

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3673314号
(P3673314)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 G 18/48

C O 8 G 18/48

Z

C O 8 G 65/28

C O 8 G 65/28

C O 8 L 75/08

C O 8 L 75/08

C O 9 K 3/00

C O 9 K 3/00

1 O 3 G

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-37111
 (22) 出願日 平成8年2月1日(1996.2.1)
 (65) 公開番号 特開平8-253548
 (43) 公開日 平成8年10月1日(1996.10.1)
 審査請求日 平成14年12月12日(2002.12.12)
 (31) 優先権主張番号 19503281.0
 (32) 優先日 平成7年2月2日(1995.2.2)
 (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
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稜
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者 クラウス・ケーニツヒ
 ドイツ連邦共和国デー51519 オデ
 ンタール、ツーム・ハーネンベルク 40

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性組成物用のポリウレタンに基づく増粘剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性組成物用の増粘剤に適したポリウレタンを製造する方法であって、

a) a1) 8 ~ 30 個の炭素原子を有する単官能性アルコールまたはアルキルフェノール 30 ~ 80 モル%、a2) 水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム 2 ~ 10 モル%、a3) 水 10 ~ 60 モル%、及び a4) 分子量が 92 ~ 600 の三価 ~ 六価アルコール 0 ~ 10 モル% からなる混合物を、エチレンオキシドまたはエチレンオキシドとアルキレンオキシドの全モル量に対して 20 モル% までのプロピレンオキシドとの混合物にてアルコキシル化して得られる OH 価が 10 ~ 30 mgKOH/g のポリエーテル成分〔ここで、a1) ~ a4) の% の合計は 100 である〕を、

b) 少なくとも 1 種の有機ジイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分〔任意に前記ジイソシアネートを成分 b) の全モル量に対して 20 モル% までの二官能よりも多官能性のポリイソシアネートと混合してもよい〕と NCO / OH 当量比 0.9 : 1 ~ 1.2 : 1 で反応させることからなる方法。

【請求項 2】

成分 a1) が、12 ~ 18 個の炭素原子を有する一価脂肪族アルコールまたはその混合物からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

成分 b) が、ヘキサメチレ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-イソシアナト-3, 3, 5-イソシアナトメチルシクロヘキサン及び

これらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

成分 b) が、ヘキサメチレ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-イソシアナト-3, 3, 5-イソシアナトメチルシクロヘキサン及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

水性組成物用の増粘剤に適したポリウレタンであって、

a) a1) 12 ~ 18 個の炭素原子を有する一価脂肪族アルコールまたはその混合物 30 ~ 80 モル%、a2) 水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム 2 ~ 10 モル%、a3) 水 10 ~ 60 モル%、及び a4) 分子量が 92 ~ 600 の三価 ~ 六価アルコール 0 ~ 10 モル%からなる混合物を、エチレンオキシドまたはエチレンオキシドとアルキレンオキシドの全モル量に対して 20 モル%までのプロピレンオキシドとの混合物にてアルコキシル化して得られる OH 価が 10 ~ 30 mgKOH/g のポリエーテル成分〔ここで、a1) ~ a4) の%の合計は 100 である〕を、

b) 少なくとも 1 種の有機ジイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分〔任意に前記ジイソシアネートを成分 b) の全モル量に対して 20 モル%までの二官能よりも多官能性のポリイソシアネートと混合してもよい〕と NCO/OH 当量比 0.9 : 1 ~ 1.2 : 1 で反応させて製造されるポリウレタン。

【請求項 6】

成分 b) が、ヘキサメチレ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-イソシアナト-3, 3, 5-イソシアナトメチルシクロヘキサン及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 5 に記載のポリウレタン。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のポリウレタンを増粘剤として含有する水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系用増粘剤に適した非常に有効なポリウレタンを容易に製造する方法、この方法により得られるポリウレタン及びこのポリウレタンの増粘水性組成物への使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

水系用ポリウレタン増粘剤は数多くの刊行物に記載されている（例えば、ドイツ特許出願公開明細書第 1, 444, 243 号、同第 3, 630, 319 号、欧州特許出願公開明細書第 0, 031, 777 号、同第 0, 307, 775 号、同第 0, 495, 373 号、米国特許発明明細書第 4, 079, 028 号、同第 4, 155, 892 号、同第 4, 499, 233 号または同第 5, 023, 309 号参照）。

先行技術の増粘剤は、通常、(i) 少なくとも 50 重量%の親水性セグメント、(ii) 多くとも 10 重量%の疎水性セグメント、及び (iii) ウレタン基、を同時に含有するものである。この増粘剤に含まれる「親水性セグメント」は、主に少なくとも 5 個のアルキレンオキシド単位を鎖セグメントとして有するポリエーテル鎖であり、このアルキレンオキシド単位のうち少なくとも 60 モル%がエチレンオキシド単位であるものである。「疎水性セグメント」は、主に少なくとも 6 個の炭素原子を有する炭化水素セグメントである。

【0003】

上述の刊行物及びその再試験から明らかなように、十分なあるいは優れた増粘作用を有する増粘剤は、以下の条件を満たす場合にのみ得られる。

(1) 任意に予め鎖長延長した親水性のポリエーテルセグメントが、少なくとも 6,000、好ましくは 10,000 分子量単位の鎖長を有するものでなければならない。

(2) 上記親水性ポリエーテルセグメントが、実質的にエチレンオキシドからなるものでなければならない。

10

20

30

40

50

(3) 疎水性セグメントが少なくとも12個の炭素原子を有し、かつ少なくとも2個の鎖末端を有するものでなければならない。

(4) 親水性及び疎水性成分の含有比率が、それぞれ92～97重量%及び3～8重量%でなければならない。

増粘剤は、また、できるだけ低い内部粘度(例えば10～50 Pa.s/23)を有するものでなければならない。その結果、適宜可能な最高濃度を有する溶液の状態を支障なく処理(計量)することが可能になる。この要件によって、例えば長い親水性セグメントを比較的低分子量のポリエーテルジオールとジイソシアネートとの鎖長延長反応によって調製することができなくなる。これは、ウレタン基の濃度が高くなる程、好ましくない粘度上昇が起こるためである。

10

【0004】

増粘剤の調製に適しかつ上述の要件を満たす親水性/疎水性ポリウレタンの合成は、文献から公知の各種方法にて行うことができる。一つの方法では、分子量が10,000～20,000であり、少なくとも二個の末端水酸基を有するポリエチレンオキシドに基づくポリエーテルを当量の脂肪族モノイソシアネート($C_{12} \sim C_{24}$)と反応させる。

この合成は比較的容易なように思えるが、それでも欠点がいくつか挙げられる。膨大な費用をかけないと従来のポリエーテルの工業生産では得られないような分子量を有するポリエーテルが必要なのである。このようなポリエーテルを製造するためには、通常、先ず水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの濃縮溶液を添加してエチレングリコールまたはオリゴマー(ジ-、トリ-またはテトラエチレングリコール)からアルコール混合物を調製し、続いて慎重に脱水する。次いで、90～150にてエチレンオキシドを添加し、中過剰圧(moderate excess pressure)下にて重合を行う。

20

この種のポリエーテルを調製する際に、最終段階での重合を経済的に妥当な速度で行うためには、20%を越えるアルカリ、好ましくは50%を越えるアルカリでOH基を「カバー」することが必要である。これは、水酸基1モル当たり20%を越える、好ましくは50%を越えるアルカリ水酸化物を用いることに相当する。このような高率のカバーは、出発材料として用いられる低分子量ジオールのみの反応を引き起こし、所望の高分子量(MW)ポリエーテルアルコールをわずか1～2重量%しか含まない攪拌困難な不均一混合物を形成する。

【0005】

30

高分子量ポリエーテルアルコールの調製は、反応の進行に伴う大幅な体積変化、及びそれに伴う反応熱の放散に係わる問題のため、実際には複数の段階にて行われる。即ち、例えばアルカリによるカバーが低い(例えば5～10%)第一段階では、平均MWが400～800のポリエチレンオキシドが生成する。アルカリによるカバーが高い(例えば10～20%)第二段階では、MWが2,000～4,000のポリエーテルが生成する。最終的に、アルカリによるカバーが20～60%の第三段階で、所望の高分子量ポリエーテルが生成する。多官能性出発材料(グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール)を使用する場合にも、同様の工程が必要である。この方法は、反応時間、脱水工程の反復及び分析技術に関して比較的費用がかさむため、結果として高コストを招く。

反応時間が長く、かつ中断を繰り返すことにより、非官能性末端基(例えば、ビニル基またはカルボニル基)を形成する副反応が助長される(例えば、空気の流入等のため)。疎水性基を導入するために使用されるモノイソシアネートは、市場が限られた高価で特殊な物質である。

40

ポリエーテルは絶対に水を含んでいてはならない。これは、水が含まれていると、増粘すべき水系中に濁りと沈殿を生じる長鎖尿素がモノイソシアネートから形成されてしまうためである。

【0006】

第二の方法では、12～24個の炭素原子を有する脂肪アルコールまたはアルキルフェノールのエトキシ化により、分子量が5000～10,000の単官能性ポリエーテルアルコールを調製し、次いでジイソシアネートと反応させる。ポリエーテルの調製に伴う上

50

述の問題は、ここでも問題となる。出発材料として用いられるアルコラート混合物は、最終的に得られるポリエーテルアルコールの量の約3～6重量%に相当し、反応の最終段階に要する触媒カバーを最初に行うことは不可能である。アルコール/水酸化ナトリウム溶液混合物から脱水によってアルコラートを調製する場合、面倒な出発材料の水蒸気蒸留と、カラム及び蒸留装置の冷却装置内での析出（固体物質の場合）とが問題となる。

【0007】

第三の方法では、(1)で述べた方法にて得られるポリエーテルアルコールとジイソシアネートとからNCOプレポリマーを合成し、続いて12～24個の炭素原子を有する脂肪アルコールまたはアルキルフェノールと反応させる。

この方法では、高価なモノイソシアネートは使用しない。しかし、ポリエーテルの調製に伴う問題は回避することができない。さらに、反応性の異なるNCO基を有するジイソシアネート（例えば、2,4-トリレンジイソシアネート）を使用する場合にのみ、合成によって制御された構造が得られる。これ以外の場合では、第一段階でジイソシアネートのかなりの部分が未反応のまま残存し、第二段階でモノアルコールとの反応により水に不溶のジウレタンが生成してしまう。反応性の異なるイソシアネート基を有するジイソシアネートを使用しても、この難点を完全に回避することは難しい。

ポリウレタン増粘剤は、自動車用被膜及び工業用被膜、仕上塗料及びペイント、印刷インキ及び織物染料、顔料捺染ペースト、医薬品及び化粧品、植物保護配合物及び充填剤分散液といった水系の流動特性を調整する添加物質として適している。公知のポリウレタン増粘剤は数多くの用途を有するものの、その増粘作用はその用途の多くで低すぎることがまあり、さらに上述したように公知の増粘剤は複雑かつ不経済な方法でしか得られないのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、水系の増粘剤として有用なポリウレタンをさらに容易に調製する方法を提供することである。前記ポリウレタンは、特に低剪断条件下で、従来のものと少なくとも同等の増粘作用を有するものである。低剪断力下での優れた増粘作用は、水性ラテックス塗料の流動性を向上させるためには特に必要である。

本目的は、以下にさらに詳細に記載する本発明の方法にて達成される。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水性組成物用の増粘剤に適したポリウレタンを調製する方法に関するものであり、前記方法は、

a) a1) 8～30個の炭素原子を有する単官能性アルコールまたはアルキルフェノール30～80モル%、

a2) 水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム2～10モル%、

a3) 水10～60モル%、及び

a4) 分子量が92～600の三価～六価アルコール0～10モル%

からなる混合物を、エチレンオキシドまたはエチレンオキシドとアルキレンオキシドの全モル量に対して20モル%までのプロピレンオキシドとの混合物にてアルコキシル化して得られるOH価が10～30mgKOH/gのポリエーテル成分〔ここで、a1)～a4)の%の合計は100である〕を、

b) 少なくとも1種の有機ジイソシアネートを含有するポリイソシアネート成分〔任意に前記ジイソシアネートを成分b)の全モル量に対して20モル%までの二官能よりも多官能性のポリイソシアネートと混合してもよい〕と

NCO/OH当量比0.9:1～1.2:1で反応させるものである。

本発明は、本方法によって得られるポリウレタン及び、このポリウレタンを任意に他の増粘剤と組み合わせて水系用増粘剤として使用することにも関する。

【0010】

本発明の方法は、先行技術の方法と比べて数多くの利点を有する。

- (1) ポリエーテルの調製の際に、最終段階で必要となる量のアルカリ触媒を反応の開始時から用いることが可能である。
- (2) 添加した水とアルカリ水酸化物自体から生ずる水が出発材料として作用するため、反応開始時の脱水によるアルコラートの調製を省略することが可能である。
- (3) アルカリカバー率が比較的高いにもかかわらず、反応開始時に初期混合物の固化が起こらない。
- (4) 出発混合物の量が最終生成物の重量に対して約3重量%であり、一段階ワンポット反応に十分な量である。
- (5) 本発明の方法では、分子量の増加を伴う有機ジイソシアネートとの反応によって非常に有効なポリウレタン増粘剤に転化可能なポリエーテル混合物が得られる。従って、単官能性及び多官能性ポリエーテルアルコールを別々に調製する必要がない。

10

【0011】

ポリオール成分a)調製用の初期混合物は、成分a1)を30~80モル%、好ましくは40~75モル%、さらに好ましくは50~70モル%、成分a2)を2~10モル%、好ましくは5~9モル%、さらに好ましくは6~9モル%、成分a3)を10~60モル%、好ましくは15~50モル%、さらに好ましくは20~45モル%、並びに成分a4)を0~10モル%、好ましくは0~8モル%、さらに好ましくは0~5モル%含有する。

成分a1)は、8~30、好ましくは10~24、さらに好ましくは12~22個の炭素原子を有する単官能性アルコールまたはアルキルフェノールから選ばれる。例としては、異性オクタノール、異性ノナノール、異性デカノール、異性ドデカノール、異性テトラデカノール、異性ヘキサデカノール、異性オクタデカノール、ベヘニルアルコール、及びこれらの混合物、並びに各種商品名にて入手可能な同等の平均鎖長を有する工業脂肪アルコール混合物等が挙げられる。さらに、異性オクチル-、異性ノニル-、異性デシル-、または異性ドデシル-フェノール等のアルキルフェノールも例として挙げられる。12~18個の炭素原子を有する一価脂肪族アルコール及びその混合物がさらに好適である。ステアリルアルコールが最も好適である。

20

【0012】

成分a2)は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。

成分a3)は水である。成分a2)及びa3)は好ましくは組み合わせて、即ち、市販の濃縮アルカリの状態である。

30

成分a4)は、分子量が92~600、好ましくは92~400、さらに好ましくは92~200の三価~六価アルコールから選ばれる。例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及び/またはソルビトール等が挙げられる。グリセリンまたはトリメチロールプロパンが好適である。

【0013】

アルコキシ化反応では、用いるアルキレンオキシドはエチレンオキシドまたはエチレンオキシドとアルキレンオキシドの全モル量に対して20モル%までのプロピレンオキシドとの混合物である。アルキレンオキシドは好ましくはエチレンオキシドのみである。

アルコキシ化反応を行うためには、先ず出発成分a1)~a3)及び任意にa4)から「出発混合物」を調製し、次いで常法にてアルコキシ化を行う。アルキレンオキシドは、例えば混合(攪拌)しながら連続的に添加することができる。アルコキシ化反応は、過剰圧力、80~150、好ましくは100~120にて行うことができる。アルコキシ化物のOH価が所望の10~30、好ましくは12~26、さらに好ましくは15~22mgKOH/gとなるように、共反応物の量比を調整する。反応停止後、後処理を常法にて行う、即ち、例えば20%硫酸を用いて触媒を中和する。

40

触媒の中和にて生成した塩を濾過により任意に除去した後、アルコキシ化物を使用前に好ましくは真空(例えば、1~10mbar、100~150)にて脱水する。実質的に化学量論量の酸にて塩基性触媒の中和を行わなければならない一方(中和後のpHは約6~7)、中和により生成した塩を濾過にて除去することは必ずしも必要というわけではない。これは、中和により生成した塩の濃度が低いため、得られる生成物またはその用途に悪

50

影響を及ぼさないからである。

【0014】

成分b)は、分子量が168~300のジイソシアネートから選ばれる。ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、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(IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン(HMDI)、2,4-ジイソシアナトトルエン及び2,4-ジイソシアナトトルエンと混合物の重量に対して35重量%までの2,6-ジイソシアナトトルエンとの混合物、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及び4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンと2,4'-及び任意に2,2'-ジイソシアナトジフェニルメタンとの混合物、並びに前記ジイソシアネートの混合物等の市販のジイソシアネートが好適である。

10

イソシアネート成分b)は、ジイソシアネートの他に、成分b)の全重量に対して20モル%までの二官能よりも多官能性のイソシアネートを含有することもできる。多官能性イソシアネートには、アニリン/ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化の際に、上述のジフェニルメタン系のジイソシアネートと共に生成するジフェニルメタン系の多官能性ポリイソシアネートが含まれる。多官能性ポリイソシアネートには、特に、ウレタン基、アロファネート基、ピウレット基及び/またはイソシアヌレート基を含有する公知のコーティングポリイソシアネート、特にHDIに基づくものも含まれる。好ましくは、イソシアネート成分b)は上述の脂肪族ポリイソシアネートのみを含有する。イソシアネート成分b)としてはHDIが最も好適である。

【0015】

20

成分a)とb)との反応は、任意にジオクタン酸スズまたはジラウリン酸ジブチルスズ等の触媒の存在化で常法にて行う。反応は好ましくは溶剤を用いずに60~150、好ましくは80~120にて、ほぼ当量の出発成分を使用して行う(NCO/OH当量比=0.9:1~1.2:1、好ましくは0.95:1~1.1:1)。残存している微量の水による悪影響を相殺するために、わずかに過剰のイソシアネートを用いることができる。反応は、成分a)を60~80にて容器に投入し、次いで成分b)を同時に攪拌して行うことができる。成分b)の添加と同時にまたは添加後に、反応混合物の重量に対して0.05~0.3重量%の触媒を任意に加えることができる。100~120にて反応を続ける。通常3~6時間で反応が終了する。反応終了はIR分光法にて確認可能である。

30

得られる生成物は、通常、40~80の温度範囲に軟化点または軟化点範囲を有する無色~黄色のワックスである。用途に合わせて、本発明のポリウレタンと添加剤(配合剤、溶剤、水、乳化剤または安定化剤等)とを混合して液状配合物を形成するのが有利である。

【0016】

本発明のポリウレタンは、ペイント、捺染ペースト及び顔料ペースト、充填剤分散液及び顔料分散液等の水系または実質的な水系用の増粘剤として適している。また、織物、皮革及び紙用の添加物質、石油製造用の配合物、洗剤、接着剤、研磨用ワックスの配合物、医薬品及び獣医薬品、植物保護配合物及び化粧品にも適している。水を本発明のポリウレタン増粘剤にて増粘し、次いでさらに添加剤と配合または水性配合物に添加することも可能である。本発明の増粘剤は、ポリアクリレート、セルロース誘導体または無機増粘剤といった他の増粘剤と混合して用いることもできる。

40

本発明によって増粘可能な水系の例としては、水性ポリアクリレート分散液、オレフィン系不飽和モノマーからなる混合ポリマーの水性分散液、水性ポリ酢酸ビニル分散液、水性ポリウレタン分散液、水性ポリエステル分散液、及び特にこのような分散液に基づく上述の配合物が挙げられる。

【0017】

本発明の増粘剤は、固体状態で、好ましくは顆粒状態または任意に粉末状態で使用することもできる。しかしながら、本発明のポリウレタンの他に、水、溶剤(ブチルジグリコール、イソプロパノール、酢酸メトキシプロピル、エチレングリコール及び/またはプロピ

50

レングリコール等)、非イオン性乳化剤、界面活性剤及び/または任意に他の添加剤を含む液状配合物を用いるのが好ましい。これは、本発明の増粘剤を水系または実質的な水系へかなり容易に混入することが可能なためである。

本発明による増粘剤の配合物は、特に好ましくは固形分10~80重量%、好ましくは30~60重量%、さらに好ましくは40~50重量%の水溶液または水性分散液である。所望の増粘性を得るために水系または実質的な水系へ添加する本発明の増粘剤の量は、その用途に依存し、簡単な予備試験で求めることができる。本発明の増粘剤の使用量は、通常、0.05~10重量%、好ましくは0.1~4重量%、さらに好ましくは0.1~1重量%である。%は増粘剤の固形分及び増粘されるべき水系の固形分に基づく。

【0018】

以下の実施例にて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の増粘剤の活性(粘度)の評価及び無水ポリウレタンの粘度測定は、市販のHaake回転粘度計を使用して行った。分子量は全てアルコールの平均分子量であり、OH含有量及びOH官能価から計算することができる。特に記載がないかぎり、%は全て重量に基づくものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

ポリエーテルAの調製(本発明による)

ステアリルアルコール2,705g(10モル)を、加熱ジャケット、底部に馬蹄形攪拌機、及び還流凝縮器(ブライン冷却-30)を備えた100リットルタンク中で溶解した。次いで50%KOH136.3g(1.215モルKOH、3.785モルH₂O)を窒素雰囲気下で添加し、混合物を2バールの過剰圧力で110~115に加熱した。エチレンオキシド58,730g(2.8%の過剰)を同温度で10時間にわたって添加した。さらに2時間反応を続け、混合物を80まで冷却し、20%H₂SO₄にてpHを6.5に調整した。120/10ミリバールにて2時間水を留去し、混合物をザイツフィルター(細孔径20μm)上で圧搾した。OH価が18.5、75での粘度が330mPa.sのほぼ無色のワックス(fp60)を得た。ポリエーテルは、単官能性(MW3000程度)及び二官能性(MW6000程度)ポリオキシエチレンをモル比2:1で混合した混合物に相当した。

【0020】

実施例1(本発明による方法)

ポリエーテルA6,064g(OH基2モル)を窒素雰囲気下にて溶解し、1ミリバール/120にて2時間微量の水を除去した。ポリエーテルを80まで冷却し、次いでヘキサメチレンジイソシアネート168g(1モル)を添加して混合物を同温度で2時間攪拌した。ジオクタン酸スズ5gを添加した後、120でさらに2時間攪拌を続けた。以後、IR分光法でNCOは検出されなくなった。生成物を金属プレート上に流し込んだ。軟化点が65、75での粘度が250mPa.sの淡黄色ワックスを得た。純粋なポリウレタンの粘度(水溶液での粘度と異なる)は、粘度測定時に加わる剪断力とは実質的に無関係であり、75にて測定した。これは、以下に示す本発明の無水生成物の粘度データでも同様である。

【0021】

実施例1a

脱水工程を省略した以外は実施例1と同様の方法を用いた。ポリウレタン配合物中に残存する残留水含有量(0.01%)を、10%モル過剰のヘキサメチレンジイソシアネートを添加することで相殺した。最終生成物の粘度はわずかに上昇し、75で280mPa.sを示した。

【0022】

以下第1表に示すポリエチレングリコールポリエーテルをポリエーテルAと同様に調製した。

【0023】

【表1】

10

20

30

40

50

第1表

ポリエーテル	アルコール (モル)	アルカリ水酸化物 (モル)	水 (モル)	アルキレンオキシド	OH価	物理的状態/粘度*
B	10-ステアрил	1.551 NaOH	3.449	80% エチレンオキシド 20% プロピレンオキシド	24.0	液体/260
C	10-ドデシル	1.215 KOH	3.785	エチレンオキシド	17.0	ワックス/350
D	10-ノニルフェ ノール	1.215 KOH	3.785	エチレンオキシド	20.2	ワックス/320
E	10-脂肪アルコール 混合物 C ₁₄ -C ₂₂	0.9306NaOH	2.096	エチレンオキシド	19.3	ワックス/250
F	10-ヘキサデカ ノール	2.43 KOH	7.57	エチレンオキシド	26.7	ワックス/220
G	9.5-ステアрил 0.5-グリセリン	1.215 KOH	3.785	エチレンオキシド	17.9	ワックス/380

*) 25℃での物理的状態、75℃での粘度 (mPa.s)

【0024】

以下第2表に示すポリウレタン増粘剤を実施例1と同様に調製し、反応完了後にプロピレングリコール/水(重量比=6:4)に溶解して25%溶液を調製した。

【0025】

【表2】

第2表

実施例	ポリエーテル	ジイソシアネート	NCO/OH 当量比	触媒
2	A	80% 2, 4-、 20% 2, 6- トリレンジイソシア ネート	1.0	—
3	A	IPDI	1.05	ジアゾビスクロオ クタン
4	A	HMDI	0.95	ジラウリン酸ジブ チルスズ
5	B	HMDI	1.1	ジラウリン酸ジブ チルスズ
6	C	HDI	1.1	ジオクタン酸スズ
7	D	HDI	1.05	ジオクタン酸スズ
8	E	HDI	1.05	ジオクタン酸スズ
9	F	HDI	1.05	ジオクタン酸スズ
10	G	HDI	1.05	ジオクタン酸スズ
11	A	HDI/HDI- ビウレット混合物、 重量比 9:1	1.0	ジオクタン酸スズ
比較 実施例	$a_1 + a_2$	2, 4-トリレンジ イソシアネート	1.0	—

【0026】

比較実施例

本比較実施例は、実施例2の比較例である（比較ジイソシアネート、一価及び二価ポリエーテルアルコールとのモル比は同一）。

【0027】

ポリエーテル a_1 （単官能性）

実施例1と同様の装置中にて、ステアリルアルコール5,410g（20モル）を溶融し、50% KOH 136.3gを窒素雰囲気下で添加した。10ミリバール、105℃にて8時間にわたって水を留去してアルコールをアルコラートに変換した。その際、ステアリルアルコールが凝縮器内で析出した。

次いで100、2Pa.sにてエチレンオキシド55,000gを6時間にわたって添加した。OH価は18.4であった。

実施例1と同様に後処理を行った。OH価が17.6のほぼ無色のワックスを得た。

【0028】

ポリエーテル a_2 (二官能性)

ポリエーテル a_1 の調製方法にならって、50% KOH 818 g (7.29 モル) をジエチレングリコール 6,360 g (60 モル) に添加し、脱水にてアルコラートに変換した。次いでエチレンオキシド 59.5 kg を添加し、さらに4時間反応させた。OH 価は 114 であった。

次いでポリエーテル 50.5 kg (全体の約 5/6) を取り出し、空気を厳重に除去して貯蔵した。エチレンオキシド 50 kg を残りのポリエーテル (全体の約 1/6) に添加し、ポリエーテル A の調製に用いた方法にならって重合を行った。同様に後処理を行った後、OH 価が 17.8 の黄色のワックスを得た。

【0029】

10

2 種類のポリエーテル a_1 及び a_2 からの増粘剤の調製

ポリエーテル a_2 6,303 g (1 モル) を 1 mPa.s、120 にて2時間慎重に脱水し、60 に冷却した後、2,4-トリレンジイソシアネート 348 g (2 モル) を添加した。同温度で6時間反応混合物を攪拌した後、NCO 含有量は 1.25% (計算値 1.26%) であった。次いで別に脱水した単官能性ポリエーテル a_1 6,374 g (2 モル) を 80 で液体状態にて攪拌し、混合物を 80 で3時間、120 で3時間さらに攪拌した。以後、IR 分光法で NCO は検出されなくなった。

生成物を金属プレート上に取り出し、軟化点が 67、75 での粘度が 3,000 mPa.s の黄色ワックスを得た。

【0030】

20

使用実施例

実施例 12 ~ 22 では、本発明の増粘剤を用いて、向上した加工特性 (例えば、沈降安定性、適用性、膜厚の厚い被膜を形成する際の流動性及び安定性) を示すラテックス塗料を調製した。本発明の増粘剤を用いて調製した塗料の粘度及びその降伏価を 1 s^{-1} 、 10 s^{-1} 、 10^4 s^{-1} にて Haake 粘度計を用いて測定した。

【0031】

実施例 12 ~ 22

ポリウレタン増粘剤 5 g 及び以下の成分からアクリレートに基づくラテックス艶塗料を調製した。

【0032】

30

【表 3】

AMP 90 ¹⁾	2.5 g
ボルヒゲン(Borchigen) ND ²⁾ 、25%水溶液	13.6 g
ボルヒゲン(Borchigen) DFN ²⁾ 、100%水溶液	5.0 g
ネオクリル(Neocryl) AP 2860 ³⁾	3.2 g
TiO ₂ -RHD-2	225.0 g
メトキシブタノール	17.0 g
プロピレングリコール	17.0 g
ブチルジグリコール	17.0 g
水	44.7 g
ネオクリル(Neocryl) XK 62 ⁴⁾	540.0 g
水	<u>110.0 g</u>
計	995.0 g

10

1) (2-アミノ-2-メチルプロパノール-1、90%水溶液)、
 アングス化学(Angus Chemie)社、エッセン

20

2) 湿潤剤、Gebr. ボルヒャーズ(Borchers) AG、ゴスラル

3) 脱泡剤、ICI レジンズ、ランコーン、イングランド

4) アクリレート/スチレンに基づく陰イオン分散剤、ICI レジンズ

【0033】

粘度を第3表に示す。

【0034】

30

【表4】

第3表

実施例番号	増粘剤 (実施例番号)	[s ⁻¹]における粘度 [Pa.]		
		1	10	10 ⁴
12	1	23.2	17.6	0.16
12a	比較実施例	25.1	18.2	0.18
13	2	35.8	26.4	0.18
14	3	24.0	18.2	0.16
15	4	25.2	19.8	0.17
16	5	22.7	17.8	0.15
17	6	3.6	1.4	0.10
18	7	16.2	12.3	0.11
19	8	13.9	10.6	0.10
20	9	18.6	14.1	0.13
21	10	29.8	19.9	0.17
22	11	22.6	16.4	0.12

【0035】

以上の結果から、本発明のポリウレタンは、水性塗料用の増粘剤として向上した安定性を有していることが判明した。実施例6（使用実施例17）のポリウレタンが他の実施例に比べて低い増粘作用を示したのは、他の実施例よりも短鎖の一価アルコールa1）（ドデシルアルコール）を用いたためと考えられる。しかしながらこの欠点は、対応する塗料の特に好ましい流動性にて相殺されている。

【0036】

以上、本発明を明確にするために詳細に記載してきたが、このような詳細は単に発明を明らかにするためのものにすぎず、当業者であれば、特許請求の範囲で制限される範囲を除いて、本発明の思想及び範囲からはずれることのない様々な態様も実施可能である。

 フロントページの続き

- (72)発明者 ユルゲン・シュヴァイント
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、ハー . - テー . - ファウ . - ベツティ
ンガー - シュトラーセ 1 4
- (72)発明者 ヤン・マツアネク
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、ハーフェルカムプ 2
- (72)発明者 ヨーゼフ・ペダイン
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、ハーフェルカムプ 6
- (72)発明者 マンフレート・デイトリツヒ
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、ドレスデナー・シュトラーセ 1 6
- (72)発明者 ゲルハルト・クライン
ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 8 9 モンハイム、ファウ . - フラト . - シュトラーセ 7
- (72)発明者 カール - ローラント・イエルク
ドイツ連邦共和国デー 5 0 9 3 7 ケルン、ローランデスヴェルター・シュトラーセ 2

審査官 富士 良宏

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 0 4 9 0 2 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 7 6 6 1 4 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 1 3 0 1 3 (J P , A)
特表平 0 7 - 5 0 1 0 9 4 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 0 9 1 2 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C08G 18/00- 18/87
C08G 65/00- 65/48
C09K 3/00