(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08G 18/28
C08G 18/66

(45) 공고일자 2001년10월24일
(11) 등록번호 10-0297345
(24) 등록일자 2001년05월21일

(21) 출원번호 10-1994-0020013
(22) 출원일자 1994년08월13일

(65) 공개번호 특1995-0005866
(43) 공개일자 1995년03월20일

(30) 우선권주장 P43 27 481.1 1993년08월16일 독일(DE)

(73) 특허권자
바이엘 악티엔게젤샤프트
빌프리더 하이더
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자
클라우스쾨니흐
독일연방공화국데51519오덴탈줌하넨베르크40
얀마자네크
독일연방공화국데51061쾰른하페르캄프2
위르겐슈빈트
독일연방공화국데51373레버쿠센헨리-테.-파우.-뵈팅게르스트라세14
만프레트디트리히
독일연방공화국데51373레버쿠센드레스트너스트라쎄16
게르하르트클라인
독일연방공화국데40789몬하임파우.-플라토브-스트라쎄7

(74) 대리인
주성민

심사관 : 백승준

(54) 폴리우레탄증점제및수성계의증점을위한그의용도

요약

본 발명은 알콜의 친수성/소수성 혼합물 기재의 선택된 알콜 성분 a) 및 이소시아네이트 성분 b)로부터 제조되는 수성계의 증점제로서 적합한 수용성 또는 수분산성 폴리우레탄, 및 수성계를 중점시키기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리우레탄 증점제 및 수성계의 증점을 위한 그의 용도(Polyurethane Thickeners and Their Use for Thickening Aqueous Systems)

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성계를 증점시키는 데 적합하고, 특히 효율적인 증점 작용을 나타내는 것을 특징으로 하는 수용성 또는 수분산성의 신규한 친수성/소수성 폴리우레탄, 및 수성계를 증점시키기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

폴리우레탄 기재의 수성계 증점제는 다수 공지되어 있다. 예를 들어, 독일연방공화국 특허 출원 공개 제1,444,243호, 동 제3,630,319호, 유럽 특허 출원 공개 제0,031,777호, 동 제0,307,775호, 동 제0,495,373호, 미합중국 특허 제4,079,028호, 동 제4,155,892호, 동 제4,499,233호 및 동 제5,023,309호 참조.

이들 선행 기술의 증점제는 공통적으로 (i) 50 중량% 이상의 친수성 세그멘트(segment), (ii) 10 중량% 미만의 소수성 세그멘트, (iii) 우레탄기를 동시에 함유한다. 본 명세서에서 " 친수성 세그멘트" 란 에틸렌 옥사이드 단위를 60 몰% 이상 함유하는 알킬렌 옥사이드 단위를 5개 이상 갖는 폴리에테르 사슬을 의미한다. 본 명세서에서 " 소수성 세그멘트" 란 사슬 내 및(또는) 바람직하게는 말단에 도입된 6개 이상의 탄소 원자를 가진 탄화수소 세그멘트를 의미한다.

이하에서 설명하는 본 발명에 따른 증점제는 또한 바람직하게는 상기 정의에 부합된다.

이들 폴리우레탄 증점제는 수성계, 예를 들면 자동차용 및 산업용 도료, 마감재 및 페인트, 프리트 잉크 및 직물용 염료, 안료 프린팅 페이스트, 제약 및 화장품용 조성물, 식물 보호용 제제 및 충전제 분산액 등의 유동 특성을 조절하기 위한 보조제로서 적합하다.

공지된 폴리우레탄 증점제가 널리 사용되지만, 많은 응용 분야에 사용되기에 는 이들의 증점 작용이 너무 낮다. 따라서, 이들은 비교적 고농도로 사용하거나 또는 점도를 높이기 위하여, 예를 들면 안료 또는 고상물의 농도를 증가시키는 등의 다른 방법을 이용하여야 한다. 그러나, 이는 페인트 또는 다른 제조된 배합물의 사용과 관련된 특성, 예를 들면 유동성, 경화 특성, 광택성 또는 은폐력에 바람직하지 않은 변화를 초래한다.

폴리우레탄 증점제의 사용에 있어서, 특별한 문제점은 이들이 페인트의 침강 거동 및 유동성에 중요한 저전단 속도에서뿐만 아니라, 배합물을 예를 들면 브러쉬 또는 롤러를 사용하거나 또는 분무에 의해 도포하였을 때 생기는 고속 전단(고전단 범위)에서도 효율적으로 작용해야 한다는 것이다. 이러한 이유에서, 선행기술에서는 일반적으로 두 가지 기본적인 형태의 증점제가 한 배합물 중에 각각의 전단 속도 범위에 대하여 사용되거나, 그렇지 않다면 저전단 점도를 감소시키기 위하여 보조 물질, 예를 들면 용매를 첨가하였다.

종래에는 수성 폴리우레탄 증점제의 효율성을 개선하기 위하여 많은 시도가 있었다. 예를 들면, 소수성 말단기의 길이 및 비율을 증가시킴으로써 저전단 속도(저전단 범위)에서의 증점 작용을 개선할 수 있었다. 그러나, 이러한 증점제의 고전단 범위에서의 효율성은 많은 응용 분야에서 부적합하다.

반면에, 도전단 범위에서는 예를 들면 치환된 에탄 디올 또는 긴 소수성 측쇄를 가진 에틸렌 디아민을 혼입함으로써 개선할 수 있었다. 그러나, 이러한 증점제는 저전단 범위에서는 부적합한 효과를 나타내었다.

따라서, 이들 증점제는 공통적으로 소수성기로서 말단 알킬기 및(또는) 소수성 단쇄 디올 또는 디아민 함유 측기(側基)와 예를 들면 디이소시아네이트 프리폴리머와의 반응에 의해 폴리머 사슬 중에 혼입된 분지쇄기를 함유한다는 특징을 갖고 있다.

본 발명의 목적은 저전단 범위 및 고전단 범위 모두에서 적절히 균형을 이룬 증점 작용을 하는 수성계 또는 주로 수성계용의 폴리우레탄 기재의 신규한 증점제를 제공하는 것이다.

이 목적은 하기에서 보다 상세히 설명하는 본 발명에 따른 수용성 또는 수분 산성, 친수성/소수성 폴리우레탄에 의해 달성될 수 있다. 본 발명의 요지는 이소시아네이트 성분을 얻기 위한 공-반응물로서 알콜의 특정 혼합물을 사용하여 특정 친수성 또는 소수성 세그멘트를 혼입한다는 것이다.

본 발명은,

a) a1) 1종 이상의 일반식 R_2-O-A_yH의 화합물 25 내지 80몰%,

a2) 1종 이상의 일반식 $HO-A_z-(BO)_{z'}-A_{z''},-H$의 화합물 10 내지 60몰%, 및

a3) 1종 이상의 일반식 $HO-R_3-OH$의 화합물 5 내지 60몰%

를 함유하는 알콜 성분과

b) 평균 NCO 관능도가 1.5 내지 2.5이고, 일반식 $R_1(NCO)_X$의 유기 이소시아네이트를 하나 이상 함유하는 이소시아네이트 성분을 0.8:1 내지 1.4:1의 NCO/OH 당량비로 반응시킴으로써 제조되고,

여기서, R_1은 임의로 불활성 치환체를 갖는 탄소수 6 내지 28의 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, R_2는 탄소수 12 내지 24의 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, R_3은 임의로 에테르 산소 원자를 갖는 탄소수 4 내지 36의 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타내되, 단 3개 이상의 탄소 원자가 두 개의 히드록실기 사이에 배열되고 임의로 존재하는 에테르 산소 원자에 대한 탄소 원자의 수치비가 적어도 2.5:1이고, A는 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 옥사이드 라디칼(즉, 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 라디칼)을 나타내고, 여기서 탄소수 3의 라디칼의 비율이 40몰%를 초과하지 않고, 다른 알킬렌 옥사이드 라디칼이 임의의 분포로 존재할 수 있고, B는 탄소수 2 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼, 탄소수 4 내지 13의 지환족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 라디칼을 나타내고, x는 정수 또는 평균적으로 1.5 내지 2.5의 분수를 나타내고, y는 5 내지 200의 수를 나타내고, z 및 z" 는 각각 0 내지 400의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 10 내지 400이고, z' 는 0 또는 1이며, a1), a2) 및 a3)의 합은 총 100%이고, 라디칼 R_2 및 R_3의 중량은 성분 a)의 총 중량를 기준으로 15 중량% 미만인, 수성계의 증점제로서 적합한 수용성 또는 수분산성 폴리우레탄에 관한 것이다.

본 발명은 또한 수성계를 증점시키기 위한 이들 폴리우레탄의 용도에 관한 것이다.

알콜 성분 a1)은 일반식 R_2-O-A_yH(여기서, R_2, 4 및 y는 상기에서 정의한 바와 같음)의 소수성/친수성 1가 알콜로부터 선택된다. 바람직하게는, R_2는 탄소수 16 내지 22, 더욱 바람직하게는 16 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, A는 에틸렌 옥사이드 및(또는) 프로필렌 옥사이드를 나타내되, 단 라디칼의 적어도 60몰%, 더욱 바람직하게는 100몰%는 에틸렌옥사이드 라디칼을 나타내고, y는 30 내지 150의 수를 나타낸다.

폴리에테르 알콜 a1)은 공지 방법으로 일반식 R_2-OH의 1가 알콜을 에틸렌 옥사이드 및 임의로 프로필렌 옥사이드를 혼합하여 사용하고(하거나) 임의의 순서로 사용하여 알콕시화함으로써 제조한다. 적합한 출발 물질은 이성질체 도데칸올, 테트라데칸올, 헥사데칸올, 옥타데칸올, 베헤닐 알콜, 지방산 혼합물 및 상기 1가 알콜의 혼합물을 수소첨가 반응시켜서 얻은 알콜이다. 알콜 성분 a1)의 제조를 위한 출발 물질로서는 선형 1급 알콜이 특히 바람직하다.

알콜 성분 a2)는 일반식 $HO-A_z-(BO)_{z'}-A_{z''},-H$(여기서, A는 상기 의미 및 상기 바람직한 의미를 갖고, B는 상기의 의미를 갖고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 지방족 탄화수소 라디칼, 탄소수 6의 지환족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 6 내지 13의 방향족 탄화수소 라디칼을 나타내고, z 및 z" 는 상기에서 정의한 바와 같고, 바람직하게는 각각 0 내지 300의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 100 내지 300 이고, z'는 0 또는 1, 바람직하게는 0임)의 친수성 디올로부터 선택된다.

디올 a2)는 상기한 바와 같이 에틸렌 옥사이드 및 임의로 프로필렌 옥사이드를 사용하여 적합한 출발 물질을 공지된 방법으로 알콕시화함으로써 제조한다. 적합한 출발 물질은 물, 에틸렌글리콜, 올리고에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 올리고프로필렌글리콜, 이성질체 부탄디올 또는 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 히드로퀴논, 레소르시놀, 1,4-디히드록시헥산, 4,4'-디히드록시디페닐메탄 및 1,4-비스-(히드록시메틸)-시클로헥산이다. 성분 a2)가 폴리에틸렌글리콜 기재의 것이 되도록, 출발 물질로서 물 및 에틸렌글리콜을 사용하고 알킬렌 옥사이드로서 에틸렌 옥사이드만을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

알콜 성분 a3)은 일반식 HO-R_3-OH(여기서, R_3은 상기 정의한 바와 같음)의 디올로부터 선택된다. 상기 디올에서 R_3은 4 내지 36, 특히 6 내지 18의 탄소수를 갖고, 바람직하게는 선형 또는 분지형, 더욱 바람직하게는 선형 지방족 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 디올은 또한 에테르 산소 원자를 함유할 수 있는데, 단 에테르 산소 원자에 대한 탄소 원자의 수치비는 적어도 2.5:1, 바람직하게는 적어도 3 : 1이다.

적합한 디올 a3)의 특정 예로서는 부탄디올-1,4, 네오펜틸글리콜, 헥산디올-1,6, 디-, 트리- 및 테트라프로필렌글리콜, 옥탄디올-1,8, 2-에틸헥산디올-1,3,2,2,4-트리메틸펜탄디올-1,3,2,4,4-트리메틸헥산디올-1,6, 데칸디올-1,10, 노난디올-1,9, 도데칸디올-1,12, 헥사데칸디올-1,16, 옥타데칸디올-1,12, 수소첨가된 이량체 지방산 기재의 디올[상품명 프리폴(Pripol) 2023, 헨켈(Henkel)사 제품], 수소첨가된 방향족 디올 및 비스-2-히드록시알킬 에테르 방향족 디올 등이다. 또한 저분자량 올리고에틸렌글리콜, 예를 들면 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌글리콜을 사용할 수 있으나 덜 바람직하다. 또한 성분 a3)로서 다른 디올의 혼합물을 사용할 수도 있다.

알콜 성분 a)는 바람직하게는 알콜 a1) 30 내지 70 몰%, 특히 35 내지 65 몰%; 알콜 a2) 15 내지 45 몰%, 특히 20 내지 40 몰%; 및 알콜 a3) 15 내지 45 몰%, 특히 15 내지 40 몰%를 함유하며, 여기서 총 백분율은 100이다 성분 a1) 및 a2)는 바람직하게는 히드록실기 함량 및 히드록실 관능도로부터 계산할 수 있는 성분 a1) 및 a2)의 평균 분자량의 탑이 6,000 내지 18,000이 되도록 선택된다. 이 평균 분자량의 합은 장쇄형 폴리에테르 a2)와의 조합으로 비교적 단쇄형 폴리에테르 a1)를 사용하거나 또는 그 역으로 하여 얻을 수 있다.

이소시아네이트 성분 b)는 일반식 $R_1(NCO)_x$(여기서, R_1 및 x는 상기에서 정의한 바와 같음)의 화합물로부터 선택된다.

바람직한 이소시아네이트는 R_1이 탄소수 6 내지 21, 특히 6 내지 10의 지방족, 지환족, 방향족, 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, x는 정수 또는 평균적으로 1.8 내지 2.2, 더욱 바람직하게는 1.9 내지 2.1 및 가장 바람직하게는 의 분수를 나타내는 것들이다.

따라서, 상기 정의에 대응하는 단일 화합물 및 이소시아네이트의 혼합물 모두가 성분 b)로서 사용될 수 있다. 그 예로서는 헥사메틸젠 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄, 1,4-디이소시아나토시클로헥산, 2,4- 및 2,6-디이소시아나토톨루엔 및 4,4'-디이소시아나토디페닐메탄 및 이들과 2,4'-이성질체 및 임의로 2,2'-이성질체와의 혼합물 및(또는) 이들과 보다 고급의 폴리이소시아네키트와의 혼합물을 들 수 있다. 또한 공지의 고관능성 코팅 폴리이소시아네이트 예를 들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고 뷰렛기 또는 이소시아누레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 적합하다. 또한 모노이소시아네이트, 예를 들면 헥실이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트 또는 스테아릴 이소시아네이트가 성분 b)의 일부로서 사용될 수 있다.

성분 b)는 성분 b)의 이소시아네이트기 및 성분 a)의 히드록실기를 기준으로 0.8:1 내지 1.4:1, 바람직하게는 0.9:1 내지 1.2:1의 NCO/OH 당량비에 대응하는 양으로 본 발명에 따른 폴리우레탄의 제조에 사용될 수 있다. 동일량의 성분 a) 및 b)를 사용하는 것이 바람직하지만, 친수성 폴리에테르 성분이 흔히 불가결하게 물을 함유하기 때문에, 가끔씩 상기 제한 범위 내에서 약간 과량의 이소시아네이트를 사용하는 것이 수분 보상을 위해 유리하다.

본 발명에 따른 폴리우레탄의 제조는 일반적으로 60 내지 150℃, 바람직하게는 80 내지 120℃에서 수행된다. 반응을 촉진하기 위하여 통상적인 촉매 예를 들면 디부틸주석 디라우레이트 또는 주석(Ⅱ) 옥토에이트를 사용할 수 있다. 일반

적으로 반응 온도에서 본 발명에 따른 폴리우레탄의 최종 점도는 불활성 용매가 불필요할 정도로 낮다. 그러나, 용매 (예를 들면 톨루엔 또는 크실렌)을 사용했을 경우 특히 알콜 성분 a)의 공비 증류에 의한 탈수시에, 용매가 반응 혼합물 중에 잔류할 수 있으며 반응이 끝난 후에야 제거할 수 있다.

본 발명에 따른 폴리우레탄은 일단계 또는 다단계 반응으로 제조될 수 있다. 성분 a) 전량과 성분 b) 전량의 반응은 일단계 반응으로 이해된다. 다단계 반응에서는, 알콜 성분 a)의 일부, 또는 예를 들면, 단지 단일 성분 a1), a2) 또는 a3) 중 하나만을 이소시아네이트 성분 b) 전량과 반응시키고 이어서 얻어진 NCO-프리폴리머를 잔량의 알콜 성분 a)와 반응시킨다. 이 경우에 반응 순서는 중요하지 않다.

본 발명에 따른 폴리우레탄은 필수적으로 40 내지 80℃의 범위 내에서 연화점 또는 연화 범위를 갖는 무색 내지 황색 왁스이다. 후속 사용을 위하여 흔히 본발명에 따른 폴리우레탄에 첨가제, 예를 들면 배합제, 용매, 물, 유화제 또는 안정제를 혼합하여 액체 배합물을 제조하는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 폴리우레탄은 수성 또는 주로 수성인 계 예를 들면 페인트, 프린팅 페이스트(paste) 및 안료 페이스트(paste), 충전제 분산액 및 안료 분산액, 직물, 가죽 및 종이 제조용 보조물질, 석유 생산을 위한 제제, 세제, 접착제를 위한 제제, 연마용 왁스, 제약 및 수의과용 제제, 식물보호 및 화장품용 게제를 위한 증점제로서 적합하다. 또한 본 발명에 따른 폴리우레탄 증점제로 물만을 증점할 수 있다. 이어서 증점된 물을 임의로 또다른 첨가제와 혼합하거나 또는 수성 제제에 첨가할 수 있다. 본 발명에 따른 증점제는 또한 다른 증점제 예를 들면 폴리아크릴레이트, 셀룰로스 유도체 기재의 증점제 또는 무기 증점제와의 혼합물로도 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 증점될 수 있는 수성계의 예는 수성 폴리머 분산액 예를 들면 폴리아크릴레이트 분산액, 올레핀계 불포화 단량체의 중합체의 혼합물의 수성분산액, 수성 폴리비닐 아세테이트 분산액, 수성 폴리우레탄 분산액, 수성 폴리에스테르 분산액 및 특히 상기 분산액 기재의 상기한 것과 같은 즉시 사용 가능한 제조물이다.

본 발명에 따른 증점제는 고체로서, 바람직하게는 과립으로서 또는 임의로 분말로서 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 폴리우레탄 이외에도물, 용매(예컨대, 부틸 디글리콜, 이소프로판올, 메톡시프로필아세테이트, 에틸렌글리콜 및(또는) 프로필렌글리콜), 비이온성 유화제, 계면활성제 및(또는) 임의로 다른 첨가제를 함유한 액체 배합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 첨가제들은 본 발명에 따른 증점제의 수성 또는 주로 수성인 계로의 혼입을 상당히 용이하게 한다.

즉시 사용 가능한 본 발명에 따른 증점제는 고체 함량이 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 내지 60 중량%, 및 더욱 바람직하게는 40 내지 50 중량%인 수용액 또는 분산액이다.

원하는 증점을 달성하기 위하여 수성 또는 주로 수성인 계에 첨가되는 증점제의 양은 각 경우마다 의도하는 용도에 따라 달라지고 당업자에 의한 약간의 사전시험에 의해 결정된다. 일반적으로, 증점할 수성계의 중량을 기준으로 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%의 본 발명에 따른 증점제가 사용된다. 이들 백분율은 증점제 및 증점될 수성계 중의 고상물의 양을 말한다.

본 발명에 따른 증점제의 효율성은 예를 들면, 하아케(Haake) 회전 점도계, 스토머(Stormed) 점도계, 브룩필드(Brookfield) 점도계 또는 아이씨아이(ICI) 점도계 중에서 공지 방법에 의해 측정할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더 설명한다. 모든 분자량은 알콜의 평균 분자량을 말하며, 이는 OH- 함량 및 OH- 관능가로부터 계산될 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

스테아릴 알콜 기재의 평균 분자량 3,740의 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르(=a1) 748 g(0.2몰)을 분자량 7,480의 폴리에틸렌글리콜(=a2) 748 g(0.1 몰)과 함께 용해시키고, 120℃까지 가열하고 10 mbar에서 3시간 동안 탈수시켰다. 이어서 헥산디올-1,6 (=a3) 5.9 g(0.05몰)을 첨가하고 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI=b) 46.2 g(0.275몰)을 80℃에서 교반하며 한꺼번에 첨가하였다. 80℃에서 2시간 둔 후, 촉매로서 주석 디옥토에이트 200 mg을 첨가하고 120℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 금속 시트 상에 붓고 냉각시킨 후, 담황색 왁스를 얻었다.

[실시예 2 내지 8]

[실시예 10]

분자량 3,000의 폴리에틸렌글리콜(=a2) 600 g(0.2몰)을 탈수시킨 후, 100℃에서 이소포론 디이소시아네이트(=b) 122.1 g(0.55몰)과 혼합하고 8시간 동안 교반하며 반응시켰다(적정에 의해 NCO-조절). 이어서, 프리폴리머를 지방산 알콜(C_{14} 내지 C_{20} , 평균 사슬 길이 17.5)의 공업적 혼합물 기재의 평균 분자량 4,000의 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르(=a1) 1,200 g(0.3몰)과 혼합하고 이어서 네오펜틸 글리콜(=a3) 20.8 g(0.2몰)과 혼합하였다. 120℃에서 1시간 둔 후, 디부틸주석 디라우레이트 500 mg을 첨가하고 120℃에서 3시간 반응시켰다(SR 측정에 의해 NCO-조절). 담황색 왁스가 생성되었다.

[실시예 11]

베헤닐 알콜 기재의 평균 분자량 3,700의 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르(=a1) 740 g(0.2몰) 및 평균 분자량 6,800의 폴리에틸렌글리콜(=a2) 680g(0.1몰) 및 톨루엔 1L를 함께 120℃/l mbar에서 공비적으로 탈수시켰다. 60℃까지 냉각시킨 후, 액체형 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(=b) 75 g(0.3몰)을 교반하며 첨가하고 12시간 동안 반응시켜서 프리폴리머를 생성하였다. 이어서, 부탄디올-1,4(=a3) 9g(0.1몰)을 첨가하고 온도를 100℃까지 상승시켰다. 100℃에서 4시간 교반한 후, SR 분광 분석 결과 NCO가 더 이상 검출되지 않았다. 냉각시켜서 황색 왁스를 얻었다.

[응용예]

하기 응용예 A1 내지 A11은 본 발명에 따른 증점제를 사용함으로써 개선된 작업성(예컨대, 페인트의 침강 안정성 및 그의 가공성, 유동성 및 보다 두꺼운 필름을 형성하기 위한 적합성)을 나타내는 라텍스 페인트가 얻어질 수 있음을 나타낸다. 라텍스 페인트를 플라스틱 호일[리네타(Linetta) 호일]에 브러쉬로 가공하여 얻어진 필름은 1(매우 양호) 내지 5(매우 불량)의 단계로 평가하였다. 본 발명에 따른 증점제에 의해 제조한 페인트의 점도 및 항복가(降伏價, yield value)는 하아케(Haake) 점도계 또는 아이씨아이(ICI) 점도계로 1 내지 80 또는 $10^{4}\,s^{-1}$ 에서 측정하였다.

[응용예 A1 내지 A11]

각각 본 발명에 따른 폴리우레탄 증점제 5 g 및 하기 성분을 함유한 아크릴레이트 기재의 라텍스 광택 페인트를 제조하였다:

AMP 90[1] 2.5 g

물 중 보르히겐(Borchigen) ND [2] 25%13.6 g

보르히겐(Borchigen) DFN [2] 100%5.0 g

네오크릴(Neocryl) AP 2860 [3] 3.2 g

Ti_2O-RHD-2 225.0 g

메톡시부탄올 17.0 g

프로필렌글리콜 17.0 g

부틸디글리콜 17.0 g

물 44.7 g

네오크릴(Neocryl) XK 62 [4] 540.0 g

물 110.0 g

1) (2-아미노-2-메틸프로판올-1, 물 중 90%), 앙구스 헤미에 게엠베하(Angus Chemie GmbH)사 제품, 에쎈 소재

2) 습윤제, 게브르, 보르헤르스 아게(Gebr. Borchers AG)사 제품, 고슬라르 소재

3) 소포제, 아이씨아이 레진즈(ICI Resins)사 제품, 영국 렁콘 소재

4) 아크릴레이트/스티렌 기재의 음이온 공중합체 유화제, 아이씨아이 레진즈(ICI Resins)사 제품

시험 결과는 표 2에 설명하였다.

[표 2]

실시예 1에 기술된 방법에 의해서, 성분 a1) 및 a2)는 그대로 유지하며 성분 a3) 및 b)의 타입 및(또는) 양을 변화시키며 수행하였다. 상세한 것은 하기 표 1에 설명하였다.

[표 1]

	성분 a3)				
실시예 번호	구조	몰	디이소시아네이트 (b)	NCO/OH-비	촉매
2	헥산디올-1,6	0.1	HDI	1.05	디부틸주석 디라우레이트 (200 mg)
3	헥산디올-1,6	0.1	2,4-톨릴렌 디이소시아네이트	1.1	디아자비시클로옥탄 (100 mg)
4	도데칸디올-1,12	0.035	HDI	1.0	-
5	도데칸디올-1,12	0.05	HDI	1.1	티타늄 테트라부틸레이트 (200 mg)
6	도데칸디올-1,12	0.1	HDI	1.1	디부틸주석 디라우레이트 (200 mg)
7	도데칸디올-1,12	0.05	2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 80:20의 이성질체 혼합물	0.95	디부틸주석 디라우레이트 (200 mg)
8	옥타데칸-디올-1,18	0.025	HDI	1.1	디부틸주석 디라우레이트 (200 mg)

[실시예 9]

도데칸디올-1 기재의 평균 분자량 980의 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르(=al) 196 g(0.2 몰)을 탈수시킨 후, 100

℃에서 12시간 동안 교반하며 4,4'-디이소시아나토디시클로헥실메탄[밀레즈(Miles)사 제품, 데스모두르(Desmodur) W](=b) 106.4 g과 반응시켰다. 이어서, 분자량 6,800의 탈수 폴리에틸렌글리콜(=a2) 1,360 g(0.2몰) 및 테트라에틸렌글리콜 (=a3) 19.4g(0.1몰)을 교반하며 첨가하였다. 1시간 후에 주석 옥토에이트 500 mg을 첨가하고 120℃에서 5시간 반응시켰다. 냉각 후 거의 무색의 왁스를 얻었다.

응용예 번호	증점제 실시예 번호	점도 [Pa·s]			작업성
		1 [s^{-1}]	10 [s^{-1}]	10^4 [s^{-1}]	
A1	1	28.3	22.1	0.17	2
A2	2	22.7	20.2	0.16	2
A3	3	22.0	17.8	0.14	1-2
A4	4	28.1	18.1	0.16	2-3
A5	5	26.5	17.2	0.15	1
A6	6	23.3	19.3	0.15	1
A7	7	34.2	27.7	0.16	3
A8	8	29.3	21.2	0.15	1
A9	9	27.3	19.6	0.14	2
A10	10	21.6	27.4	0.16	1
A11	11	29.2	21.8	0.15	1-2
비교예 1[a)]		17.3	16.1	0.07	5[b)]

a) 실시예 A1에 대응하는 비교예 1, 그러나 증점제로서 실시예 1과 유사하게 동일한 NCO/OH 당량비가 얻어지도록 성분 a3)를 빼고 대응하는 성분 b)를 감소시켜서 제조된 폴리우레탄을 사용하였다.

b) 특히 빈약한 유동성 및 얇은 필름 두께

[응용예 A12]

실시예 1에서 제조한 폴리우레탄 증점제 1.4 g 및 하기 성분을 함유한 라텍스 페인트를 제조하였다.

물 30.5 g

보르히겐(Borchigen) ND [1)] 25% 8.6 g

물 중 보르히겐(borchigen) DFN [1)] 100% 1.4 g

노프코(Nopco) 8034 E [2)] 2.0 g

메르갈(Mergal) KM 101 [3)] 2.0 g

프로필렌글리콜 33.3 g

부틸디글리콜 33.3 g

메톡시부탄올 33.3 g

Ti_2O - RHD - 2[4)] 220.0 g

모빌리트(Mowilith) DM 777 [5)] 585.0 g

NH_4OH 4.0 g

쥐 드라놀(Suedranol) 230 [6)] 30.0 g

1) 습윤제, 게브르. 보르헤르스 아게(Gebr. Botchers AG)사 제품, 고슬라르 소재

2) 헨켈(Henkel)사 제품, 뒤쎌도르프 소재

3) 리델 데 하엔(Riedel de Haen)사 제품

4) 산화티타늄

5) 훽스트 아게(Hoechst AG)사 제품, 프랑크푸르트/M

6) 쥐도이체 에물지온즈헤미에(Sueddeutsche Emulsionschemic)사 제품, 만하임 소재

라텍스 페인트는 우수한 작업성을 갖고 있었다. 하기와 같은 간의 점도가 얻어졌다.

점도[Pa. s]

$[s^{-1}]$	1	10	40	80
[Pa. s]	36	16	10	7

[응용예 A13]

실시예 1에서 제조한 폴리우레탄 증점제 6.3 g 및 하기 성분을 함유한 라텍스 페인트를 제조하였다:

물 42.0 g

AMP 90[1] 2.6 g

물 중 보르히겐(Borchigen) DFN [1] 25% 15.1 g

노프코(Nopco) 8034 E [3] 1.0 g

보르히겐(borchigen) DFN [2] 100% 1.0 g

메르갈(Mergal) KM 101 [4] 2.1 g

Ti_2O - RHD - 2[5] 233.0 g

프로필렌글리콜 20.0 g

부틸디글리콜 10.0 g

물 100.7 g

우바톨(Ubatol) 150 [6] 560.0 g

1) 습윤제, 앙구스 헤미에 게엠베하(Angus Chemie GmbH)사 제품, 에쎈 소재

1) 습윤제, 게브르. 보르헤르스 아게(Gebr. Borchers AG)사 제품, 고슬라르 소재

3) 헨켈(Henkel)사 제품, 뒤쎌도르프 소재

4) 리델 데 하엔(Riedel de Haen)사 제품

5) 산화티타늄

6) 크레이 밸리 프로덕트(Cray Valley Prod. Ltd.)사 제품, 영국 환보로우 소재

라텍스 페인트는 우수한 작업성을 갖고 있었다. 하기와 같은 값의 점도가 얻 어 졌다.

점도[Pa. s]

[s^{-1}]	1	10	40	80
[Pa.s]	14	9	6	4.5

[응용예 A14 내지 A15]

이들 실시예는 본 발명에 따른 증점제가 아크릴레이트 분산액 중에서 매우 균형잡힌 작용을 한다는 것을 나타낸다.

증점 작용 측정:

각 공업용 폴리아크릴레이트 분산액[딜렉소(Dilexo) RA3, 함부르크 2000 콘데아(Condes)사로부터 구입 가능] 98 g에 중량비 1:1의 폴리우레탄 증점제 및 보르히겐(Borchigen) DFN [고슬라르 소재, 보르헤르스(Borchers)사 제품]을 함유한 증점 조성물 수용액 2 g을 첨가하였다. 용액의 농도는 폴리우레탄 증점제를 기준으로 2,5 중량%이었다. 얻어진 혼합물을 2,000 rev./분의 속도로 5분간 교반하였다. 얻어진 균질 분산액을 23℃에서 24시간 동안 보관하였다.

얻어진 분산액의 점도는 하아케(Haake) 점도계 RV 100, 측정 몸체 SV DIN에서, 23℃ 및 10.3s^{-1} 에서 측정하였다.

응용예 번호	증점제를 제조한 실시예 번호	점도[Pa.s]
A14	2	9.9
A15	5	7.8

[응용예 A16 내지 A19]

응용예 A14 및 A15에 기술된 방법에 따라, 사용된 증점제의 양만 변화시키며 수행하였다. 결과를 표 3에 요약하였다.

[표 3]

응용예 번호	증점제를 제조한 실시예 번호	10 s^{-1}에서의 점도 [Pa.s]	첨가 용액[g]
A16	2	5.5	1
A17	2	12.5	4
A18	5	3.2	1
A19	5	13.9	4

[응용예 A20 내지 A23]

이들 실시예는 본 발명에 따른 증점제의 물 증점 효율을 나타낸다(표 4).

[표 4]

응용예 번호	증점제를 제조한 실시예 번호	10 s^{-1}에서의 점도 [Pa.s]	첨가 용액[g]
A20	5	2.0	2.5
A21	6	0.6	2.5
A22	5	25.0	5.0
A23	6	27.1	5.0

본 발명을 나타내기 위하여 상기에서 상세히 설명하였지만, 이는 단지 설명을 위한 것이며 본 발명의 범위 내에서 특허 청구의 범위에 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당업자에 의해 변형이 가능하다는 것이 이해될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) a1) 1종 이상의 일반식 R_2-O-A_yH의 화합물 25 내지 80몰%,

a2) 1종 이상의 일반식 $HO-A_z-(BO)_{Z'}-A_{Z''}-H$의 화합물 10 내지 60몰%, 및

a3) 1종 이상의 일반식 $HO-R_3-OH$의 화합물 5 내지 60몰%

를 함유하는 알콜 성분과,

b) 평균 NCO 관능도가 1.5 내지 2.5이고, 일반식 $R_1(NCO)_X$의 유기 이소시아네이트를 하나 이상 함유한 이소시아네이트 성분을 0.8:1 내지 1.4:1의 NCO/OH 당량비로 반응시킴으로써 제조되고,

여기서, R_1은 임의로 불활성 치환체를 갖는 탄소수 6 내지 28의 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, R_2는 탄소수 12 내지 24의 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내고, R_3은 임의로 에테르 산소 원자를 갖는 탄소수 4 내지 36의 지방족 또는 방향지방족 탄화수소 라디칼을 나타내되, 단 3개 이상의 탄소 원자가 두 개의 히드록실기 사이에 배열되고 임의로 존재하는 에테르 산소 원자에 대한 탄소 원자의 수치비가 적어도 2.5:1이고, A는 탄소수 2 내지 3의 알킬렌 옥사이드 라디칼을 나타내고, 이 때 탄소수 3의 라디칼의 비율이 40몰%를 초과하지 않고, 다른 알킬렌 옥사이드 라디칼이 임의의 분포로 존재할 수 있고, B는 탄소수 2 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼, 탄소수 4 내지 13의 지환족 탄화수소 라디칼 또는 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 라디칼을 나타내고, x는 정수 또는 평균적으로 1.5 내지 2.5의 분수를 나타내고, y는 5 내지 200의 수를 나타내고, z 및 z" 는 각각 0 내지 400의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 10 내지 400이고, z' 는 0 또는 1이며, a1), a2) 및 a3)의 합은 총 100%이고, 라디칼 R_2 및 R_3의 중량은 성분 a)의 총 중량을 기준으로 15 중량% 미만인,

수성계의 증점제로서 적합한 수용성 또는 수분산성 폴리우레탄.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 NCO/OH 당량비가 0.9:1 내지 1.2:1 인 폴리우레탄.

청구항 3.

제1항에 있어서, R_2가 탄소수 16 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 4.

제2항에 있어서, R_2가 탄소수 16 내지 18의 지방족 탄화수소 라디칼을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 5.

제1항에 있어서, A가 필수적으로 에틸렌 옥사이드 라디칼을 함유하고, y가 30 내지 150의 수를 나타내고, z 및 z" 이 각각 0 내지 300의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 100 내지 300이고, z'은 0을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 6.

제2항에 있어서, A가 필수적으로 에틸렌 옥사이드 라디칼을 함유하고, y가 30 내지 150의 수를 나타내고, z 및 z" 이 각각 0 내지 300의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 100 내지 300이고, z'은 0을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 7.

제3항에 있어서, A가 필수적으로 에틸렌 옥사이드 라디칼을 함유하고, y가 30 내지 150의 수를 나타내고, z 및 z" 이 각각 0 내지 300의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 100 내지 300이고, z'은 0을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 8.

제4항에 있어서, A가 필수적으로 에틸렌 옥사이드 라디칼을 함유하고, y가 30 내지 150의 수를 나타내고, z 및 z" 이 각각 0 내지 300의 수를 나타내되, 단 z 및 z" 의 합은 100 내지 300이고, z'은 0을 나타내는 것인 폴리우레탄.

청구항 9.

제1항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 10.

제2항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 11.

제3항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 12.

제4항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 13.

제5항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 14.

제6항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 15.

제7항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 16.

제8항에 있어서, 성분 a3)가 필수적으로 탄소수 6 내지 18의 ω,ω'-디히드록시알칸을 함유하는 것인 폴리우레탄.

청구항 17.

수성 폴리머 분산액 및 제1항의 수용성 또는 수분산성 폴리우레탄을 함유하는 조성물.