などを検討した。その結果、従来法とは異なり、高い数平均分子量と狭い分子量分布を両立するエチレンイミン重合体を、しかも低含水率の条件において、得られることを見出した。そして、このようにして得られた上記物性を有するエチレンイミン重合体によれば、接着剤等の用途に用いられた場合に、より少量で十分な接着性を確保できることを確認して、本発明を完成させるに至った。

20

【０００９】

すなわち、本発明の一形態によれば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてプルラン換算で測定した数平均分子量（ M_n ）が１３０００以上で、かつ重量平均分子量を数平均分子量で割った値（重量平均分子量： M_w / 数平均分子量： M_n = 分散度）が、１．４～３．０であることを特徴とするエチレンイミン重合体を提供される。

【００１０】

また、本発明の他の形態によれば、エチレンイミン１００質量％に対し１．０～４０質量％の水、およびエチレンイミン１００質量％に対し０．３～５質量％の触媒の存在下で、エチレンイミンを５０～１５０の温度条件下で重合する、エチレンイミン重合体の製造方法が提供される。

30

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、密着性、接着性に優れ、含水率が低く用途に応じて容易に脱水可能な、エチレンイミン重合体を提供される。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の一形態は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてプルラン換算で測定した数平均分子量（ M_n ）が１３０００以上で、かつ重量平均分子量を数平均分子量で割った値（重量平均分子量： M_w / 数平均分子量： M_n = 分散度）が、１．４～３．０であることを特徴とするエチレンイミン重合体である。

40

【００１３】

このような構成とすることにより、密着性、接着性に優れ、含水率が低く用途に応じて容易に脱水可能な、エチレンイミン重合体が得られる。

【００１４】

本発明のエチレンイミン重合体が密着性、接着性に優れるのは、以下のような理由によると思われる。

【００１５】

エチレンイミン重合体は、その構造中にアミノ基を有しており、アミノ基は水酸基と水素結合、カルボキシル基とイオン結合、カルボニル基とは共有結合を形成する。また、極性基（アミノ基）と疎水基（エチレン基）を構造に有するため異なる物質と結合する。本

50

発明により得られるエチレンジイミン重合体は、従来品に比べて高分子量かつ、分子量分布が狭いことを特徴とする。このようなエチレンジイミン重合体にあつては一分子あたりが形成する上記の結合や相互作用は、従来の低分子量成分を含むものよりも多くなり、結果として、エチレンジイミン分子間、接着面 - エチレンジイミン分子間の結合力もより強固となると考えられる。

【 0 0 1 6 】

なお、上記のメカニズムは推定によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。

【 0 0 1 8 】

また、本明細書において、範囲を示す「X ~ Y」は「X 以上 Y 以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量 %」と「質量 %」および「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20 ~ 25）/ 相対湿度 40 ~ 50 % の条件で測定する。

【 0 0 1 9 】

< エチレンジイミン重合体 >

エチレンジイミン重合体は、エチレンジイミンを重合した水溶性ポリマーであり、1 級、2 級、3 級アミンを含む分岐構造を有する高分子化合物である。他の高分子化合物に比べて反応性に富み、アルデヒド化合物、アルキルハライド化合物、イソシアネート化合物、エピクロロヒドリン等のエポキシ化合物、シアナמיד化合物、グアニジン化合物、尿素、カルボン酸化合物、環状酸無水化合物、アシルハライド化合物と反応させることにより用途に応じて化学的に変性したものを使用することもできる。

【 0 0 2 0 】

本発明におけるエチレンジイミン重合体は、数平均分子量は高い（10000 以上）一方で分子量分布が広い（分散度（ M_w / M_n ）10 以上）従来のエチレンジイミン重合体とは異なり、高い数平均分子量を有し、かつ狭い分子量分布を有するものである。具体的には、数平均分子量（ M_n ）は13000 以上であり、好ましくは19000 以上であり、より好ましくは25000 以上である。数平均分子量が、13000 未満であると接着促進剤などに使用した際に十分な密着性、接着性が得られにくい。また、数平均分子量は例えば、50000 以下であり、好ましくは45000 以下、より好ましくは40000 以下である。数平均分子量が50000 を超えると重合時の均一な攪拌が困難になるため好ましくない。

【 0 0 2 1 】

また、分子量分布を示す、重量平均分子量を数平均分子量で割った値（重量平均分子量： M_w / 数平均分子量： M_n = 分散度）は、3.0 以下であり、好ましくは2.8 以下、より好ましくは2.6 以下である。分散度が3.0 を超えると接着性低下の要因となる低分子量成分が多くなり好ましくない。

【 0 0 2 2 】

本発明における重量平均分子量および数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてプルランを標準物質とした公知の方法で測定できる。GPC の測定条件として、本発明では、以下の条件を採用するものとする。

測定装置；島津製作所製

使用カラム；昭和電工製 Shodex Asahi pac GF - 710 HQ + GF - 510 HQ + GF - 310 HQ

溶離液；0.2 モル % - モノエタノールアミン水溶液に酢酸を添加して pH 5.1 に調整したもの

標準物質；プルラン P - 82（和光純薬製）

検出器；示唆屈折計（島津製作所製）

10

20

30

40

50

本発明に係るエチレンイミン重合体の製造方法については特に制限はない。しかし、従来の合成方法では反応溶媒として多量の水を使用するため、製造されるエチレンイミン重合体の用途は、抄紙薬剤や酵素固定化剤などの水の影響のないものに限定されている。このため脱水が容易な低含水量の条件での重合方法が好ましい。

【0023】

また、従来の合成方法では、分子量は、通常、エチレンイミンに対するポリハロゲン化合物の添加量を調整することにより制御する。しかし、特許文献1の実施例に記載されている通り、ポリハロゲン化合物の添加量が若干過剰になると急激に粘度が上昇し、最悪の場合にはゲル化・固化する。一方、添加量が若干少ないと目標の分子量に到達しない。すなわち、分子量を制御するためにはポリハロゲン化合物の添加量を特定の狭い範囲で調整する必要があった。

10

【0024】

このように、従来法において分子量が高いエチレンイミン重合体の製造方法の代表例である1, 2-ジクロロエタンなどのポリハロゲン化合物を触媒下に重合をする方法で得られる製品は、密着性、接着性が十分ではなく、含水量が多く脱水が困難であり、このため適用用途が限られるという問題があった。

【0025】

一方、本発明に係るエチレンイミン重合体の製造方法の一例として、本発明の他の形態によれば、エチレンイミン100質量%に対し1.0~40質量%の水とエチレンイミン100質量%に対し0.3~5質量%の触媒の存在下にエチレンイミンを50~150下で重合する、エチレンイミン重合体の製造方法が提供される。係る方法によれば本願に係るエチレンイミン重合体を低含水量の生成物として得ることができるため、脱水が容易であり、製品化に有利である。以下、本形態に係る製造方法の好ましい実施形態について、説明する。

20

【0026】

[エチレンイミン]

本形態に係る製造方法に用いるエチレンイミンには特に制限はなく、その合成方法としては、例えば、液相でハロゲン化エチルアミンを濃アルカリにより分子内閉環する方法、モノエタノールアミン硫酸エステルを熱濃アルカリにより分子内閉環する方法（以下、液相法ともいう）、あるいはモノエタノールアミンを触媒的気相分子内脱水反応させる方法（以下、気相法ともいう）などが挙げられる。

30

【0027】

気相法により得られるエチレンイミンとしては、モノエタノールアミンの触媒的分子内脱水反応により得られるエチレンイミン含有反応混合物を簡単な蒸留操作に供して回収した粗エチレンイミンを重合用の原料とすることができる（特開2001-213958号公報）。なお、粗エチレンイミンを重合する場合は、例えば特開2001-261820号公報に記載のとおり、エチレンイミン重合体（以下、粗エチレンイミン重合体ということもある。）を簡便な精製操作に供して、工業的に要求される品質基準に適合した高純度エチレンイミン重合体を得ることができる。

40

【0028】

前記エチレンイミン含有反応混合物を高度に精製して得られる精製エチレンイミンもエチレンイミン重合体合成の原料として利用することができる。この場合、前記エチレンイミン含有反応混合物中には、目的物のエチレンイミンのほかに、未反応のモノエタノールアミンや、エチレンイミンのオリゴマー、アセトアルデヒドなどのケトン類、アセトアルデヒドと原料のモノエタノールアミンとが反応して生成するシッフ塩基などの重質不純物や、アンモニア、メチルアミンおよびエチルアミンの軽質アミン類、アセトニトリルなどの軽質不純物が含まれているので、これら不純物を高度の精製工程を経て除去し、しかる後に得られる精製エチレンイミンを重合反応に供するのである。

【0029】

高度の精製工程を経て得られる精製エチレンイミンを用いてエチレンイミン重合体を製

50

造する技術は、高度の精製工程の実施にともなう生産コストのアップを免れず、工業的に有利とはいえないため、粗エチレンイミンがエチレンイミン原料として好適に用いられる。

【0030】

〔触媒〕

触媒としては、エチレンイミンの重合に一般に用いられているものを使用でき、特に限定されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸などハロゲンを含む鉱酸、リン酸、二酸化炭素、有機酸、三フッ化ホウ素などルイス酸、クロロメタン、プロモメタンなどの有機ハロゲン化合物、2-クロロエタノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-クロロ-2-プロパノール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、3-クロロベンジルアルコール、3-クロロ-2,2-ジメチル-1-プロパノール、2-(2-クロロエトキシ)エタノール、2-プロモエタノール、3-プロモ-1-プロパノール、3-プロモ-2-プロパノール、3-プロモ-1,2-プロパンジオールなどのモノハロゲンアルコール化合物を使用でき、2種類以上を併用してもよい。

10

【0031】

このうち触媒としては、少なくとも1つのハロゲン元素および親水性置換基を有する水溶性有機化合物、または少なくとも1つのハロゲン元素を含む水溶性の無機酸が好ましい。

【0032】

触媒が水溶性である場合、エチレンイミンおよび水を含む反応系に取り込まれやすいため高分子量かつ分子量分布が狭いエチレンイミン重合体を得られやすい。また、触媒によって架橋が起こることを防ぐ観点からモノハロゲン化合物が好ましい。特に、取扱いや安全性の観点から揮発性の低い（沸点の高い）水溶性モノハロゲン有機化合物が好ましい。水溶性モノハロゲン有機化合物としては液体で中性に近いためモノハロゲンアルコールが好ましく、反応性や得られるエチレンイミン重合体の分子量や分散度の観点からモノクロロアルコールがより好ましい。

20

【0033】

モノクロロアルコールとしては、水溶性の観点から炭素数/極性基数が4以下のものが好ましく、より好ましくは炭素数/極性基数が3以下であり、さらに好ましくは炭素数/極性基数が2以下である。具体的な化合物としては、2-クロロエタノール、3-クロロ-1-プロパノール、および2-クロロエトキシエタノールが好ましく、このうち2-クロロエタノールが最も好ましい。

30

【0034】

ハロゲン原子を一つ含む無機酸としては、塩素を含む無機酸が好ましい。塩素を含む無機酸としては、特に限定されないが、例えば、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩酸、および過塩素酸といった塩素酸素酸、クロロ炭酸、クロロ硫酸、およびクロロ亜硫酸といったクロロ酸、ならびに塩酸が挙げられ、これらのうち好ましくは塩酸である。

【0035】

触媒添加量の下限としては、エチレンイミン100質量%に対して0.3質量%以上であり、好ましくは0.5質量%以上である。触媒添加量が、0.3質量%未満であると十分な重合反応速度が得られないため好ましくない。また、触媒添加量の上限としては、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%未満である。触媒添加量が5質量%を超えると十分に大きな分子量が得られにくいため好ましくない。

40

【0036】

〔水〕

水添加量の下限としては、エチレンイミン100質量%に対して1質量%以上であり、好ましくは5質量%以上である。水添加量が1重量%未満である場合、急激な重合反応が起こりやすく重合反応を制御しにくいため好ましくない。また、水添加量の上限としては40質量%以下であり、好ましくは20質量%以下である。水添加量が40質量%を超えると本発明のエチレンイミン重合体を得られないだけでなく、水分を除去するために必要

50

なエネルギーが膨大となり、製品のコスト増につながるため好ましくない。

【 0 0 3 7 】

〔 触媒、水、エチレンイミンの添加方法 〕

触媒の添加方法としては、特に限定されないが、例として、次の３つの方法のいずれかを用いることができる。

【 0 0 3 8 】

（一括添加）

反応容器にあらかじめ所定量の水と触媒を入れ、これに所定温度でエチレンイミンを添加する方法である。

【 0 0 3 9 】

（連続添加）

反応容器に所定量の水を入れ、これに所定温度でエチレンイミンと触媒を連続で添加する方法である。なお、連続添加する際にはモノマーが過剰となり急激に反応が進行することを防止するために、触媒の添加をエチレンイミンの添加よりも１５分程度早く開始することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

（断続添加）

反応容器に所定量の水を入れ、これに所定温度でエチレンイミンを連続で添加する共に触媒を数回に分けて断続的に添加する方法である。

【 0 0 4 1 】

上記３つの方法はいずれを用いても本発明に係るエチレンイミン重合体を得ることができるが、重合速度を一定に保ち、より高い分子量を得る観点から最も好ましくは連続添加であり、続いて断続添加、一括添加の順に好ましい。

【 0 0 4 2 】

エチレンイミンの添加の速度は、急激な反応を抑制し反応を制御する観点から上記３つの触媒添加方法いずれの場合においても、反応速度、重合装置の容量や除熱能力を考慮して決められる。一般に、０．５～２０時間で添加が完了するような添加速度で連続的に添加することが好ましく、より好ましくは４～１０時間で行うのが良い。

【 0 0 4 3 】

尚、連続添加、断続添加において重合温度を制御するために重合中に添加速度を変えることも出来る。

【 0 0 4 4 】

また、添加時には重合温度を制御するために攪拌翼などを使用して攪拌しながら添加を行うことが好ましい。

【 0 0 4 5 】

〔 反応条件 〕

本発明において、エチレンイミンを重合する際の反応溶液温度の下限は５０℃以上であり、好ましくは７０℃以上であり、さらに好ましくは８０℃以上である。反応溶液温度が５０℃未満の場合、重合時間が長くなってしまい経済的ではない。また、反応溶液温度の上限は１５０℃以下であり、好ましくは１００℃以下であり、より好ましくは９０℃以下である。反応溶液温度が、１５０℃を超えると高分子量のエチレンイミン重合体が得られにくい。

【 0 0 4 6 】

本発明において、反応熱を除去するために必要に応じて温水、水蒸気または加熱したオイル等の熱媒を使用してよい。熱媒の上限温度は特に制限はなく、前記反応溶液温度より低く、反応温度を制御できる熱媒温度であればよい。

【 0 0 4 7 】

前記熱媒の温度を維持することにより、エチレンイミンの反応中に反応溶液が局部的に高粘度になることが抑制され、高効率の攪拌により局部滞留がなく均一な重合をさせることができるため、エチレンイミンの反応を均一かつ効率的に行うことができるようになる

10

20

30

40

50

。

【0048】

本発明において熟成とは、エチレンイミンの重合終了後、好ましくは供給したエチレンイミンの95%以上が消費された後の重合のことを表し、反応液を50～150、好ましくは70～100で熟成させる。50以上であれば、熟成を効率的に行うことができる。また、150以下であれば、生成したエチレンイミン重合体の熱分解を防ぎ、高品質の重合体を得ることができる。熟成時間は、通常、0.5～20時間であり、好ましくは1～10時間である。

【0049】

本発明において、エチレンイミンを重合する際には酸素濃度2体積%以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、より好ましくは1体積%以下、さらに好ましくは0.5体積%以下である。酸素濃度が2体積%以下であればエチレンイミン重合体の着色を抑制でき、保存又は貯蔵中の着色を抑えることができる。不活性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、窒素、ヘリウム、又はアルゴンを用いることができ、好適には窒素が用いられる。

【0050】

重合時の圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでもよく、通常、0～10MPaG、好ましくは0～2MPaGで行う。反応液の熟成は、通常、0～10MPaG、好ましくは0～2MPaGで行う。ここで、MPaG（メガパスカルゲージ）はゲージ圧力のことである。

【0051】

重合反応および熟成処理に使用する反応器は、特に限定されないが、重合中に粘度が高くなるため、除熱、拡散、反応促進のため攪拌機を備えており、反応を制御するために温度計、冷却装置を備えているものが通常用いられる。

【0052】

反応後のエチレンイミン重合体の精製は、例えば、特開2013-71967号公報に記載の不活性ガスのバブリングといった方法によって行うことができる。

【0053】

本発明で得られるエチレンイミン重合体水溶液は用途によっては含水率を下げて使用されるがその水を除去する方法としては、水の沸点以上の温度で加熱することにより容易に水分を1質量%以下にできる。また、減圧脱水、窒素などキャリアガスの併用、水共沸溶媒の併用などを組合せすることにより、さらに脱水を容易に行うことができる。

【0054】

本発明に係るエチレンイミン重合体およびその変性品は、工業的には、抄紙用薬剤、紙・布・OPP、PETフィルムのラミネートアンカー剤、重金属キレート剤、金属メッキ用添加剤、泡消火剤、塩ビゾル系接着剤の密着性改良、エポキシ樹脂の架橋剤、エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA）・ポリ酢酸ビニル（PVAc）・ポリビニルアルコール（PVA）の密着性改良、粘着剤の改質、フィルム印刷インク用接着促進剤、塗料の密着性改良、顔料などの分散剤、酵素固定化剤、石油採掘用セメント、水処理（凝結剤）、スケール防止剤、ガラス・炭素繊維の表面改質、染料の固着剤、繊維・食器用洗剤、金属腐食抑制剤、木材保存剤、ヘアケア製品、炭酸ガス・塩素・窒素酸化物・酸化硫黄・硫化水素・アルデヒドの吸着剤、ポリビニルアセタール系のフィルム用滑り止め剤、ポリアミド・ポリアセタール・ポリオレフィン・ポリエステル・PVC・ポリカーボネートなどの熱可塑性ポリマーの耐熱・耐油性向上、ポリオレフィンの静電気防止剤、環状酸無水物基を含有するポリマーの架橋剤、吸水樹脂の表面改質剤、といった用途に広く使用されている。

【0055】

その中でも好ましい用途はフィルム印刷インク用接着促進剤である。具体的にはポリビニルブチラールをバインダーとしたインク組成物に本発明のエチレンイミン重合体を配合するとフィルムへの接着性が向上する。

【実施例】

【0056】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りが無い限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0057】

(実施例1)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5Lの反応器に水18.5gと2-クロロエタノール7.03gを仕込み加熱した。90℃に昇温後、エチレンイミン370gを90℃に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンイミンを添加終了後、90℃で1時間熟成しエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :17494、 M_w/M_n :2.6を有する。

10

【0058】

(実施例2)

重合温度を80℃とした以外は実施例1と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :23139、 M_w/M_n :2.7であった。

【0059】

(実施例3)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルの反応器に水18.5gを仕込み加熱した。100℃に昇温後、2-クロロエタノール7.03gとエチレンイミン370gをそれぞれ、反応液の温度を100℃に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンイミンの溶液(又は組成物)を添加後、100℃で1時間熟成しエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :21327、 M_w/M_n :2.8を有する

20

(実施例4)

重合温度を90℃とした以外は実施例3と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :26117、 M_w/M_n :2.6であった。

【0060】

(実施例5)

重合温度を80℃とした以外は実施例3と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :31440、 M_w/M_n :2.4であった。

30

【0061】

(実施例6)

水を37gに増やした以外は実施例4と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :22879、 M_w/M_n :2.5であった。

【0062】

(実施例7)

水を74gに増やした以外は実施例3と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :15980、 M_w/M_n :2.6であった。

【0063】

(実施例8)

水を148gに増やした以外は実施例3と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :13473、 M_w/M_n :1.9であった。

40

【0064】

(実施例9)

2-クロロエタノールの添加量を5.55gにした以外は実施例4と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n :24193、 M_w/M_n :2.4であった。

【0065】

(実施例10)

2-クロロエタノールの添加量を18.5gにした以外は実施例4と同様にしてエチレ

50

ンイミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 24324、 M_w/M_n : 2.7であった。

【0066】

(実施例11)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルの反応器に水18.5gを仕込み加熱した。95に昇温後、3-クロロ-1-プロパノール8.14gとエチレンジミン370gをそれぞれ、反応液の温度を100に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンジミンの溶液(又は組成物)を添加後、95で1時間熟成しエチレンジミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 24352、 M_w/M_n : 2.7を有する。

10

【0067】

(実施例12)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルの反応器に水18.5gを仕込み加熱した。95に昇温後、2-クロロエトキシエタノール10.7gとエチレンジミン370gをそれぞれ、反応液の温度を95に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンジミンの溶液(又は組成物)を添加後、95で1時間熟成しエチレンジミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 24069、 M_w/M_n : 2.7を有する。

【0068】

(実施例13)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5Lの反応器に水18.5gと38%塩酸4.87gを仕込み加熱した。70に昇温後、エチレンジミン370gを70に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンジミンを添加終了後、70で1時間熟成しエチレンジミン重合体の溶液(又は組成物)を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 16177、 M_w/M_n : 2.6であった。

20

【0069】

(実施例14)

重合温度を90にした以外は実施例13と同様にしてエチレンジミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 16621、 M_w/M_n : 2.0であった。

【0070】

(実施例15)

水を37gにした以外は実施例13と同様にしてエチレンジミン重合体を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 18182、 M_w/M_n : 2.5であった。

30

【0071】

(実施例16)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5Lの反応器に水148gと38%塩酸4.87gを仕込み加熱した。100に昇温後、エチレンジミン370gを100に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンジミンを添加終了後、100で1時間熟成しエチレンジミン重合体の溶液(又は組成物)を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 13209、 M_w/M_n : 1.9であった。

40

【0072】

(実施例17)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量0.5リットルの反応器に水18.5gを仕込み加熱した。80に昇温後、と38%塩酸7.30gとエチレンジミン370gをそれぞれ80に保ちながら8時間かけて添加した。エチレンジミンを添加終了後、80で1時間熟成しエチレンジミン重合体の溶液(又は組成物)を得た。GPCにて分子量を測定した結果、 M_n : 20831、 M_w/M_n : 2.8であった。

【0073】

(実施例18)

エチレンジミンを8時間かけて添加中に、各1.22gを6回に分けて断続的に添加す

50

ることにより塩酸 7.30 g を添加した以外は実施例 17 と同様にしてエチレンイミン重合体を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 21140、 M_w/M_n : 2.9 であった。

【0074】

(実施例 19) 用途評価 (インクの接着促進剤)

エタノール 59 g にポリビニルブチラール 10 g と各エチレンイミン重合体 1 g を溶解し、さらに顔料として酸化チタン 30 g を混合してインクを調製した。延伸ポリプロピレンフィルム (OPP フィルム) に 22.9 μm の厚さでインクを塗布し 90、5 分間の条件で乾燥した。次にインクの接着性を以下の二つの方法で評価した。

【0075】

(1) 塗膜にセロファンテープ (Cellophane tape) を貼った後、90°の角度でセロファンテープを剥離した時のインクの剥離状態を目視で判定した (90 剥離テスト)。

【0076】

(2) 印刷したフィルムを細く折り曲げ、その後、フィルムを広げた時のインクの剥離状態を目視で判定した (折り曲げ剥離テスト)。

【0077】

表 1 の結果から明らかなように、本願発明のエチレンイミン重合体を添加することにより、インクの密着性が向上することが判明した。これは本願に係るエチレンイミン重合体が、従来の合成法で得られるものとは異なり、小さな分散度かつ大きな数平均分子量を有するためである。このようなエチレンイミン重合体は、単位重量で比較した場合、接着性に寄与する高分子量成分の割合がより大きいため良好な接着促進剤となる。

【0078】

【表 1】

接着促進剤 (エチレンイミン重合体)	M_n	M_w/M_n	90℃剥離テスト	折り曲げ剥離テスト
実施例 5	31440	2.4	剥離無し	剥離無し
無し	—	—	剥離部が多い	剥離が多い
比較例 1	6385	1.5	極一部剥離	剥離が多い
比較例 5	9980	1.5	極一部剥離	剥離が多い
比較例 6	10884	2.7	剥離無し	一部剥離

【0079】

表 1 より、本発明に係る実施例 5 は、90 剥離テスト、折り曲げ剥離テストのどちらにおいてもインクの剥離が見られなかった。

【0080】

一方、接着促進剤を含まないサンプルでは、両試験においてインクの剥離が多く発生した。

【0081】

また、本願に係るエチレンイミン重合体の合成方法において水を過剰に添加して合成したエチレンイミン重合体 (比較例 5) においては、90 剥離テストでは剥離はわずかであったが、折り曲げ剥離テストにおいては多くの剥離が発生した。さらに、本願に係るエチレンイミン重合体の合成方法において触媒を過剰に添加して合成したエチレンイミン重合体においては、90 剥離テストにおいては剥離が見られなかったが、折り曲げ剥離テストにおいては一部剥離が見られた。これは、比較例 1 や比較例 5 においては分散度は小さくても分子量が十分でないために、接着性が劣ることによると考えられる。

【0082】

表 1 の結果から、本願に係るエチレンイミン重合体は、インク用接着促進剤として高い密着性を有していることが理解できる。

【0083】

(比較例 1)

2 - クロロエタノールを硫酸に変更した以外は実施例 3 と同様にしてエチレンジアミン重合体を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 6385、 M_w/M_n : 1.5 であった。

【0084】

(比較例 2)

2 - クロロエタノール 7.03 g をジクロロエタン 3.70 g に変更した以外は実施例 3 と同様にしてエチレンジアミン重合体を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 15146、 M_w/M_n : 12.5 であった。

【0085】

(比較例 3)

ジクロロエタンの添加量を 5.37 g に変更した以外は比較例 2 と同様にしてエチレンジアミンの重合反応を行った。結果、生成物のゲル化し、GPC による分子量の測定はできなかった。

10

【0086】

(比較例 4)

特公昭 49 - 33120 に準じて温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 0.5 L の反応器に水に変えてエチレンジアミン 18.5 g と 38% 塩酸 4.87 g を仕込み加熱した。100 に昇温後、エチレンジアミン 370 g を 100 に保ちながら 8 時間かけて添加した。エチレンジアミンを添加終了後、110 で 1 時間熟成しエチレンジアミン重合体の溶液 (又は組成物) を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 3355、 M_w/M_n : 1.2 であった。

20

【0087】

(比較例 5)

水を 185 g に増やした以外は実施例 3 と同様にしてエチレンジアミン重合体を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 9980、 M_w/M_n : 1.5 であった。

【0088】

(比較例 6)

2 - クロロエタノール 29.6 g にした以外は実施例 1 と同様にしてエチレンジアミン重合体を得た。GPC にて分子量を測定した結果、 M_n : 10884、 M_w/M_n : 2.7 であった。

30

【0089】

【表 2】

	触媒種	触媒添加法	触媒量 (wt%)	水分 (wt%)	重合温度 (°C)	Mn	Mw/Mn
実施例 1	2-クロロエタノール	一括	1.9	5	90	17494	2.6
実施例 2	2-クロロエタノール	一括	1.9	5	80	23139	2.7
実施例 3	2-クロロエタノール	連続	1.9	5	100	21327	2.8
実施例 4	2-クロロエタノール	連続	1.9	5	90	26117	2.6
実施例 5	2-クロロエタノール	連続	1.9	5	80	31440	2.4
実施例 6	2-クロロエタノール	連続	1.9	10	90	22879	2.5
実施例 7	2-クロロエタノール	連続	1.9	20	100	15980	2.6
実施例 8	2-クロロエタノール	連続	1.9	40	100	13473	1.9
実施例 9	2-クロロエタノール	連続	1.5	5	90	24193	2.4
実施例 10	2-クロロエタノール	連続	5	5	90	24324	2.7
実施例 11	3-クロロ-1- 7°ロハノール	連続	2.2	5	95	24352	2.7
実施例 12	2-クロロエタノール	連続	2.9	5	95	24069	2.7
実施例 13	塩酸	一括	0.5	5	70	16177	2.6
実施例 14	塩酸	一括	0.5	5	90	16621	2.0
実施例 15	塩酸	一括	0.5	10	70	18182	2.5
実施例 16	塩酸	一括	0.5	40	100	13209	1.9
実施例 17	塩酸	連続	0.75	5	80	20831	2.8
実施例 18	塩酸	断続 (6回)	0.75	5	80	21140	2.9
比較例 1	硫酸	一括	1.9	5	100	6385	1.5
比較例 2	ジクロロエタン	連続	1	5	100	15146	12.5
比較例 3	ジクロロエタン	連続	1.45	5	100	— (ゲル化)	— (ゲル化)
比較例 4	塩酸	一括	0.5	未添加	100	3355	1.2
比較例 5	2-クロロエタノール	連続	1.9	50	100	9980	1.5
比較例 6	2-クロロエタノール	連続	8	5	90	10884	2.7

【0090】

比較例 1 と実施例 3 の比較より、水溶性モノハロゲン有機化合物である 2 - クロロエタノールを触媒として使用した本願に係るエチレンイミン重合体は、添加方法の違いはあるもののハロゲンを含まない水溶性の無機酸に比べて分子量が 3 倍以上大きく、分子量の大きさの割に分散度が小さく抑えられることが分かった。

【0091】

比較例 2、3 より、水溶性の低いジクロロエタンを使用した場合、分散度が大きくなってしまうため、インク用接着促進剤としては好ましいエチレンイミン重合体を得られないことが分かった。また、ジクロロエタンを 1.45% 添加した比較例 3 においてはゲル化が見られた。このように水溶性モノハロゲン化合物を触媒として使用した本発明は、従来のポリハロゲン化合物触媒では得られない高分子量かつ低分散度なエチレンイミン重合体を、しかも低含水率で得られるという有利な効果を有している。

【0092】

比較例 4 より、触媒として塩酸を使用した場合であっても水の変わりにエチレンジアミンを 5% 添加した場合には高い分子量が得られないことが分かった。実施例 13 等から明らかとなり、高い分子量を得る観点から適度な水分が必要であり、5% 程度の水分量があると触媒が反応系に取り込まれやすく高い分子量が得られると考えられる。

【0093】

10

20

30

40

50

比較例 5 と実施例 3、7、8 の比較より、本発明によると 10 % 未満の水分量で反応条件を調製することでより高分子量、低分散度、低含水量のエチレンイミン重合体が合成できると考えられる。

【 0 0 9 4 】

比較例 6 と実施例 4、9、10 の比較より、触媒量は 1 . 9 重量 % 程度で十分であり、過剰に添加すると分子量の低下を招くことがあると分かった。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 と実施例 4、および実施例 2 と実施例 5 の比較より、触媒は一括で添加するより連続的に、または断続的に添加する方が、分子量が大きくなり、分散度も小さくなる傾向があるといえる。