

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4128785号
(P4128785)

(45) 発行日 平成20年7月30日 (2008. 7. 30)

(24) 登録日 平成20年5月23日 (2008. 5. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/65 (2006. 01)
C O 8 G 18/00 (2006. 01)
C O 8 G 18/70 (2006. 01)
C O 9 D 5/00 (2006. 01)
C O 9 D 175/08 (2006. 01)

C O 8 G 18/65 Z
C O 8 G 18/00 C
C O 8 G 18/70
C O 9 D 5/00 Z
C O 9 D 175/08

請求項の数 13 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-66805 (P2002-66805)
(22) 出願日 平成14年3月12日 (2002. 3. 12)
(65) 公開番号 特開2002-293870 (P2002-293870A)
(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)
審査請求日 平成17年1月7日 (2005. 1. 7)
(31) 優先権主張番号 10111792-2
(32) 優先日 平成13年3月12日 (2001. 3. 12)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591063187
バイエル アクチエンゲゼルシャフト
Bayer Aktiengesellschaft
ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)
D-51368 Leverkusen, Germany
(73) 特許権者 597061538
ボルヒヤース・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング
Borchers GmbH
ドイツ連邦共和国デー40789 モンハイム、アルフレッド・ノーベル・シュトラッセ 50

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ポリウレタンおよび水性系の増粘におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性または水分散性ポリウレタンであって、

A) ≥ 3 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール a 1)、および ≥ 4 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2) の混合物、

B) 6 ~ 22 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のモノアルコール、ならびに

C) 少なくとも 1 種の (環状) 脂肪族および / または芳香族ジイソシアネート
の反応生成物を含んで成り、

成分 a 1) の一部を、 ≥ 2 の平均官能価を有するポリイソシアネートと反応させること、ならびに得られる成分 a 2) と成分 a 1) との混合物を成分 B) および成分 C) と反応させることを含んでなる多段階反応として反応が行われ、出発 NCO / OH 当量比が 0.5 : 1 ~ 1.2 : 1 である、水溶性または水分散性ポリウレタン。

【請求項 2】

成分 a 1) の一部を成分 C) の一部と反応させること、ならびにその後に、得られる成分 A) と、成分 B) および成分 C) の残部とを反応させることを含んでなる多段階反応として反応が行われる請求項 1 に記載のポリウレタン。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の成分 A)、B) および C) と、

D) 4 ~ 18 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のモノイソシアネート、および

10

20

E) ≥ 2 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート
の群から選ばれる 1 種又はそれ以上の成分との反応生成物を含んでなる請求項 1 または 2
に記載のポリウレタン。

【請求項 4】

ポリエーテルポリオール a 1) が 3 ～ 4 の平均官能価を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか
に記載のポリウレタン。

【請求項 5】

ポリエーテルポリオール a 1) が 4 ～ 6 の平均官能価を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか
に記載のポリウレタン。

【請求項 6】

モノアルコール B) が 6 ～ 18 個の炭素原子を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の
ポリウレタン。

【請求項 7】

ジイソシアネート C) が (環状) 脂肪族ジイソシアネートである請求項 1 ～ 6 のいずれ
かに記載のポリウレタン。

【請求項 8】

モノイソシアネート D) が 8 ～ 18 個の炭素原子を有する請求項 3 ～ 7 のいずれかに記
載のポリウレタン。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の水溶性または水分散性ポリウレタンの製造方法であって、

A) ≥ 3 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール a 1) と、
 ≥ 4 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2
) との混合物、

B) 6 ～ 22 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のモノアルコール、および

C) 少なくとも 1 種の (環状) 脂肪族および / または芳香族ジイソシアネート
を 0.5 : 1 ～ 1.2 : 1 の出発 NCO / OH 当量比で反応させること、

成分 a 1) の一部を ≥ 2 の平均官能価を有するポリイソシアネートと反応させること、
ならびに得られる成分 a 2) と成分 a 1) との混合物を成分 B) および成分 C) と反応さ
せることを含んでなる多段階反応として反応が行われることを特徴とする製造方法。

【請求項 10】

請求項 2 に記載の水溶性または水分散性ポリウレタンの製造方法であって、

A) ≥ 3 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール a 1) と、
 ≥ 4 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2
) との混合物、

B) 6 ～ 22 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のモノアルコール、および

C) 少なくとも 1 種の (環状) 脂肪族および / または芳香族ジイソシアネート
を反応させること、

出発 NCO / OH 当量比が 0.5 : 1 ～ 1.2 : 1 であること、

成分 a 1) の一部を成分 C) の一部と反応させること、ならびにその後、得られる成
分 A) を成分 B) および成分 C) の残部と反応させることを含んでなる多段階反応として
反応が行われることを特徴とする製造方法。

【請求項 11】

D) 4 ～ 18 個の炭素原子を有する少なくとも 1 種のモノイソシアネート、および

E) ≥ 2 の平均官能価を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート
の群から選ばれる 1 種又はそれ以上の成分を更に反応させることを含んでなる請求項 9 ま
たは 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリウレタンを水性ペイント系、接着剤または他の水
性配合物に添加することを含んで成る、水性ペイント系、接着剤または他の水性配合物の
流動性を調節する方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

請求項 1～8 のいずれかに記載のポリウレタンを含んで成る、水性ペイント系、接着剤または他の水性配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高剪断範囲において特に有効な増粘作用を有し、水性系用の増粘剤として好適な親水性／疎水性の水溶性または水分散性ポリウレタン、ならびに水性系の増粘におけるその使用に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

水性系用のポリウレタンに基づく増粘剤は、多くの公表物に記載されている（例えば、DE-A 1 444 243、DE-A 3 630 319、EP-A-0 031 777、EP-A-0 307 775、EP-A-0 495 373、US-A4, 079, 028、US-A4, 155, 892、US-A4, 499, 233またはUS-A5, 023, 309参照）。

【0003】

従来技術に属するこれらの増粘剤の一般的な特徴は、(i) 少なくとも50重量%の量の親水性部分（親水性セグメント）、(ii) 多くとも10重量%の量の疎水性部分（疎水性セグメント）および(iii) ウレタン基の同時存在である。「親水性部分」という用語は、そのアルキレンオキシド単位が少なくとも60モル%のエチレンオキシド単位を有する、少なくとも5つの鎖員を有するポリウレタン鎖を特に意味すると理解されている。「疎水性部分」という用語は、鎖の中に組み込まれ、および／または好ましくは末端位置に組み込まれる、少なくとも6個の炭素原子を有する炭化水素部分を特に意味すると理解されている。

20

【0004】

以下に説明する本発明の増粘剤もこの定義に相当するのが好ましい。

【0005】

これらのポリウレタン増粘剤は、自動車および工業用ペイント、プラスターペイントおよび塗料（被覆材料）、印刷インキおよび織物染料、顔料プリントペースト、医薬品および化粧品、植物保護配合物または充填剤分散物のような水性系の流動学的性質を調節する補助物質として好適である。

30

【0006】

既知のポリウレタン増粘剤は広い用途を有するが、それにもかかわらずそれらは多くの適用分野に十分に有効ではない。ポリウレタン増粘剤の使用において特に課題であるのは、それらは低剪断速度の範囲（これは、例えば、ペイントの硬化挙動および流動性に特に重要である）だけでなく、例えば、刷毛またはローラーを使用するかまたは吹付によって配合物を適用する場合に生じる高剪断速度（高剪断範囲）においても高い効果を示さなければならないことである。このような理由から、従来技術においては、それぞれの範囲の剪断速度のために2つの基本的な種類の増粘剤を配合物に一般に使用するか、溶剤のような補助物質をさらに添加して、低剪断粘度を減少させている。しかし、しばしば用いられるこの方法は、ペイント配合物における揮発性分画および／または移行可能分画を増加させ、このことは特に環境保護の理由から好ましくない。

40

【0007】

例えば、疎水性部分を増粘剤のポリマー鎖に組み込むか、または疎水性側鎖を使用することによって、水性ポリウレタン増粘剤の有効性を向上させるため多くの努力がこれまでになされている。しかし、市場における増加する需要は、過去何年かにわたってさらに向上した製品を必要としている。従来技術と比較して改善された増粘剤を使用することによって、同じ適用量を使用して向上した被覆特性を有するペイントを得ることができ、またはより少ない適用量を使用して同じ被覆特性を得ることができ、これは従来システムと

50

比較して経済的利益をももたらす。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高剪断範囲において向上した有効性を有する、水性系または主として水性系用のポリウレタンに基づく新規増粘剤を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

この目的は、以下に詳しく説明する本発明の親水性／疎水性の水溶性または水分散性ポリウレタンによって達成される。本発明の本質的な特徴は、イソシアネート成分の反応相手として特定のアルコールおよび／または特定のアルコール混合物ならびに特定のポリエーテルを使用することによって行われる、選択された親水性部分（親水性セグメント）および／または疎水性部分（疎水性セグメント）の特定の組み込みである。

【0010】

本発明は、水溶性または水分散性ポリウレタンに関し、該ポリウレタンは、

A) ≥ 3 の平均官能価を有する少なくとも1種のポリエーテルポリオール a 1)、および ≥ 4 の平均官能価を有する少なくとも1種のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2)、

B) 6～22個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノアルコール、

C) 少なくとも1種の（環状）脂肪族および／または芳香族ジイソシアネート、

D) 必要に応じて、4～18個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノイソシアネート、および

E) 必要に応じて、 > 2 の平均官能価を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、の反応生成物を含んでなり、出発NCO/OH当量比は0.5：1～1.2：1である。

【0011】

本発明は、この水溶性または水分散性ポリウレタンの製造方法にも関し、該方法は、0.5：1～1.2：1の出発NCO/OH当量比で、

A) ≥ 3 の平均官能価を有する少なくとも1種のポリエーテルポリオール a 1) と、 ≥ 4 の平均官能価を有する少なくとも1種のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2) との混合物、

B) 6～22個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノアルコール、

C) 少なくとも1種の（環状）脂肪族および／または芳香族ジイソシアネート、

D) 必要に応じて、4～18個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノイソシアネート、および

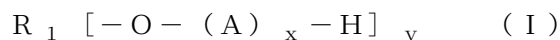
E) 必要に応じて、 > 2 の平均官能価を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、を反応させることによって行われる。

【0012】

本発明は、本発明のポリウレタンを水性ペイント系、接着剤および他の水性配合物に添加することにより、水性ペイント系、接着剤および他の水性配合物の流動性を調節する方法にも関する。

【0013】

ポリエーテルポリオール成分A) は、式 (I) :



[式中、

R_1 は、4～36個の炭素原子を有し、エーテル酸素原子を必要に応じて有する脂肪族または芳香脂肪族 (araliphatic) 炭化水素基を表し；

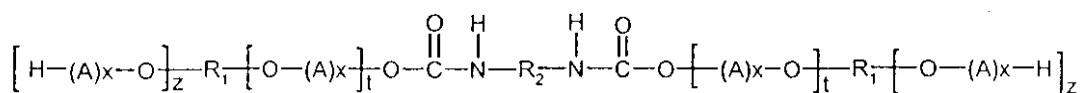
A は、エチレンオキシド基および／またはプロピレンオキシド基を表し、但し、該基の少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも70モル%、特に好ましくは100モル%がエチレンオキシド基であることを条件とし；

x は、30～250の数を表し；

y は、3～18、好ましくは3～6の数を表す。]

のポリエーテルポリオール a 1) と、式 (I I) :

【化 1】



(I I)

[式中、

R₁ は、4～36 個の炭素原子を有し、エーテル酸素原子を必要に応じて有する脂肪族または芳香脂肪族炭化水素基を表し；

R₂ は、4～12 個の炭素原子を有する脂肪族、芳香脂肪族、脂環式または芳香族基を表し；

A は、エチレンオキシド基および／またはプロピレンオキシド基を表し、但し、該基の少なくとも 50 モル%、好ましくは少なくとも 70 モル%、より好ましくは 100 モル%がエチレンオキシド基であることを条件とし；

x は、30～250 の数を表し；

z は、2～16、好ましくは 2 または 4 の数を表し；

t = (y - z) (但し、y は、3～18、好ましくは 3～6 の数を表す。) である。]

のウレタン基含有ポリエーテルポリオール a 2) との混合物を含有してよい。

【0014】

モノアルコール成分 B) は、式 (I I I) :

R₃-OH (I I I)

[式中、

R₃ は、6～22 個、好ましくは 6～18 個、より好ましくは 8～14 個の炭素原子を有し、不活性置換基、例えばハロゲンを必要に応じて有する脂肪族、脂環式、芳香族または芳香脂肪族炭化水素基を表す。]

で示される少なくとも 1 種の一価アルコールを含有してよい。

【0015】

成分 C) は、式 (I V) :

OCN-R₄-NCO (I V)

[式中、

R₄ は、4～22 個の炭素原子を有し、不活性置換基、例えば、ハロゲンを必要に応じて有する脂肪族、芳香脂肪族、脂環式または芳香族基を表す。]

で示される少なくとも 1 種のジイソシアネートを含有してよい。

【0016】

R₃ および R₄ 基は、それぞれの反応相手のイソシアネート基またはヒドロキシ基に対して不活性であるのが好ましい置換基を必要に応じて有しうることは当業者に理解される。

【0017】

成分 D) は、必要に応じて、式 (V) :

R₃-NCO (V)

[式中、

R₃ は、式 (I I I) に関して定義した通りである。]

で示される少なくとも 1 種のモノイソシアネートを含有してよい。

【0018】

成分 E) は、>2 の官能価を有する少なくとも 1 種の脂肪族、芳香脂肪族、脂環式、複素環式または芳香族ポリイソシアネートを含有してよい。

【0019】

ポリエーテルアルコール A) の混合物が基づくポリエーテル a 1) の製造は、エチレンオキシドおよび必要に応じてプロピレンオキシドを混合物として使用するか、および／またはは任意の順序で使用して、式 (V I) :

10

20

30

40

50

$R_1 - [OH]_y$ (VI)

[式中、 R_1 および y は、式 (I) に関して定義した通りである。]

の対応する多価アルコールをアルコキシル化することによって、既知の方法によって行われる。好適な開始剤は、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、ジトリメチロールプロパン、ソルビトール、糖等を包含する。好ましくは、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびソルビトールを使用し、より好ましくはグリセロールおよびソルビトールを使用する。

【0020】

ポリエーテル a 1) およびウレタン基含有ポリエーテル a 2) を含有するポリエーテルアルコール混合物 A) の製造は、ポリエーテル a 1) と、 ≥ 2 の官能価を有する少なくとも 1 種の有機イソシアネートとの部分反応によって行われる。これに関して、50 モル%まで、好ましくは 20 モル%まで、より好ましくは 10 モル%までのポリエーテル a 1) をイソシアネートと反応させてよい。反応は $0^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われる。

【0021】

モノアルコール成分 B) の例は、脂肪族アルコール、例えば、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ドデカノール、ステアリルアルコール等である。6~16 個の炭素原子を有するモノアルコールが好ましく、8~14 個の炭素原子を有するモノアルコールがより好ましい。

【0022】

成分 C) のジイソシアネートの例は、脂肪族ジイソシアネート、例えば、1, 4-ブタンジイソシアネートまたは 1, 6-ヘキサンジイソシアネート；脂環式ジイソシアネート、例えば、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、1, 3-および 1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン等；ならびに芳香族ジイソシアネート、例えば、2, 4-ジイソシアナトトルエンおよび 4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンである。

【0023】

モノイソシアネート成分 D) の例は、脂肪族モノイソシアネート、例えば、1-ブチルイソシアネート、1-ペンチルイソシアネート、1-ヘキシルイソシアネート、1-ヘプチルイソシアネート、1-オクチルイソシアネート、1-ノニルイソシアネート、1-デシルイソシアネート、1-ドデシルイソシアネート、ステアリルイソシアネート等である。8~18 個の炭素原子を有するイソシアネートが好ましく、10~18 個の炭素原子を有するモノイソシアネートがより好ましい。

【0024】

ポリイソシアネート成分 E) の例は、商業的に入手可能なラッカーポリイソシアネート、言い換えれば、特に、ウレタン基、ウレトジオン基、アロファネート基および特にビウレット基、イソシアヌレート基およびイミノオキサジアジンジオン基を含有する簡単なジイソシアネートの既知の変性生成物であり、好適なジイソシアネートの例は、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサンおよびこれと全混合物の 35 重量%までの 1-メチル-2, 6-ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物；2, 4-ジイソシアナトトルエンおよびこれと全混合物の 35 重量%までの 2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、またはその混合物を包含する。より好ましくは、脂肪族および／または脂環式的に結合した遊離イソシアネート基を有する対応するラッカーポリイソシアネートを使用する。前記の群を含有しない好適なポリイソシアネートは、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタンジイソシアネートである。

【0025】

ウレタン基を含有するラッカーポリイソシアネートは、例えば、2，4-および必要に応じて2，6-ジイソシアナトトルエンまたは1-メチル-2，4-ジイソシアナトシクロヘキサンおよび必要に応じて1-メチル-2，6-ジイソシアナトシクロヘキサンと、理論量以下のトリメチロールプロパンとの反応生成物、または異性プロパンジオールまたはブタンジオールのような簡単なジオールとそれらとの混合物である。事実上モノマー不含有形態のそのようなウレタン基含有ラッカーポリイソシアネートの製造は、例えば、DE-A 1 090 196に開示されている。

【0026】

本発明に使用にするのにより好ましいビウレット基含有ラッカーポリイソシアネートは、1，6-ジイソシアナトヘキサンに基づいたものを包含し、例えば、EP-A 0003 505、DE-A 1 101 394、US-A 3 358 010またはUS-A 3 903 127に開示されている。

【0027】

より好ましいイソシアヌレート基含有ラッカーポリイソシアネートは、特に、前記ジイソシアネートのトリマーまたは混合トリマー、例えば、GB-A 1 060 430、GB-A 1 506 373またはGB-A 1 485 564に記載のジイソシアナトトルエンに基づくイソシアヌレート基含有ポリイソシアヌレート、例えば、DE-A 1 644 809またはDE-A 3 144 672によって得られるジイソシアナトトルエンと1，6-ジイソシアナトヘキサンとの混合トリマー、および特に、例えば、US-A 4 324 879、US-A 4 288 586、DE-A 3 100 262、DE-A 3 100 263、DE-A 3 033 860またはDE-A 3 144 672によって得られる1，6-ジイソシアナトヘキサンおよび／またはイソホロンジイソシアネートに基づく脂肪族、脂肪族-脂環式および脂環式トリマーまたは混合トリマーも包含する。本発明に使用されるラッカーポリイソシアネートは一般に、5～25重量%のイソシアネート含量、2.1～5.0、好ましくは2.8～4.0の平均NCO官能価、2重量%未満、好ましくは0.5重量%未満の出発モノマージイソシアネートの残存分を有する。ラッカーポリイソシアネートの混合物も使用することができる。

【0028】

本発明のポリウレタンの製造は一段階または数段階で行われる。一段階反応は、本発明の開示において、例えば、成分a1)の全量と、成分B)、C)、必要に応じてD)および必要に応じてE)の全量との反応を意味する。次いで、成分A)が、成分C)の選択された量に依存してその場で形成される。多段階反応は、例えば、成分a1)の一部を成分C)の一部と反応させ、次に、得られた成分A)を成分B)、成分C)の残り、ならびに必要に応じて成分D)およびE)と反応させることを意味する。多段階反応は、モノアルコール成分B)の一部または全量をモル過剰のジイソシアネート成分C)と別に反応させ、次に、得られたNCOプレポリマーを、先に製造した成分A)、および必要に応じて成分D)およびE)と反応させることを含んで成るかまたは付加的に含んで成ることもできる。この場合、反応の順序は特に重要ではなく、成分A)～C)および必要に応じてD)およびE)の使用量を適切に選択することによって前記の定義による成分A)を形成することだけを確実にしなければならない。

【0029】

本発明のポリウレタンは一般に、10℃～80℃の温度範囲で軟化点または軟化点範囲を有する無色～黄色がかったワックスまたは高粘稠ポリマーである。後の使用のために、本発明のポリウレタンを、添加剤、例えば、配合剤、溶剤、水、乳化剤または安定剤と混合して、液体配合物を形成するのが有利なことがしばしばある。

【0030】

本発明のポリウレタンは、水性系または主に水性の系を増粘するのに好適である。例は、着色剤、皮処理および紙補助物質、石油抽出用の配合物、洗剤および接着剤配合物、磨き剤用ワックス、医薬および獣医学用配合物、植物保護配合物、化粧品分野における用途

10

20

30

40

50

を包含する。水自体を本発明のポリウレタン増粘剤で増粘することもでき、それによって、必要に応じてさらに添加剤を添加することができるか、または水自体を水性配合物に添加することができる。本発明の増粘剤を、他の増粘剤、例えば、ポリアクリレート、セルロース誘導体に基づく増粘剤または無機増粘剤と混合して使用することもできる。

【0031】

本発明によって増粘することができる水性系の例は、水性ポリアクリレート分散物、オレフィン性不飽和モノマーのコポリマーの水性分散物、水性ポリビニルアセテート分散物、水性ポリウレタン分散物、水性ポリエステル分散物、および特に、そのような分散物またはそのような分散物の混合物に基づく先に記載した種類のすぐ使用できる配合物も包含する。

10

【0032】

ある態様において、本発明の増粘剤は、塊状で、好ましくは粒体または必要に応じて粉末として、使用することができる。しかし、本発明のポリウレタンに加えて、水、溶剤、例えば、ブチルジグリコール、イソプロパノール、メトキシプロピルアセテート、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール、非イオン性乳化剤、界面活性剤および／または必要に応じて他の添加剤も含有する液体配合物を使用するのが好ましく、なぜなら、こうすることによって本発明の増粘剤の水性系または主に水性の系への導入がかなり容易になるからである。

【0033】

本発明の増粘剤のすぐ使用できる配合物は、10～80重量%、好ましくは30～60重量%、特に好ましくは40～50重量%の固形分を有する水性溶液または分散液であるのが特に好ましい。

20

【0034】

意図された使用において必要とされる増粘効果を得るために、水性系または主として水性の系に添加する本発明の増粘剤の量は、少しの予備実験によって当業者によって決めることができる。本発明の増粘剤は、概して0.05～10重量%、好ましくは0.1～4重量%、特に好ましくは0.1～2重量%の量で使用され、これらのパーセントの数値は、一方で増粘剤の固形分を示し、他方で増粘される水性系の固形分を示す。

【0035】

既知の方法によって、例えば、Haake回転粘度計、StormerまたはBrookfield粘度計、またはICI粘度計を使用して、本発明の増粘剤の有効性を評価できる。

30

【0036】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0037】

使用した原材料

ポリエーテルa₁):

I グリセロールおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物(比率75:25)に基づき、約18mg KOH/gのOH価を有するポリエーテル;

40

II ソルビトールおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物(比率93:2:6.8)に基づき、約18mg KOH/gのOH価を有するポリエーテル。

DBTL: ジブチル錫ジラウレート

【0038】

本発明のポリウレタンの製造

実施例1

ワンポット反応

915g(OH基0.3モル)のポリエーテルIを、窒素雰囲気中で、2Lの容量のガラスフラスコに入れ、1mbar/125℃において5時間以内に微量の水を除去した。80℃に冷却した後、14.26gの1-オクタノール(OH基0.11モル)および22.

50

1 g の 1-デカノール (OH 基 0.14 モル) を添加し、15 分間攪拌した。次に、55.5 g の イソホロンジイソシアネート (イソシアネート基 0.50 モル) および 0.09 g の DBTL を 80 °C で添加し、IR 分光分析によってイソシアネートバンドが検出されなくなるまで 80 °C で攪拌した。高粘稠淡黄色ポリウレタン樹脂を得た。

【0039】

実施例 2

二段階法

915 g (OH 基 0.3 モル) の ポリエーテル I を、窒素雰囲気中で、2 L の容量のガラスフラスコに入れ、1 mbar / 125 °C において 5 時間以内で微量の水を除去した。120 °C に冷却した後、1.11 g の イソホロンジイソシアネート (イソシアネート基 0.01 モル) を添加し、IR 分光分析法によってイソシアネートバンドが検出されなくなるまで 120 °C で攪拌した。80 °C に冷却した後、14.26 g の 1-オクタノール (OH 基 0.11 モル) および 22.1 g の 1-デカノール (OH 基 0.14 モル) を添加し、15 分間攪拌した。次に、54.39 g の イソホロンジイソシアネート (イソシアネート基 0.49 モル) および 0.09 g の DBTL を 80 °C で添加し、次に、IR 分光分析によってイソシアネートバンドが検出されなくなるまで 80 °C で攪拌した。高粘稠淡黄色ポリウレタン樹脂を得た。

10

【0040】

実施例 3 ~ 20

下記表 1 に示すポリウレタン増粘剤を実施例 1 と同様に製造し、反応の終了後に溶解して、水、Levalin FD (Bayer AG からの市販製品) および Emulsifier WN (Bayer AG からの市販製品) (比率 3 : 2 : 1) 中に 60 % の溶液を形成した。モノイソシアネートを使用する場合、使用されるポリエーテルを先ずモノイソシアネートと完全に反応させ、次に、アルコールおよびジイソシアネートと反応させた。

20

【0041】

下記表 2 に示すポリウレタン増粘剤を実施例 2 と同様に製造し、反応の終了後に溶解して、水、Levalin FD および Emulsifier WN (比率 3 : 2 : 1) 中に 60 % の溶液を形成した。

【0042】

特定の g 当量は、実際に使用される g 当量を示さないが、使用される反応物の g 当量の比率を示す。

30

【0043】

【表 1】

実施例 1 によるポリウレタン増粘剤

実施 例 番号	ポリエー テル (g 当量)	ジイソシア ネート (g 当量)	モノイソシアネー ト (g 当量)	モノアルコール (g 当量)	触媒
3	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-ドデカノール (2.5)	DBTL
4	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-デカノール (2.5)	DBTL
5	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-ドデカノール (0.5) 1-デカノール (2.0)	DBTL
6	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-デカノール (1.67) 2-エチルヘキサノール(0.83)	DBTL
7	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-デカノール (1.25) 1-オクタノール (1.25)	DBTL
8	I(3.0)	IPDI (5.0)	—	1-オクタノール (2.5)	DBTL
9	I(3.0)	IPDI (2.5)	ステアリルイソシ アネート(1.25)	1-デカノール (0.7) 1-オクタノール (0.55)	DBTL
10	II(6.0)	IPDI (3.5)	ステアリルイソシ アネート(2.0)	1-ドデカノール (2.0)	DBTL
11	II(6.0)	IPDI (2.0)	ドデシルイソシア ネート (3.0)	1-オクタノール(1.0)	DBTL
12	II(6.0)	IPDI (2.0)	ドデシルイソシア ネート (4.0)	1-デカノール (1.0)	DBTL
13	II(6.0)	IPDI (3.0)	ドデシルイソシア ネート (3.0)	1-ドデカノール (2.0)	DBTL

10

20

30

【 0 0 4 4 】

【表 2】

実施例 2 によるポリウレタン増粘剤

実施 例 番号	ポリエーテル (g 当量)	ジイソシアネート (g 当量 1/g 当量 2)	モノアルコール (g 当量)	触媒
1 4	I(2.9)	IPDI(0.1/4.9)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
1 5	I(2.9)	IPDI(0.3/5.0)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
1 6	I(2.9)	IPDI(0.1/5.25)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
1 7	I(2.9)	IPDI(0.3/5.25)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
1 8	I(3.0)	IPDI(0.1/5.0)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
1 9	I(2.9)	IPDI(0.5/5.15)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL
2 0	I(2.9)	IPDI(0.65/5.0)	1-デカノール(1.4) 1-オクタノール(1.1)	DBTL

10

20

【0045】

比較例 1

1) イソホロンジイソシアネートおよび1-ドデカノールからのプレポリマーの製造：
攪拌器、還流冷却器および滴下漏斗を取り付けた2 Lの容量の三口フラスコに、1110 gのイソホロンジイソシアネート（10 g当量）を窒素雰囲気中に入れ、攪拌しながら100℃に加熱した。次に、186 g（1 g当量）の1-ドデカノールを60分以内で滴下した。次に、混合物を100℃でさらに2時間攪拌した。次に、得られた生成物を薄層蒸留（170℃、0.25 mbar）に付し、それによって過剰のイソホロンジイソシアネートを十分に除去した。10.8%のイソシアネート含量を有する無色粘稠樹脂を得た。

30

2) プレポリマーを使用するポリウレタン増粘剤の製造：

実施例3と同様に行うが、但し、ポリエーテルIを、IPDI/ドデカノールの代わりに前記プレポリマーと反応させた。淡黄色樹脂を得、溶解して、水、Levalin FD（登録商標）およびEmulsifier WN（登録商標）（比率3：2：1）中に60%の溶液を形成した。

【0046】

使用例

下記例は、本発明の増粘剤を使用して、向上した刷毛塗り特性（刷毛抵抗）を有するエマルジョンペイントが得られることを示す。

40

【0047】

塗料（被覆材料）の製造および被覆特性の試験

Skandex分散器を使用し、100個のガラスビーズ（直径3 mm）で下記成分を1000 mLのフラスコ中で30分間で分散させ、

AMP (アミノプロパノール) 1)	1.25 g
Borchigen ND (H ₂ O中25%) 2)	6.8 g
Neocryl AP 2860 (20%) 脱泡剤 ³⁾	1.6 g
増粘剤 (50%)	10.0 g
TiO ₂ RHD-2 (Tioxide Company)	112.5 g
メトキシブタノール	8.5 g
プロピレングリコール	8.5 g
ブチルジグリコール	8.5 g
H ₂ O	22.35 g
次に、H ₂ O	50.0 g
を添加後に	
Neocryl XK 62 (42%) 4)	<u>270.0 g</u>
	500.0 g

をさらに30分間で分散させた。着色剤からガラスビーズを除去し、約12時間の熟成時間後に、プラスチックフィルム (Linettaフィルム) に刷毛で塗布した。被覆の質 (被覆特性) を、I (極めて高い) ~ X (極めて低い) の測度で評価する (表3~5の「刷毛抵抗」)。

1) : (2-アミノ-2-メチルプロパノール-1、水中90%)、Angus Chemie GmbH (ドイツ、Essen) から入手

2) : 湿潤剤、Borchers GmbH (ドイツ、Monheim) から入手

3) : 脱泡剤、ICI Resins (イギリス、Runcorn) から入手

4) : アクリレート/スチレンに基づくアニオン分散物、ICI Resinsから入手

【0048】

Haake VT 500粘度計 (測定本体SV DIN) を使用して10.3 s⁻¹ の低剪断範囲において、およびPhysika Rheolab MCI粘度計を使用して10000 s⁻¹ の高剪断範囲において、粘度の測定を行った。

【0049】

【表3】

10

20

30

表 1 の生成物の適用技術試験

実施例番号	s ⁻¹ における粘度 (mPa・s)		刷毛塗り特性
	10.3	10000	
3	7300 16500 ^{a)}	170 200	IV-V V
4	2500	280	III
5	3900	170	V
6	1500	240	III
7	1600	260	III
8	400	160	III-IV
9	8500	200	IV
10	28000	150	VI
11	5800	170	V
12	6300	190	IV
13	27600	160	VI
比較として： Bermodol 2110 ^{b)} Acrysol 2020 ^{c)} 比較例 1	450 350 9200	110 100 130	VII VII VII

10

20

a) ペイントに対して1.0重量%の添加量

b) AKZOから入手

c) Rohm & Haas Co.から入手

【0050】

【表4】

表 2 の生成物の適用技術試験

増粘剤を与える実施 例番号	s ⁻¹ における粘度 (mPa・s)		刷毛塗り特性
	10.3	10000	
14	950	220	III
15	1500	200	III
16	1500	300	III
17	1700	300	III
18	900	240	III-IV
19	2100	260	III-IV
20	2500	280	III-IV
比較として： Bermodol 2110 Acrysol 2020 比較例 1	450 350 9200	110 100 130	VII VII VII

30

40

【0051】

表5は、セルロース誘導体 (Walocel XM 20000 PV; Borchers GmbH (ドイツ、Monheim) から入手) と組み合わせた本発明の増粘剤の使用を示す。

【0052】

50

【表 5】

適用技術試験

生成物を与える実施 例番号	PUR 増粘剤／セルロースの 比(重量%, ペイントに対す る)	s ⁻¹ に お け る 粘 度 (mPa・s)		刷毛塗り 特性
		10.3	10000	
1 6	0.25:0.25	3100	120	VI
1 6	0.25:0.40	7100	150	V
1 6	0.80:0.40	7400	210	IV
6	0.50:0.40	8300	200	IV
7	0.50:0.40	7500	190	IV
比較として： Bermodol 2110	0.50:0.40	7200	150	VI

10

【0053】

概要

表3～5に示す試験結果から、本発明のポリウレタン増粘剤は、高剪断範囲において、比較生成物より高い増粘効果を有し、低剪断範囲において、より高い増粘効果を一般に有することが明らかである。本発明のポリウレタン増粘剤を使用した場合のペイントの刷毛塗り特性は、全ての場合において、比較生成物を含有するペイントの刷毛塗り特性より優れている。

20

【0054】

本発明を例示するために先に詳細に説明したが、そのような説明は例示するためにすぎず、請求の範囲によって限定される以外は、本発明の思想および範囲を逸脱せず当業者によってそれらに変更を加えることができると理解されるものとする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 9 D 201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 201/00
<i>C 0 9 J 175/08</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J 175/08
<i>C 0 9 J 201/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 J 201/00

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葆

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 クリスティアン・ヴァムプレヒト

ドイツ連邦共和国41472ノイス、レガッタシュトラッセ20番

(72)発明者 ヤン・マツァネク

ドイツ連邦共和国51061ケルン、レオポルトーグメリナーシュトラッセ44番

(72)発明者 ペーター・マンシャウゼン

ドイツ連邦共和国50767ケルン、マリーエンシュトラッセ86番

(72)発明者 フランク・ザウアー

ドイツ連邦共和国40764ランゲンフェルト、クヴェーアシュトラッセ20番

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開2002-293858 (JP, A)

特開昭60-049022 (JP, A)

米国特許第04155892 (US, A)

特開2000-239120 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

C08G 71/00

C08L 75/00