



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월09일

(11) 등록번호 10-1656390

(24) 등록일자 2016년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/08 (2006.01) B01F 17/34 (2006.01)

B01F 17/52 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7029844

(22) 출원일자(국제) 2009년05월21일

심사청구일자 2014년04월08일

(85) 번역문제출일자 2010년12월30일

(65) 공개번호 10-2011-0033151

(43) 공개일자 2011년03월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/044760

(87) 국제공개번호 WO 2009/148836

국제공개일자 2009년12월10일

(30) 우선권주장

61/057,367 2008년05월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR100363805 B1

KR1020010041016 A

KR1020020060250 A

KR1020060013403 A

(73) 특허권자

투브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드

미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)

(72) 발명자

슈터, 앤드류, 제이.

영국 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 타워 피.오.박스 42

리챠드스, 스튜어트, 엔.

영국 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 타워 피.오.박스 42

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 선형 폴리우레탄으로부터의 분산제

(57) 요 약

본 발명은 미립자 고형물, 유기 매질, 및 상기 고정 세그먼트로부터 연장된 3차 아민기를 가지는 실질적으로 선형인 고정 세그먼트 및 말단 결합된 용매-용해성 말단 사슬인 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트, 또는 이러한 말단 사슬의 혼합물을 포함하는 폴리우레탄 분산제를 포함하는 비-수성 조성물을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

미립자 고형물, 유기 매질 및 폴리우레탄 분산체를 포함하는 비-수성 조성물(non-aqueous composition)로서, 상기 폴리우레탄 분산체가,

- a) 하나 이상의 선형인 고정 백본 세그먼트(anchoring backbone segment)로서, 상기 선형인 고정 백본 세그먼트에 측면 결합된, 하나 또는 그 초과의 3차 질소 원자를 포함하는 3차 및/또는 4 급화-3차(ternary quaternized) 아민기를 함유하며, 상기 3차 아민기의 3차 질소 원자가 하나 이상의 개재 원자(intervening atom)에 의해 상기 백본으로부터 분리되어 있는 하나 이상의 선형인 고정 백본 세그먼트, 및
- b) 상기 고정 백본 세그먼트에 말단 결합된, 하나 또는 그 초과의 용매-용해성 말단 사슬인 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 말단 사슬 또는 이러한 말단 사슬의 혼합물을 포함하고, 상기 미립자 고형물은 안료인, 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 3차 아민기의 3차 질소 원자의 20몰% 이상이 4 급화되는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 선형인 고정 백본 세그먼트가 3차 및/또는 4 급화-3차 아민 성분(b)과 반응하는 이소시아네이트 성분(a)으로부터 유도되는 반복 단위로 구성되며,

상기 이소시아네이트 성분(a)이 반응성 이소시아네이트기로 구성되고, 상기 3차 및/또는 4 급화-3차 아민 성분(b)이 이소시아네이트기와 반응성인 작용기로 구성되며,

상기 성분(a) 내의 전체 반응성 이소시아네이트기의 50 내지 95몰%가 이소시아네이트기와 반응성인 상기 아민 성분(b) 상의 작용기와 반응하여 상기 고정 백본 세그먼트를 형성하는 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 하나 또는 그 초과의 3차 질소 원자가, 상기 선형인 백본으로부터, 3 내지 10의 탄소 원자만큼 분리되어 있는 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 용매-용해성 말단 사슬이, 60중량% 미만의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리(C2-4-알킬렌 옥사이드)를 포함하는 폴리에테르 사슬을 포함하는 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 용매-용해성 말단 사슬이 1 내지 26의 탄소 원자를 가지는 히드록시카르복실산 또는 이들의 락톤, 또는 이들의 혼합물을 중합함으로써 수득되는 폴리에스테르 사슬을 포함하는 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 락톤이 적어도 ϵ -카프로락톤 및/또는 δ -발레로락톤으로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는 조성물.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리우레탄 분산체가, 선형인 고정 백본 세그먼트로부터 하나 이상의 원자 만큼 분리되어 있는 3차 아민기 내에, 선형인 고정 백본 세그먼트의 중량을 기초로 하여, 1 내지 4 중량%의 질소 원자를 포함하는 조성물.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 용매-용해성 말단 사슬의 전체 중량%가, 폴리우레탄 분산제의 전체 중량을 기초로 하여, 5중량% 내지 80중량%인 조성물.

청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 폴리우레탄 분산제가, 용매 용해성 폴리에테르, 폴리에스테르, 또는 폴리아크릴레이트 사슬에 의해 서로 분리되어 있는, 문자 당 1 초파의 선형인 고정 백본 세그먼트를 포함하는 조성물.

청구항 11

a) 하나 이상의 선형인 고정 백본 세그먼트로서, 상기 선형인 고정 백본 세그먼트에 측면 결합된 3차 및/또는 4급화-3차 아민기를 함유하며, 상기 3차 아민기의 질소 원자가 하나 이상의 개체 원자에 의해 상기 백본으로부터 분리되어 있는 하나 이상의 선형인 고정 백본 세그먼트, 및

b) 상기 고정 백본 세그먼트에 말단 결합된, 용매-용해성 말단 사슬인 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 말단 사슬 또는 이러한 말단 사슬의 혼합물을 포함하는 폴리우레탄 분산제.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 3차 아민기의 3차 질소 원자의 20몰% 이상이 4 급화되는 폴리우레탄 분산제.

청구항 13

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 상기 3차 아민기의 질소 원자가, 상기 선형인 백본으로부터, 3 내지 10의 탄소 원자만큼 분리되어 있는 폴리우레탄 분산제.

청구항 14

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 상기 용매-용해성 말단 사슬이, 60중량% 미만의 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리(C2-4-알킬렌 옥사이드)를 포함하는 폴리에테르 사슬을 포함하는 폴리우레탄 분산제.

청구항 15

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 상기 용매-용해성 말단 사슬이 1 내지 26의 탄소 원자를 가지는 히드록시카르복실산 또는 이들의 락톤, 또는 이들의 혼합물을 중합함으로써 수득되는 폴리에스테르 사슬을 포함하는 폴리우레탄 분산제.

청구항 16

제 15항에 있어서, 락톤이 적어도 ε -카프로락톤 및/또는 8-발레로락톤으로부터 유래되는 반복 단위를 포함하는 폴리우레탄 분산제.

청구항 17

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 폴리우레탄 분산제가, 선형인 고정 백본 세그먼트로부터 하나 이상의 원자만큼 분리되어 있는 3차 아민기 내에, 선형인 고정 백본 세그먼트의 중량을 기초로 하여, 1 내지 4 중량%의 질소 원자를 포함하는 폴리우레탄 분산제.

청구항 18

제 11항 또는 제 12항에 있어서, 용매-용해성 말단 사슬의 전체 중량%가, 폴리우레탄 분산제의 전체 중량을 기초로 하여, 5중량% 내지 80중량%인 폴리우레탄 분산제.

청구항 19

제 1항에 있어서, a) 비-수성 밀베이스(mill base), b) 페인트, 또는 c) 잉크 형태의 조성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리우레탄 분산체 및 비-수성 유기 매질 내에 상기 폴리우레탄 분산체를 사용하여 분산된 미립자 고형물을 가지는 분산액, 밀베이스, 페인트 및 잉크에 관한 것이다. 특히, 상기 폴리우레탄 분산체는, 측면 결합된 3차 아민기(임의적으로 4 급화)를 가지는 본질적으로 선형인 고정 부분 및 이에 말단 결합된 용매-용해성 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 폴리아크릴레이트 사슬을 포함한다.

배경 기술

[0002] WO 2004/104064에는 측면 결합된 폴리에스테르, 폴리아크릴, 폴리에테르 또는 폴리올레핀 용매-용해성 측쇄, 또는 이러한 측쇄의 혼합물을 가지는 본질적으로 선형의 백분을 포함하는 결합 미세 구조(comb micro structure)의 폴리우레탄 분산체에 대하여 기재하고 있다. 후속 국제특허출원 WO 2008/070601(2007년 12월 3일 출원되고, 2008년 6월 12일 공개된 PCT US07/086233 상응하는 출원)은 3차 및/또는 4 급화 아민기를 가지는 해당 결합 미세 구조를 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명에 따라, 미립자 고형물, 유기 매질 및 폴리우레탄 분산체를 포함하는 비-수성 조성물(non-aqueous composition)로서, 상기 폴리우레탄 분산체가, 말단 결합된, 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 폴리아크릴레이트 용매-용해성 말단 사슬, 또는 이러한 말단 사슬의 혼합물을 가지는 이작용기성 우레탄 형성 반응물로부터 유도되는 하나 또는 그 초과의 본질적으로 선형인 고정 백분 세그먼트, 및 상기 고정 백분 세그먼트 상에 측면 결합된, 3차 및/또는 4 급화-3차 아민을 가지는 작용기를 가지는 조성물을 제공한다.

[0004] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 3차 아민의 질소 원자가 고정 백분으로부터 1 내지 20의 개재 원자에 의해 분리되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 본질적으로 선형인 고정 백분 세그먼트는 이소시아네이트와 반응성인 2개의 작용기 및 3차 및/또는 4 급화 아민기를 가지는 화합물과 디이소시아네이트의 반응에 의해 형성된다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 본질적으로 선형인 고정 백분 세그먼트를 제조하기 위해 사용되는 상기 디이소시아네이트의 모든 이소시아네이트기의 약 50 내지 약 95 몰%가, 이소시아네이트기와 반응성인 두 작용기 및 3차 및/또는 4 급화-3차 아민기를 가지는 상기 화합물과 반응한다. 3차 아민기(임의적으

로 4 급화)는 고정 분산제 내에서 특히 활성이 커서, 미립자 물질을 콜로이드 형태로 안정화시키는 데 다소 어려움이 있다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 상당 부분의 3차 아민기가 4 급화된다. 본 발명에 따른 비-수성 조성물과 아울러, 폴리우레탄 분산제가 기재 및 청구되어 있다. 또한, 상기 화합물 작용기로부터 분산제를 제조하는 방법이 제시되어 있다.

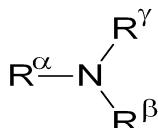
과제의 해결 수단

[0005] 본 발명에 따라, 미립자 고형물, 유기 매질 및 폴리우레탄(PU) 분산제를 포함하는 비-수성 조성물로서, 상기 폴리우레탄 분산제가, 본질적으로 선형인 고정 백본 구조를 가지며, 이는 말단 결합된 용매-용해성 말단 사슬(대략 평균적으로 2개가 바람직함)인 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 말단 사슬, 또는 이러한 사슬의 혼합물을 가지는 조성물을 제공한다. 폴리우레탄 분산제는 또한 아민 질소가 질소 및 백본 원자(들) 사이에 적어도 1개 원자 간격에 의해 고정 백본으로부터 이격되어 있는 3차 지방족 아민 단편을 포함한다. 3차 아민 단편은 임의적으로 4 급화된다. 용매-용해성 측쇄는 특정 유기 용매 매질에 대한 유기 매질의 극성에 따라 적합하게 선택될 것이다. 유기 매질은 미립자가 분산되는 바람직한 유기 매질에 따라 선택될 것이다.

[0006] 폴리우레탄 분산제는 임의의 공기 방법에 의해 제조될 수 있으며, 하기 반응물을 함께 반응시킴으로써 얻어질 수 있거나 얻어진다:

[0007] a) 약 2.0 내지 2.5의 평균 작용기성, 약 2.0 내지 약 2.1 또는 2.2의 평균 작용기성, 및 제 3의 실시 태양에 있어서는 약 2.0의 평균 작용기성(평균 작용기성)을 가지는 하나 또는 그 초과의 디이소시아네이트;

[0008] b) 하기 화학식의 3차 아미노기를 가지는 하나 또는 그 초과의 화합물 또는 이들의 염:



[0009] [상기 식에서, R^α 및 R^β 는 각각 독립적으로 알킬, 아르알킬, 시클로알킬 또는 아릴이고, 이소시아네이트와 반응 할 수 있는 작용기를 포함하지 않으며, R^γ 는 이소시아네이트와 반응하는 약 2 개의 작용기를 포함하는 단편이다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, R^γ 는 약 1.9 또는 2.0 내지 2.5, 다른 실시 태양에 있어서는 약 1.9 또는 2 내지 2.1 또는 2.2의 이소시아네이트와 반응하는 작용기를 함유하는 것이 바람직하다. R^γ 는 약/적어도/ 또는 다른 실시 태양에 있어서, 약 2.0의 이소시아네이트와 반응하는 작용기를 함유하는 것이 특히 바람직하다.]

[0011] c) 임의적으로, 32 달톤 이상 500 달톤 미만의 수평균 분자량을 가지며, 이소시아네이트와 반응하는 2 개의 작용기를 가지는 하나 또는 그 초과의 조형 화합물;

[0012] d) 상기 작용기가 이소시아네이트와 반응한 후, 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트 상에서 용매-용해성 사슬이 고정 폴리머 백본에 대해 말단에 배치되는 폴리머 사슬(들)과 같은 사슬의 일 단부 근처에 위치하는 이소시아네이트와 반응하는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 하나 또는 그 초과의 용매-용해성 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 사슬,

[0013] e) 임의적으로, 하나 이상의 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 사슬과, 상기 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트(폴리아크릴계) 사슬이 이들을 연결하는 약 2 개 작용기를 가지며, 이는 2 개의 분리된 고정 백본 세그먼트들을 연결하는 2 개의 분리 고정 백본에 연결될 수 있는 용해성 사슬의 각 단부 근처에 위치하는 이소시아네이트와 반응하는 약 2 개의 작용기를 가지는 하나 또는 그 초과의 용매-용해성 사슬.

[0014] 본 출원의 목적을 위하여, 성분(e)를 통해 연결되는 경우, 성분(e)가 2 개의 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트에 측면 결합된 용해성 사슬로서 작용하는 것을 방지하도록, 성분(e)의 이소시아네이트와 반응하는 작용기가 모두 일단부에 위치하기보다는 폴리머의 별개 단부 근처에 위치하는 것이 바람직하다. 또한, 성분(d)가 폴리에테르인 경우, 성분(e)가 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트가 될 수 있음(유사하게, 성분(d)가 폴리아크릴레이트일 경우, 성분(e)가 폴리에테르 또는 폴리에스테르일 수 있으며, 유사하게, 성분(d)가 폴리에스테르일 경우, 성분(e)가 폴리아크릴레이트 또는 폴리에테르일 수 있음)을 예측할 수 있다.

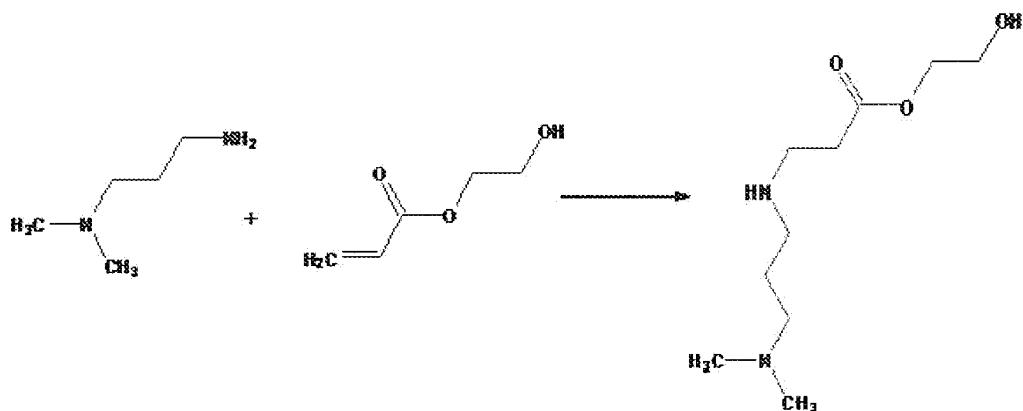
- [0015] 고정 폴리머 세그먼트 및/또는 분산제의 형성 전, 형성 도중, 형성 후에 점성도를 조절하기 위한 목적으로, 비활성 용매가 첨가될 수 있다. 적합한 용매의 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디글리(diglyme), N-메틸파롤리돈, 부틸아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 에틸아세테이트, 에틸렌 및 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 에틸렌 및 프로필렌 글리콜 아세테이트의 알킬 에테르, 톨루엔 및 크실렌이 있다. 바람직한 용매의 예로는 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메톡시 프로필아세테이트가 있다. 이소시아네이트 반응이 완결된 후, 이소시아네이트 반응성 용매, 예컨대 알콜이 첨가될 수 있다. 바람직한 알콜에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 및 부톡시에탄올이 있다. 부톡시에탄올 및 프로판올이 특히 바람직하다.
- [0016] 성분(c)가, 존재하는 경우, 고정 세그먼트의 용해도를 개선하기 위하여, 고정 세그먼트에 대한 사슬 연장제로서 주로 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 분산제가 성분(C)를 포함하지 않는다. 이러한 실시 태양에 있어서, 고정 세그먼트는 본질적으로 성분(a) 및 (b)의 반응 생성물로 이루어진다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 이들은 32 달톤 이상 500 달톤 미만의 분자량을 가지며, 바람직하게는 분자당 약 2의 이소시아네이트와 반응하는 작용기의 작용기성을 갖는다. 이에는 디아민 또는 디올이 포함된다. 성분(c)에 대한 적합한 디아민의 예에는 에틸렌 디아민, 1,4-부탄 디아민 및 1,6-헥산 디아민이 있다. 성분(c)에 대한 적합한 디올의 예에는 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올(CHDM), 1,2-도데칸디올, 2-페닐-1,2-프로판디올, 1,4-벤젠 디메탄올, 1,4-부탄디올 및 네오펜틸 글리콜이 있다. 일부 안료에 대해, 고정 세그먼트(즉, 측면 결합된 3차 아민기를 가지는 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트)를 개량하기 위하여 우레탄 조형 성분을 혼입하는 것이 바람직함을 예측할 수 있다. 본 출원의 목적을 위하여, 혼동을 피하기 위하여, 성분(e)로서 적합한 디올 또는 디아민은 성분(c)으로는 고려되지 않을 것이며, 오히려 성분(e)으로만 고려될 것이다.
- [0017] 일반적으로 이들 성분들은 실질적으로 무수 조건 및 비활성 분위기, 통상적으로 0°C 내지 130°C의 온도, 임의적으로 비활성 용매 존재하에서, 임의적으로 촉매 존재하에서, 다양한 첨가 순서로, 혼합된다. 비활성 분위기는 주기율표의 임의의 비활성 기체, 바람직하게는 질소에 의해 제공될 수 있다. 특히 바람직한 촉매는 예컨대 디부틸 주석 디라우레이트(DBTDL) 및 3차 아민과 같은 지방족 산의 주석 복합체이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분 b)는 PU에 혼입되기 전 또는 후에 4 급화 된다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분 b)가 PU로 혼입된 후 4 급화 되는 것이 특히 바람직하다. 4 급화의 정도는 선택된/바람직한 안료 또는 미립자에 우수한 고정성을 얻을 수 있는 평균적으로 요구되는 양에 의존된다. 폴리우레탄 분산제 내에 본질적으로 선형인 고정 백본으로부터 펜던트된 4 급화-3차 질소 원자의 함유에 의해 유기 액체 내의 미립자 고형물의 분산액의 콜로이드 안정성이 개선되었다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 선형 백본으로부터 이격된(펜던트 또는 분리됨으로 표현), 폴리우레탄 분산제 내의 3차 아민기(임의적으로 4 급화) 내 질소의 량은, 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트의 중량을 기초로 하여, 바람직하게 약 1 내지 약 4 wt.%이고, 더욱 바람직하게 1.5 내지 3.5 wt.%이며, 50몰% 초과가 4 급화되는 실시예에 있어서, 약 1.5 내지 2.5 wt.%이고, 50몰% 미만이 4 급화되는 실시예에 있어서, 약 2.5 내지 약 3.5 wt.%이다. 폴리우레탄 분산제는 또한 임의적으로 선형 고정 백본에 혼입되는 다른 3차 아민기를 포함할 수 있으나, 특정 량을 초과하는 3차 아민기 내의 질소 원자를 의도하는 것은 아니다.
- [0019] 3차 아민은 임의의 4급화 시약에 의해 4 급화될 수 있다. 바람직한 4급화 시약으로는 알킬 할로겐화물, 아르알킬 할로겐화물, 디알킬 카보네이트, 디알킬 설페이트 또는 에폭시드가 있다. 특별히 바람직한 4 급화제는 디메틸 설페이트, 벤질 클로라이드 또는 스티렌 옥사이드이 있다. 고정 세크먼트 내의 3차 아민기가 어느 정도 4 급화되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 고정 세그먼트 및/또는 폴리우레탄 분산제로부터 3차 아민기 펜던트(예컨대, 분리되거나 이격)의 4 급화반응의 정도는, 이격된 3차 아민기를 기초로, 물에 대해, >10%이며, 다른 실시 태양에 있어서는 >20 또는 >30%이고, 특정 안료에 대한 보다 바람직한 실시 태양에 있어서, 4 급화 반응의 정도는 >45 또는 >60%이고, 가장 바람직한 경우는 >80%이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, R^3 는 이소시아네이트와 반응하는 평균 2 개의 작용기를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0021] 산은 성분 b)내의 3차 아민 단편과 염을 형성하기 위하여 가해질 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 비-수성 조성물은, 조성물 내의 모든 용매 전체 중량을 기초로 하여, 임의적으로 5 wt% 이하의 물, 바람직하게 2 wt.% 미만의 물, 더욱 바람직하게 0.5 wt.% 미만의 물을 포함할 수 있으며, 물이 포함되지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0023] 바람직하게, 성분(a)로는 예컨대 틀루엔 디이소시아네이트(TDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 헥산디이소시아네이트(HDI), α , α -테트라메틸크실렌 디이소시아네이트(TMXDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(4,4'-MDI), 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트(2,4'-MDI) 및 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(HMDI)와 같은 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트의 혼합물이 있다. 바람직하게, 성분(a)는 TDI 또는 IPDI 또는 MDI이다. TDI가 특히 바람직하다.

[0024] 성분(b)의 이소시아네이트 반응성 작용기와 반응하는 성분 a)의 이소시아네이트기 몰%는, 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 바람직하게는 약 5 내지 95몰%, 다른 실시 태양에 있어서는 50-95%이며, 다른 실시 태양에 있어서는 75-95%이고, 더욱 바람직하게는 80-95%이다. 잔여 이소시아네이트기는 일반적으로 우레탄 조형 성분(c) 또는 용매-용해성 사슬(d) 및/또는 임의로 성분(e)과 반응한다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 우레탄 화학에 있어, 일정 활성 이소시아네이트기가 반응기 시스템 내에 우발적으로 형성되는 물(adventitious water)과의 반응에 의해 이소시아네이트와 반응성인 작용기와 같은 다른 작용기로 소비 또는 전환되는 경우, 특정 활성 이소시아네이트기에 대해 과량의 이소시아네이트기를 사용하는 것이 통상적이기 때문에, NCO:OH 비율이 1:1 너머로 상승하게 된다.

[0025] 성분 b)의 구조는 이소시아네이트와의 반응을 통해 폴리우레탄으로 혼입될 때, 성분 b)로부터 유도되는 3차 아민기가, 3차 질소 원자가 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트의 백본 상의 최근접 원자로부터 하나 이상의 원자에 의해 분리되는 방식으로, 고정 백본에 측면 결합된다. 더욱 바람직하게는, 3차 질소 원자가 백본상의 최근접 원자로부터 적어도 2 개의 원자만큼 분리되어 있으며, 특히 바람직하게는, 3차 질소 원자가 백본상의 최근접 원자로부터 적어도 3 개의 원자만큼 분리되어 있다. 바람직하게는, 백본상의 최근접 원자로부터 3차 질소 원자가 20 원자 미만으로 분리된다. 더욱 바람직하게는, 3차 질소 원자가 백본상의 최근접 원자로부터 15 원자 미만으로 분리된다. 특히 바람직하게는, 3차 질소 원자가 백본상의 최근접 원자로부터, 10 원자 미만으로 분리된다. 이러한 측면 결합된 3차 아민은 일정 미립자 고형물에 대해 더 우수한 고정성을 제공하는 것으로 간주된다. 3차 아민은 부분적으로 또는 전적으로 4 급화되어, 4급 암모늄염을 형성한다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분 b)의 대부분, 예컨대, 적어도 80, 적어도 85, 적어도 90 또는 적어도 95몰%의 작용기(이소시아네이트기와 반응성이 있음)가 이소시아네이트기와 반응하여, 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트를 형성한다. 본 출원의 목적을 위하여, 백본 원자는 최초 반복 단위의 최초 원자와 및 최종 반복 단위의 최종 원자 사이의 원자들의 연속 내부 결합 사슬을 형성하는 폴리머의 원자들로 간주된다. 백본으로부터 웬던트된 원자들, 예컨대 폴리(1,2-프로필렌 옥사이드) 내의 TDI 또는 CH_3 내의 메틸기는 백본 원자로 간주되지 않고, 웬던트 단편으로 칭해진다. 본 출원에 있어, 백본 세그먼트(특히 백본 또는 백본 세그먼트의 문자량으로 칭하는 경우)는 백본 원자뿐 아니라, 백본 원자로부터의 원자 및 측면 구조/단편 웬던트를 포함하여 해석된다. 본 출원 및 특허청구범위의 기재를 위하여, 고정 세그먼트를 기재하기 위해 사용되는 용어 "본질적으로 선형인"은, 고정 세그먼트를 형성하는 성분 (a), (b), 및 임의적으로 (c)가, 고정 세그먼트 내의 3 이상의 작용기성을 가지는 반응물로부터 분지되는 폴리머가 임의의 상당 퍼센트로 존재하지 않고, 일반적으로 모든 이작용기성 반응물인 것을 의미하는 것으로 해석된다. 작은 웬던트 작용기 내에 측면 결합된 3차 질소 원자가 존재하는 것이 바람직하며, 용어 "본질적으로 선형인"을 부정하는 것은 아니다.

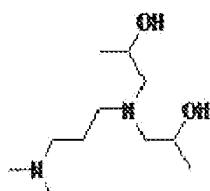
[0026] 성분(b)의 예로는, 히드록시 작용기성을 가지는 α , β -불포화 카보닐 화합물에 디알킬아미노알킬아민을 마이클(Michael) 부가 반응시킴으로써 형성되는 생성물이 있다. 적합한 디알킬아미노알킬아민의 일례로는, 하기 화학식 $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{NR}^3\text{NH}_2$ (R^1 및 R^2 가 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 단편임)로 대표되는 화합물이 있다. R^1 및 R^2 은 함께 5 내지 8 탄소 원자를 가지는 고리 구조를 형성할 수 있다. R^3 는 C_1 내지 C_{12} 선형 또는 분지형 알킬렌이다. 히드록시 작용기성을 가지는 적합한 α , β -불포화 카보닐 화합물에는, 히드록시알킬 아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 또는 히드록시부틸 아크릴레이트가 포함된다. 성분 c)의 바람직한 예로는, 하기와 같이, 디메틸아미노프로필아민과 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 반응에 의해 형성되는 2-히드록시에틸 3-[3-(디메틸아미노)프로필]아미노}프로파노에이트(화합물 Z)가 있다.



[0027]

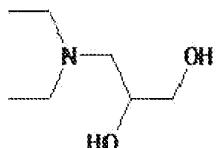
[0028] 화합물 Z

[0029] 1,1'-([3-(디메틸아미노)-프로필]이미노)비스-2-프로판올



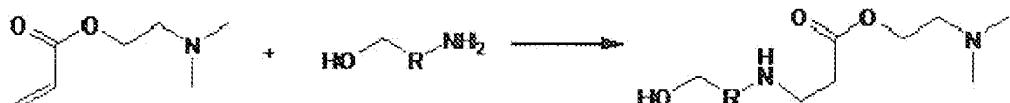
[0030]

[0031] 디에틸아미노-1,2-프로판디올.



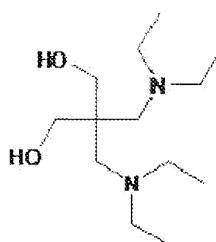
[0032]

[0033] 디알킬아미노알킬 아크릴레이트와 아미노 알콜의 마이클 첨가 생성물. 디알킬아미노알킬 아크릴레이트의 예로는, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트 및 디에틸아미노프로필 아크릴레이트가 있다. 마이클 첨가는, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 아미노 알콜을 사용한 하기 반응 구조에 의해 설명할 수 있다.



[0034]

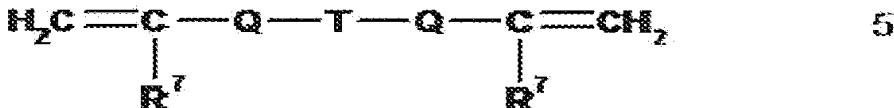
[0035] 아미노 알콜의 예로서, C_1-C_{12} 알칸올아민으로서, $R = (CH_2)_n$ 및 $0 \leq n \leq 11$ 이거나, 또는 아미노에톡시에탄올로서, $R = CH_2OCH_2CH_2$ 인 경우이다. 일례가 되는 2,2-비스((디에틸아미노)메틸)-1,3-프로판디올은 폴리우레탄 내의 2 개의 펜던트 3차 질소를 얻을 수 있다.



[0036]

[0037]

상기한 바와 같이 2몰의 디알킬아미노알킬아민과 1몰의 화학식 5의 불포화 화합물과의 마이클 첨가 반응에 의해 얻어질 수 있거나 얻어진 화합물.



[0038]

[0039] 여기에서, Q, T 및 R⁷는 상술한 바와 같다. 하기 화학식 5의 불포화 화합물의 예로는, 특히 디아크릴레이트가 있으며, 여기에서, T는 C₄₋₁₀-알킬렌 잔기, 폴리옥시알킬렌 잔기 또는 옥시에틸레이트 비스페놀 잔기이다.

[0040]

성분(d)의 예로는 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트가 있으며, 이는 이소시아네이트기와 반응하는 약 하나의 작용기를 포함한다. 바람직하게는, 작용기가 폴리머의 사슬 단부에 위치한다. 바람직하게, 작용기가 히드록실기 또는 아민기이고, 더욱 바람직하게 히드록실기이다. 이소시아네이트기와 반응하는 작용기는 또한 제레비터노프 수소(Zerewitinoff hydrogen)로 칭해지기도 한다. 우레탄 화학에 있어 제레비터노프 수소는 OH, SH, <NH, 및 NH₂에 존재하는 것으로 알려져 있다. 본 출원에 있어서, 발명자들은 이소시아네이트기와 반응하는 히드록실기 및 아민기에 주목하였다. 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트의 바람직한 수평균 분자량은 500-20,000 달톤이고, 더욱 바람직하게는 500-10,000 달톤이며, 가장 바람직하게 500-5000 달톤이다. 보다 더 바람직하게는 1000-4000 분자량이다. 분산제의 구조를 제어하기 위하여, 성분(d)가 분산제(선형 고정 세그먼트)를 형성하기 위해 사용되는 반응 조건 하에서, 이소시아네이트기와 반응하는 평균 하나의 작용기만을 가지는 것이 바람직하다. 각 성분(d)에 대해 하나의 이소시아네이트 반응성 작용기만을 가지는 것은 성분(d)가 2 개의 선형 고정 세그먼트 사이의 사슬 연장제라기보다는 고정 세그먼트로부터의 말단 용해성 작용기이게 한다.

[0041]

성분(e)는 약 2 개의 이소시아네이트와 반응하는 작용기를 가지는 용매-용해성 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트 사슬 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 작용기가 폴리머의 사슬 말단에 위치한다. 바람직하게, 작용기가 히드록실기 및/또는 아민기이며, 더욱 바람직하게 히드록실기이다. 성분(e)가 디올인 경우, 폴리에테르, 예컨대 폴리(C₂₋₄-알킬렌 글리콜), 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트 디올이다. 폴리알킬렌 글리콜은 반복 에틸렌옥시, 프로필렌옥시 또는 부틸렌옥시 작용기, 또는 이들의 혼합물을 가지는 랜덤 또는 블록(코)폴리머일 수 있다. 디올 또는 디아민이 용해성 폴리(C₂₋₄알킬렌 글리콜), 폴리에스테르, 또는 폴리아크릴계 디올인 경우, 폴리우레탄 분산제가 하나 또는 그 초과의 이작용기성 용매-용해성 사슬(e)에 의해 연장된 2 개 이상의 본질적으로 선형인 고정 백본 세그먼트 사슬을 포함한다. 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴레이트의 바람직한 수평균 분자량은 500-20,000 이고, 더욱 바람직하게는 500-10,000 이며, 가장 바람직하게 500-5000이다. 더욱 더 바람직하게는 1000-4000 달톤 분자량이다.

[0042]

분산제의 구조를 조절하기 위하여, 성분(e)가 분산제(선형 고정 세그먼트)를 형성하기 위해 사용된 반응 조건 하에서, 이소시아네이트기와 반응하는 평균 2 개의 작용기만을 가지는 것이 바람직하다. 각 성분(e)에 대해 2 개의 이소시아네이트 반응성 작용기만을 가지는 것은, 성분(e)가 2 개의 선형 고정 세그먼트 사이의 사슬 연장제로서 작용하게 한다. 성분(e)는 2 개 이상의 선형 고정 백본 세그먼트가 바람직한 실시 태양에서만 존재한다. 이 때, 의도하는 생성물이 단일 고정 백본 세그먼트 및 2 개의 말단 용해성 사슬 말단을 가지는 경우, 성분(e)를 사용할 것으로 예측되지는 않는다.

[0043]

본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 말단 용해성 사슬(d) 및/또는 성분(e)이 폴리아크릴레이트(폴리아크릴계(polyacrylic)로 칭하기도 함)인 경우, 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트의 중합 반응에 의해 바람직하게 얻어진다. 폴리 알킬(메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴레이트 단량체의 자유 라디칼 중합 반응에 의해 제조될 수 있다. 성분(d)는 모노-작용기성을 부여하기 위하여 예컨대 머캅토알콜과 같은 모노히드록실 작용성 사슬 전달제의 존재하에서 제조될 수 있다. 분산제에 대해 선택된 용매 시스템에서 용해도에 상당히 부정적인 영향을 미치거나 또는 3차 및/또는 4 급화-3차 아민과 부정적으로 상호작용하지 않는 한, 예컨대 스티렌, 비닐에스테르, 등의 다른 비닐 단량체가 폴리아크릴레이트로 공중합될 수 있다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 비-아크릴레이트 단량체는 폴리아크릴레이트의 전체 반복 단위의 30 몰% 미만, 20 몰% 미만, 10 몰% 미만이다. 바람직한 머캅토알콜에는, 2-머캅토에탄올, 1-머캅토-2-프로판올, 3-머캅토-1-프로판올, 1-머캅토-2-프로판올, 4-머캅토-1-부탄올, 6-머캅토-1-헥산올, 4-머캅토페놀이 있다. 바람직하게는, 비-작용성 라디칼 개시제,

예컨대, 아조 타입 개시제의 존재하에서, 중합 반응이 수행될 수 있다. 적합한 아조 개시제의 예에는 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 디메틸 2,2'-아조비스이소부티레이트, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카보니트릴), 2-(카바모일아조)-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸-펜탄이 있다. 바람직한 개시제로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 및 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카보니트릴)이 있다. 더 높은 히드록실 함량의 폴리머를 얻기 위하여, 머캅토알콜이 히드록시기 개시제, 예컨대, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸) 프로피온아미드]의 존재하에서 사용될 수 있다.

[0044] 대안적으로, 폴리 알킬(메트)아크릴레이트는 예컨대, 히드록실 작용성 RAFT 시약과 같은 이소시아네이트와 반응성인 작용기를 가지는 작용성 개시제 또는 사슬 종결제를 사용하는, 임의의 중합기술 예컨대 이온 중합반응, 작용기 전달 중합반응(GTP), 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP), 니트로옥사이드 매개 라디칼 중합반응(NMRP) 또는 라디칼 첨가 분열 중합반응(RAFT)에 의해 제조된다. RAFT 시약은 다양한 문헌, 예컨대 WO 2006/020281 및 US 7,279,591에 개시되어 있다.

[0045] 이소시아네이트 반응성 작용기성은 폴리(메트)아크릴레이트의 중합 반응 전 또는 후에 폴리아크릴레이트 용해성 사슬(성분(d) 또는 성분(e)) 내로 도입될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 폴리우레탄 분산제 내의 성분(d)의 용매-가용성(용해성) 말단 사슬(예컨대, 폴리에테르, 폴리에스테르, 및/또는 폴리아크릴레이트)의 전체 중량%는 바람직하게 5% 이상, 다른 실시 태양에 있어서는 20% 이상, 더욱 바람직하게 30% 이상이고, 특히 40중량% 이상의 폴리우레탄 분산제가 바람직하다. 또한, 바람직하게는, 폴리우레탄 분산제 내의 용매-가용성 말단 사슬의 전체 중량%는, 분산제 중량을 기초로 하여, 80% 이하이며, 더욱 바람직하게 70% 이하, 특히 60% 이하이다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 폴리우레탄 분산제 내의 용매-가용성 말단 사슬의 전체 중량%는 60%, 예컨대 40% 내지 60%이다. 상기 중량%는 성분(e)로서 특성화되는 용해성 사슬을 포함하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0047] 본 발명에 따른 폴리우레탄 폴리머는 임의의 공지 방법에 따라 제조될 수 있다. 통상적으로, 폴리우레탄 분산제는 하나 또는 그 초과의 디이소시아네이트 성분(a)과 (b)로부터 선택되는 하나 또는 그 초과의 화합물, 성분(d) 및 임의로 성분(c) 및 (e)의 반응에 의해 얻어질 수 있거나 얻어진다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 모노작용성 용매-용해성 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리아크릴계 사슬(d)가 (a), (b) 및 임의적으로 (c) 및 (e)와 함께, 폴리우레탄 합성의 초기에, 도입된다. 다른 실시 태양에 있어서는, 성분(d) 및 임의적으로 (e)가 (a), (b) 및 임의적으로 (c)가 중합된 후, 도입되었다.

[0048] 폴리우레탄 분산제의 수평균 분자량은 바람직하게 2,000 달톤 이상, 더욱 바람직하게 3,000 달톤 이상이고, 특히 4,000 달톤 이상이다. 또한 바람직하게는, 폴리우레탄 분산제의 수평균 분자량은 30,000 달톤 이하, 더욱 바람직하게 20,000 달톤 이하이며, 특히 15,000 달톤 이하이다.

[0049] 한편, 성분(d)의 용매-용해성 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리아크릴레이트 말단 사슬은 커플링 말단 작용기 보다 이소시아네이트와 반응성이 적은 제 2 말단기를 포함할 수 있으며, 이러한 말단 용해성 사슬이, 분산제 제조 중 임의의 교차-결합을 제한하기 때문에, 이소시아네이트와 반응성이 없는 하나의 말단화 작용기 및 특히 C₁₋₅₀-히드로카르빌 작용기를 수반하는 것이 매우 바람직하다. 히드로카르빌 작용기는 임의적으로 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬일 수 있다.

[0050] 시클로알킬기는 바람직하게 C₃₋₆-시클로알킬, 예컨대 시클로프로필 및 특히 시클로헥실이다. 아릴기는 바람직하게 C₆₋₁₀-아릴, 예컨대 나프틸 및 특히 할로겐, C₁₋₂₀-알킬 또는 C₁₋₂₀-알콕시로 치환될 수 있는 페닐이다. 아르알킬기는 바람직하게 2-페닐에틸 및 특히 페닐 고리가 임의적으로 할로겐, C₁₋₂₀-알킬 또는 C₁₋₂₀-알콕시로 치환될 수 있는 벤질이다.

[0051] 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 폴리아크릴레이트의 알킬 말단화 작용기 사슬의 길이는 유기 매질의 성질에 크게 의존한다. 따라서, 예컨대, 유기 매질이 극성 유기 액체인 경우, 히드로카르빌 작용기는 바람직하게는 선형 또는 분지형일 수 있는 C₁₋₁₂-알킬이다. 히드로카르빌 작용기에는, 에틸, 프로필, 이소프로필 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 폴리우레탄 분산제가 폴리에테르 말단 사슬을 포함하는 경우, 용이한 상업적 이용가능성을 고려할 때, 말단화 알킬기가 C₁₋₄ 알킬, 예컨대 메틸인 것이 특히 바람직하다. 유기 매질가 비-극성 유기 액체인 경우, 말단화 알킬기가 8 초과의 탄소 원자를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 비-극성 유기 액체 내에서의 용해성을 부여하기 때문에 알킬기가 분지형인 경우도 바람직하다.

- [0052] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분(d)의 용매-용해성 사슬은 폴리에테르 사슬이며, 바람직하게 폴리(C_{2-4} -알킬렌 옥사이드)로서, 폴리(C_{2-4} -알킬렌 옥사이드) 사슬의 전체 중량에 대하여, 60 중량% 미만, 더욱 바람직하게 40 중량% 미만, 특히 20 중량% 미만의 에틸렌 옥사이드를 포함하는 것이다. (C_{2-4} -알킬렌 옥사이드)기의 알킬렌 단편은 선형 또는 바람직하게 분지형일 수 있으며, 알킬렌 옥사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 부틸렌 옥사이드의 (공)중합반응에 의해 또는 테트라히드로퓨란으로부터 얻을 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 바람직하게, 폴리에테르 사슬은 프로필렌 옥사이드로부터 얻을 수 있다. 또한 바람직하게, 분산제의 폴리에테르 사슬은 폴리(C_{2-4} -알킬렌 옥사이드) 모노- C_{1-10} -알킬 에테르, 특히 C_{1-4} 알킬 에테르 예컨대 메틸 또는 부틸 에테르로부터 얻을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분(e)가 존재한다. 다른 실시 태양에 있어서는, 임의로 성분(e)가 존재하기 않는다. 성분(e)가 이소시아네이트와 반응성인 약 2 개의 작용기를 가지는 것을 제외하고는 (성분(d) 폴리에테르와 유사하게 특성화된) 폴리에테르 사슬인 경우, 성분(e)에 대한 폴리에테르 사슬은 이작용기성 개시제, 예컨대 $C_{1-C_{20}}$ 디올의 양단부에 부가된 C_{2-C_4} 알킬렌 옥사이드 단량체로부터 제조될 수 있다. 이로 인해, C_{2-C_4} 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 가지는 디올이 제조될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 성분(d)의 용매 용해성 사슬은 폴리에스테르이다. 성분(d)의 폴리에스테르 사슬은 바람직하게 1 내지 26 탄소 원자를 가지는 히드록시 카르복실산 또는 이들의 락톤으로부터 수득할 수 있거나 또는 수득된다. 히드록시 카르복실산의 선택은 유기 매질의 성질에 크게 의존한다. 유기 매질이 극성 유기 액체인 경우, 히드록시 카르복실산은 바람직하게 8 이하의 탄소 원자를 포함하며, 유기 매질이 비-극성 유기 액체인 경우, 히드록시 카르복실산가 바람직하게 8 초과의 탄소 원자를 포함한다. 특별히 바람직하게는, 유기 매질 내의 용해성을 부가하기 때문에, 2 개 이상의 상이한 히드록시 카르복실산 또는 이의 락톤을 가지는 폴리에스테르 사슬로부터 얻어질 수 있다. 히드록시 카르복실산은 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형일 수 있다. 성분(e)가 존재하고, 폴리에스테르 사슬을 포함하는 경우, 폴리에스테르 사슬(d)와 유사한 성분으로부터 제조된다. 당연히, 성분(e)의 폴리에스테르 사슬은 2 개의 이소시아네이트 반응성 작용기로 작용능화된다.
- [0055] 적합한 히드록시 카르복실산의 예로는, 글리콜산, 락트산, 5-히드록시 MERCHANTABILITY 산, 6-히드록시 카프로산, 리시놀레인산, 12-히드록시 스테아르산, 12-히드록시도데카노인산, 5-히드록시도데카노인산 및 4-히드록시도데카노인산이 있다.
- [0056] 적합한 락톤의 예로는, b-프로피오락톤, 임의적으로 C_{1-6} -알킬 치환된 8-발레로락톤 및 ε -카프로락톤, 예컨대 b-메틸-8-발레로락톤, 8-발레로락톤, ε -카프로락톤, 2-메틸, 3-메틸, 4-메틸, 5-3차 부틸, 7-메틸-4,4,6-트리메틸- 및 4,6,6-트리메틸- ε -카프로락톤, 또는 이들의 혼합물이 있다. 8-발레로락톤 및/또는 ε -카프로락톤로부터 유도될 수 있는 폴리에스테르 사슬이 특히 바람직하다.
- [0057] 자명한 변형으로서, 용매-용해성 폴리에스테르 또는 폴리에테르 말단 사슬은 이러한 사슬의 혼합물이 될 수 있다. 따라서, 예컨대, 폴리에스테르 측쇄가 폴리에테르 단편을 포함할 수 있으며, 반대가 될 수도 있다.
- [0058] 상술한 바와 같이, 고정 세그먼트의 백본은 본질적으로 또는 실질적으로 선형이다. 고정 세그먼트를 형성하기 위한 반응성 성분이 대부분 2 작용기성을 가지며, 모두 반응하는 경우 폴리머를 분지되게 3 이상의 작용기성 반응물이 매우 적다는 것을 의미하는 것은 아니다. 따라서, 분산제가 얻어지는 성분(a)의 이소시아네이트는 바람직하게 2.0 내지 2.5의 평균 작용기성, 더욱 바람직하게 2.0 내지 2.1의 평균 작용기성, 특히 대략 2.0의 평균 작용기성을 갖는다. 유사하게, 성분(b) 및 임의로 성분(c) 및 (e)는, 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 바람직하게 개별적으로 및/또는 조합하여, 1.9 또는 2.0 내지 2.5, 더욱 바람직하게 1.95 또는 2.0 내지 2.1 또는 2.2 및 특히 2.0의 이소시아네이트와 반응성인 작용기의 작용기성을 갖는다.
- [0059] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 용매-용해성 말단 폴리에스테르, 폴리에테르, 및/또는 폴리아크릴레이트 사슬은, 때때로에는 본질적으로 선형인 고정 세그먼트의 말단 이소시아네이트기와 반응하는 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리아크릴레이트의 말단화 히드록시 및 아미노(1차 및 2차) 작용기의 잔기인 산소 및/또는 질소 원자에 의해, 고정 백본에 결합한다.
- [0060] 조성물 내에 존재하는 미립자 고형물은 미세하게 분할된 형태 내에 안정화될 필요가 있고, 관심 온도에서 유기 매질 내에서 실질적으로 불용성인 유기 또는 유기 고형물 내의 임의의 것일 수 있다.
- [0061] 적절한 고형물의 예는 유기 매질 중의 분산액으로서 적용되는 용매 잉크를 위한 안료; 페인트 및 플라스틱 물질

을 위한 안료, 연장제 및 충전제; 염료, 특히 분산염료; 용매 염욕(dyebath), 잉크 및 기타 용매 적용 시스템을 위한 광학 증백제 및 섬유 조제; 유성 머드(oil-based mud) 및 역-에멀션 드릴링 머드(invert-emulsion drilling mud)를 위한 고형물; 드라이 클리닝 유체 내의 먼지 및 고형 입자; 미립자 세라믹 물질; 자성 물질 및 자기 기록 매체, 플라스틱 물질에 사용되는 바와 같은 난연제 및 살생물제, 농약 및 약제이다.

[0062] 바람직한 미립자 고형물은 예컨대, 문헌[Third Edition of the Colour Index(1971)] 및 이의 개정판 및 부록에 "안료(pigment)"의 제목의 장에 기재된 안료의 임의의 송인된 부류로부터의 안료이다. 무기 안료의 예로는 이산화티탄, 산화아연, 및 산화철이 있다.

[0063] 유기 안료의 예는 아조, 디스아조, 응축된 아조, 티오인디고, 인단트론, 이소인단트론, 안탄트론, 안트라퀴논, 이소디벤즈안트론, 트리펜디옥사진, 퀴나크리돈 및 프탈로시아닌 계열, 특히 구리 프탈로시아닌 및 이의 핵 할로겐화 유도체, 및 산, 염기 및 매염염료의 레이크(lake)이다. 비록 엄격하게는 무기성이지만 카본 블랙은 이의 분산 특성에서 유기 안료와 유사하게 작용한다. 바람직한 유기 안료는 프탈로시아닌, 특히 구리 프탈로시아닌, 모노아조, 디스아조, 인단트론, 안트란트론, 퀴나크리돈, 페릴렌, 디케토피롤로피롤(DPP) 및 카본 블랙이다.

[0064] 산성 표면을 가지는 안료가 바람직하며, 예컨대 산화 카본 블랙이 바람직하다.

[0065] 기타 바람직한 미립자 고형물은 활석, 고령토, 실리카, 중정석 및 초크와 같은 연장제 및 충전제; 알루미나, 산화알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 질화 규소, 질화 붕소, 탄화 규소, 탄화 붕소, 혼합된 질화 규소-알루미늄 및 금속 티타네이트와 같은 미립자 세라믹 물질; 전이금속, 특히 철 및 크롬의 자성 산화물, 예컨대 감마- Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 및 코발트-도핑된 산화철, 산화 칼슘, 페라이트, 특히 바륨 페라이트와 같은 미립자 자성 물질; 및 금속 입자, 특히 금속 이온, 니켈, 코발트 및 이들의 얼로이(alloy); 살균제인 플루트리아펜(Flutriafen), 카르벤다짐(carbendazim), 클로로탈로닐(chlorothalonil) 및 만코제브(mancozeb)와 같은 농약 및 알루미늄 트리히드레이트 및 수산화 마그네슘과 같은 난연제이다.

[0066] 밀베이스, 코팅 물질, 잉크, 또는 다른 유용한 블렌드를 형성하기 위하여, 분산제 및 안료/미립자는 종국적으로 유기 매질과 함께 사용되며, 이는 분산제를 형성하기 위하여 사용되는 매질과 유사하거나 또는 유사하지 않은 것이다. 본 조성물에 존재하는 유기 매질은 극성 유기 매질 또는 실질적으로 비극성인 방향족 탄화수소 또는 할로겐화 탄화수소이다. 유기 매질과 관련된 용어 "극성"은 참고 논문["A Three Dimensional Approach to Solubility" by Crowley et al in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, at page 269]에 기재된 바와 같은 보통 내지 강한 결합을 형성할 수 있는 유기 액체 또는 수지를 의미한다. 일반적으로, 이러한 유기 매질은 상기에 언급한 논문에 정의된 바와 같이 5개 이상의 수소 결합 수를 지닌다.

[0067] 적합한 극성 유기 액체의 예로는 아민, 에테르, 특히 저급 알킬 에테르, 유기산, 에스테르, 케톤, 글리콜, 알코올 및 아미드이 있다. 이러한 적당하게 강한 수소 결합 액체의 여러 구체적인 예는 참고 문헌["Compatibility and Solubility" by Ibert Mellan(published in 1968 by Noyes Development Corporation) in Table 2.14 on pages 39-40]에 주어져 있고, 이러한 액체는 모두 본원에서 사용되는 용어 극성 유기 액체의 범위에 속한다.

[0068] 바람직한 극성 유기 액체는 디알킬 케톤, 알칸 카르복실산 및 알카놀의 알킬 에스테르이고, 특히 이러한 액체는 전체 6개 이하의 탄소 원자를 함유한다. 바람직한 액체의 예 및 특히 바람직한 액체의 예로서 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디-이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디-이소부틸 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 n-아밀 케톤 및 시클로헥사논과 같은 디알킬 및 시클로알킬 케톤; 메틸 아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 포르메이트, 메틸 프로페오네이트, 메톡시 프로필아세테이트 및 에틸 부티레이트와 같은 알킬 에스테르; 에틸렌 글리콜, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시프로필프로판올, 3-에톡시프로필프로판올, 2-부톡시에틸 아세테이트, 3-메톡시프로필 아세테이트, 3-에톡시프로필 아세테이트 및 2-에톡시에틸 아세테이트와 같은 글리콜 및 글리콜 에스테르 및 에테르; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올과 같은 알칸올; 및 디에틸 에테르 및 테트라히드로푸란과 같은 디알킬 및 시클릭 에테르가 언급될 수 있다.

[0069] 단독으로 또는 상기 언급된 극성 용매와의 혼합물로 사용될 수 있는 실질적으로 비극성인 유기 액체는 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸과 같은 지방족 탄화수소, 석유 증류액, 예를 들어 화이트 스피릿(white spirit), 미네랄 오일, 식물성 오일, 및 트리클로로-에틸렌, 퍼클로로에틸렌 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 지방족 및 방향족 탄화수소이다.

[0070] 밀베이스, 코팅 물질, 잉크, 또는 기타 유용한 블렌드를 형성하기 위하여, 분산제 및 안료/미립자가 종국적으로 수지와 블렌드될 수 있다. 본 발명의 분산액 형태를 위한 매질로서 적합한 극성 수지의 예는 잉크, 페인트, 및

페인트 및 잉크와 같은 다양한 적용에 사용하기 위한 칩(chip)의 제조에 적합한 필름 형성 수지이다. 이러한 수지의 예는 베르사미드(VersamidTM) 및 볼파미드(WolfamidTM)와 같은 폴리아미드, 및 에틸 셀룰로오스 및 에틸 히드록시에틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에테르를 포함한다. 페인트 수지의 예는 짧은 오일 알키드/멜라닌-포름알데히드, 폴리에스테르/멜라닌-포름알데히드, 열경화성 아크릴/멜라닌-포름알데히드, 아크릴 및 우레아/알데히드와 같은 긴 오일 알키드 및 다중-매질 수지를 포함한다.

[0071] 또한, 상기 수지는 강화 섬유 및 충전제와 포뮬레이션될 수 있는 소위 시트 성형 화합물 및 벌크 성형 화합물을 포함하는 불포화 폴리에스테르 수지일 수 있다. 이러한 성형 화합물은 DE 3,643,007 및 논문[P. F. Bruins, "Unsaturated Polyester Technology", Gordon and Breach Science publishers, 1976, pages 211 to 238]에 기재되어 있다.

[0072] 필요한 경우, 분산액은 기타 성분, 예컨대 수지(이들이 이미 유기 매질을 구성하지 않는 경우) 결합제, 유동화제(예컨대, GB-A-1508576 및 GB-A-2108143에 기재된 바와 같음), 항침강제, 가소제, 균염제 및 방부제를 함유할 수 있다.

[0073] 통상적으로, 조성물은 5 내지 95 중량%의 미립자 고형물을 함유하는데, 정확한 양은 고형물의 특성 및 고형물 및 유기 매질의 상태 밀도에 좌우된다. 예를 들어, 고형물이 유기 안료와 같은 유기 매질인 조성물은 바람직하게는 조성물의 전체 중량에 기초하여 15 내지 60 중량%의 고형물을 함유하는 반면에, 고형물이 무기 안료, 충전제 또는 연장제와 같은 무기 물질인 조성물은 조성물의 전체 중량에 기초하여 40 내지 90 중량%의 고형물을 함유한다.

[0074] 바람직하게는, 조성물은 40°C 이하, 특히 30°C 이하의 온도에서 유기 매질 중에서 미립자 고형물을 밀링(milling)시킴으로써 제조된다. 그러나, 고형물이 구리 프탈로시아닌과 같은 미정제 프탈로시아닌 안료인 경우, 때때로 50 내지 150°C의 온도에서 유기 액체 중에서 밀링을 수행하는 것이 바람직한데, 이는 보다 더 녹색을 띠고 보다 더 밝은 색조가 얻어질 수 있기 때문이다. 유기 액체가 비점이 높은 지방족 및/또는 방향족 증류액인 경우에 특히 그러하다.

[0075] 상기 조성물은 분산액을 제조하기 위해 공지된 임의의 통상적인 방법에 의해 수득될 수 있다. 따라서, 고형물, 유기 매질 및 분산제는 임의의 순서로 혼합될 수 있고, 이후 혼합물은 고형물의 입자를 적합한 크기로 감소시키기 위해 기계적 처리, 예컨대 분산액이 형성될 때까지 볼 밀링(ball milling), 비드 밀링, 그라벨(gravel) 밀링 또는 플라스틱 밀링 처리된다. 대안적으로, 고형물은 이의 입자 크기를 감소시키기 위해 독립적으로 또는 유기 매질 또는 분산제와의 혼합물로 처리될 수 있고, 이후 기타 성분(들)이 첨가되고 상기 혼합물이 교반되어 분산액이 생성된다.

[0076] 상기 조성물이 건조 형태로 요구되는 경우, 액체 매질은 바람직하게는 증발과 같은 간단한 분리 수단에 의해 미립자 고형물로부터 용이하게 제거될 수 있도록 휘발성이다. 그러나, 조성물이 액체 매질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0077] 건조 조성물이 필수적으로 분산제 및 미립자 고형물로 구성되는 경우, 이는 바람직하게는 미립자 고형물의 중량을 기초로 하여 0.2% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5% 이상, 특히 1.0% 이상의 분산제를 함유한다. 바람직하게는, 건조 조성물은 미립자 고형물의 중량을 기초로 하여 100% 이하, 바람직하게는 50% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 특히 10% 이하의 분산제를 함유한다.

[0078] 상기에 기재된 바와 같이, 조성물은 밀베이스를 제조하기에 특히 적합하며, 여기서 미립자 고형물이 미립자 고형물 및 필름 형성 수지 결합제 둘 모두의 존재하에서 액체 매질 중에서 밀링된다.

[0079] 따라서, 본 발명의 추가의 양태에 따라, 미립자 고형물, 분산제 및 필름 형성 수지를 포함하는 밀베이스가 제공된다.

[0080] 통상적으로, 밀베이스는 밀베이스의 전체 중량을 기초로 하여 20 내지 70 중량%의 미립자 고형물을 함유한다. 바람직하게는, 미립자 고형물은 밀베이스의 30 중량% 이상, 특히 50 중량% 이상이다.

[0081] 밀베이스 중의 수지의 양은 광범위하게 다양할 수 있으나, 바람직하게는 밀베이스의 연속상/액체상의 10 중량% 이상, 특히 20 중량% 이상이다. 바람직하게는, 수지의 양은 밀베이스의 연속상/액체상의 50% 이하, 특히 40% 이하이다.

[0082] 밀베이스 중의 분산제의 양은 미립자 고형물의 양에 좌우되나, 바람직하게는 밀베이스의 0.5 내지 5 중량%이다.

[0083] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 본 발명에 따른 폴리우레탄 분산체는, 한정된 양의 측면 결합된 3차 또는 4 급화-3차 아미노기 및 약 2 개의 말단 용매-용해성 사슬인 폴리(알킬렌 옥사이드), 폴리에스테르, 폴리(알크)아크릴레이트 또는 폴리올레핀을 가지는 주로 선형 고정 폴리머 백본을 포함하는 것이다. 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 사슬 연장 용매-용해성 사슬이 존재하며, 이는 본질적으로 선형인 고정 세그먼트를 서로에게 연결한다. 따라서, 여러 다양한 변형체가 존재함은, 이소시아네이트 반응성 작용기에 대한 이소시아네이트기의 비율에 관하여 통상을 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

[0084] 상술한 바와 같이, 일부 폴리우레탄 분산체는 신규하다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면에서, 본질적으로 선형인 고정 백본을 가지는 폴리우레탄 분산체를 제공하며, 이는 한정된 양의 측면 결합된 3차 또는 4 급화-3차 아미노기 및 폴리(C_{2-4} -알킬렌 옥사이드 사슬)에 대해 60중량% 미만의 에틸렌 옥사이드를 가지는 폴리(C_{2-4} -알킬렌 옥사이드)의 폴리에스테르 측쇄로부터 말단 결합된 용매-용해성 사슬을 갖는다.

[0085] 또 다른 측면에서, 본 발명은 본질적으로 선형인 고정 백본 및 말단 결합된 용매-용해성 폴리에스테르 및/또는 폴리아크릴레이트 사슬을 가지는 폴리우레탄 분산체를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0086] 산업적 적용

[0087] 본 발명의 조성물로부터 제조되는 분산액 및 밀베이스는 고형분 함량이 높은 페인트를 포함하는 페인트, 잉크, 특히 플렉소그래픽(flexographic), 그라비어 및 스크린 잉크, 디스플레이 스크린 장비 및 비수성 세라믹 공정을 위한 컬러 필터층에 사용하기에 특히 적합하다.

[0088] 하기의 실시예는 본 발명의 예시로서 제공된다. 이러한 실시예는 총괄적인 것이 아니며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다. 달리 표현되지 않는 한, 모든 참조는 중량부이다.

[0089] 모든 중합반응은 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, Waters 2690 Separations module, Polymer Laboratories mixed d column 및 1% 트리에틸 아민에 의한 THF 용리액을 사용)에 의해 특성화하였다. 분자량은 폴리스티렌 표준에 비교되었다. 고형물 함량은 중량측정계에 의해 측정되었다.

[0090] 중간체 모노히드록시 폴리(부틸 메타크릴레이트)

[0091] 부틸 메타크릴레이트(369부), 메톡시 프로필 아세테이트(369부) 및 2-머캅토에탄올(9.21부)를 함께 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 90°C로 가열하였다. 아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)(3.69부)를 넣고, 반응 용기를 90°C에서 20 시간 동안 유지하였다. 냉각 후, 생성되는 폴리머는 고형률 함량이 50.6%인 액체였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피에 의해 특성화하였으며, Mn = 2900 및 Mw = 6200를 얻었다. 이것이 중간체 A이다.

[0092] 중간체 B 모노히드록시 폴리카프로락톤

[0093] 1-도데칸올(13.2부) 및 ε-카프로락톤(200부)을 질소 분위기의 150°C에서 함께 교반하였다. 지르코늄 부록시드 촉매(1.1부)를 첨가하고, 반응물을 180°C까지 가열하였으며, 교반시키면서 20시간 동안 유지하였다. 20°C까지 냉각 후, 생성되는 폴리에스테르가 밀납의 고형물로서 얻어졌다. 이것이 중간체 B이다.

[0094] 실시예 1. 폴리(부틸 메타크릴레이트) 용해성 세그먼트를 갖는 분산체 1

[0095] 중간체 A(폴리(부틸 메타크릴레이트))(100부), 1,1'-(3-(디메틸아미노)-프로필)아미노비스-2-프로판올(15.42부), 메톡시 프로필 아세테이트(29.09부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 톨리엔 디이소시아네이트(13.67부)를 15분에 걸쳐 넣고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 생성되는 용액 95.68부를 반응용기로부터 제거하였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, Mn = 5000 및 Mw = 9600의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(1.61부)를 잔여 용액(62.5부)에 넣고, 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 52.5%인 4 급화 PU(폴리우레탄) 분산체를 얻었다.

[0096] 실시예 2. 폴리카프로락톤 용해성 세그먼트를 갖는 분산제 2

[0097] 중간체 B(폴리(카프로락톤))(61.23부), 1,1'-{[3-(디메틸아미노)-프로필]이미노}비스-2-프로판올(20.05부), 메톡시 프로필 아세테이트(99.08부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 톨리엔 디이소시아네이트(17.71부)를 15분에 걸쳐 충전하고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, $M_n = 6500$ 및 $M_w = 15400$ 의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(10.46부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(10.46부)를 잔여 용액(198.16부)에 넣고, 이를 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 50%인 4 급화 PU 분산제를 얻었다.

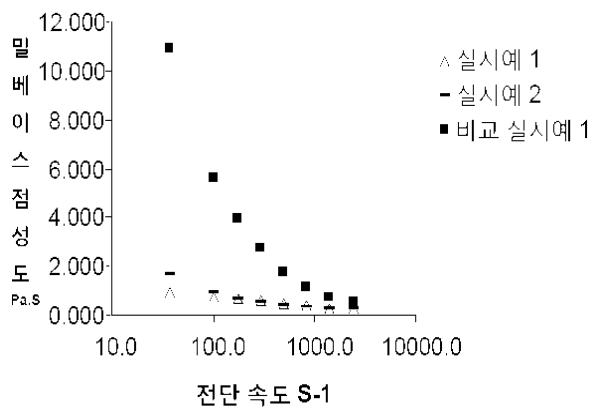
[0098] 비교 실시예 A. 폴리카프로락톤 용해성 세그먼트를 가지며, 웜던트 3차 또는 4 급화 아민이 없는 예

[0099] 중간체 B(폴리(카프로락톤))(70.65부), N-메틸디에탄올아민(12.63부), 메톡시 프로필 아세테이트(103.79부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 톨리엔 디이소시아네이트(20.51부)를 15분에 걸쳐 충전하고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, $M_n = 8200$ 및 $M_w = 18900$ 의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(12.06부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(12.06부)를 잔여 용액(207.58부)에 넣고, 이를 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 42.8%인 4 급화 PU 분산제를 얻었다.

[0100] 밀링 테스트(Milling Test)를 포함하는 안료 분산액 수행 수지

[0101] 부틸 아세테이트(11.95부)에 실시예 분산제 1 및 2 및 비교 분산제 실시예 A(2.89부 50% 활성) 각각을 별도로 용해시킴으로써 분산액을 제조하였다. 마크리날(Macrynal) SMC565(10.05부 ex Cytec) 및 유리 비드(3 mm 직경, 125부) 및 적색 안료(7.23부, Cromophthal Red A3B ex Ciba)를 첨가하고, 함유물을 1시간 동안 수평 진탕기 상에서 밀링시켰다. 밀 베이스의 점성도를 측정장치[TA Instruments Rheometer]에서, 전단속도를 37.6에서 2392.0 s^{-1} 로 증가시키면서 측정하였다. 실시예 분산제 1 및 2에서 생성된 밀베이스는 전단속도가 37.6 s^{-1} 인 경우 2 Pa.s 미만의 점성도를 나타내었으며, 비교 분산제 실시예 A에 의해 생성된 밀 베이스는 전단속도가 37.6 s^{-1} 인 경우 6 Pa.s 초과의 점성도를 나타내었다.

[0102] 밀 베이스 점성도 측정



[0103]

[0104] 밀 베이스(1.93부)를 용액[부틸 아세테이트(0.85부) 내의 Macrynal SMC565(2.94부 ex UCB Chemicals) 및 Desmodur N3390(0.33부, ex Bayer)]으로 렛 다운(let down)시키고, 생성된 잉크를 넘버 3 K-바(bar)를 이용하여 흑색 및 백색 카드 상으로 드로우 다운(draw down)시켰다.

[0105] 실시예 분산제 1 및 2에 의해 생성된 코팅은 투명한 광택 코팅을 생성하고, 응집된 입자를 거의 함유하지 않았다. 비교 분산제 실시예에 의한 코팅은 광택이 낮고, 응집된 입자를 많이 가지는 탁한(hazy) 코팅을

생성하였다.

표 1

[0106]	분산제	코팅의 60° 광택	코팅의 헤이즈 값 (Haze value)	코팅의 시각적 투 명도	코팅 내의 응집 입자
실시예 1	104.0	24.1	투명	6	
실시예 2	96.7	21.5	투명	9	
비교 실시예 A	34.8	281	매우 탁함	50 +	

[0107] 광택(Gloss) 및 헤이즈(haze)는 측정기[Byk-Gardner Haze Gloss meter]를 이용하여 측정되었다. 투명도 (Transparency) 및 응집 원자수는 시각적으로 평가되었다.

[0108] 중간체 C, 폴리카프로락톤-코-발레로락톤

[0109] 1-도데칸올(114.6부), ϵ -카프로락톤(666.73부) 및 δ -발레로락톤(215.44부)을 질소 분위기의 150°C에서 함께 교반하였다. 지르코늄 부톡시드 촉매(4부)를 첨가하고, 반응물을 180°C까지 가열하였으며, 교반시키면서 20시간 동안 유지하였다. 20°C까지 냉각 후, 생성되는 폴리에스테르가 밀납의 고형물로서 얻어졌다. 이것이 중간체 C이다.

[0110] 실시예 3

[0111] 툴리엔 디이소시아네이트(35.00부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(64.99부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 폴리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르(90.11부, Breox Lubricant B335 ex Cognis) 및 메톡시 프로필 아세테이트(100부)를 45분에 걸쳐 넣고, 온도를 70°C로 유지하였다. 반응물을 40°C로 냉각시키고, 1,1'-{[3-(디메틸아미노)-프로필]이미노}비스-2-프로판올(39.89부)를 30분에 걸쳐 온도를 40°C로 유지하면서 충전하였다. 반응 혼합물을 2시간에 걸쳐 70°C 까지 냉각시켜, 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 고형물 함량이 30%가 되도록 생성물을 희석시키기 위하여 메톡시 프로필 아세테이트(220부)를 첨가하였다. 생성 용액 400부를 반응용기로부터 제거하였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, Mn = 5700 및 Mw = 14200의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(3.78부)를 잔여 용액(150부)에 넣고, 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 4 급화 PU 분산제를 얻었다. 최종 생성물의 고형물 함량은 32.4%였다.

[0112] 실시예 4

[0113] 중간체 A(폴리(부틸 메타크릴레이트))(51.35부, 50% 고형물), 1,1'-{[3-(디메틸아미노)-프로필]이미노}비스-2-프로판올(17.91부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(32.91부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 툴리엔 디이소시아네이트(15.00부)를 15분에 걸쳐 첨가하고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여, 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 고형물 함량이 30%가 되도록 생성물을 희석시키기 위하여, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르(40부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(37부)를 첨가하였다. 생성 용액 144.17부를 반응 용기로부터 제거하였다. 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, Mn = 1800 및 Mw = 8300의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(0.66부)를 잔여 용액(50부)에 충전하고, 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 32.82%인 4 급화 PU(폴리우레탄) 분산제를 얻었다.

[0114] 실시예 5

[0115] 중간체 C(폴리(카프로락톤-코-발레로락톤))(56부), 1,1'-{[3-(디메틸아미노)-프로필]이미노}비스-2-프로판올(26.4부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(100.48부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C 까지 가열하였다. 툴리엔 디이소시아네이트(18.1부)를 15분에 걸쳐 충전하고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여, 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 생성 용액의 180부를 반응용기로부터 제거하고, 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, Mn = 1400 및 Mw = 4700의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드

(1.22부)를 잔여 용액(20부)에 넣고, 이를 8시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 56.27%인 4 급화 PU 분산제를 얻었다.

[0116] 실시예 6

중간체 A(폴리(부틸 메타크릴레이트))(136.59부, 50% 고형물), 1,1'-(3-(디메틸아미노)-프로필)아미노}비스-2-프로판올(23.82부), 메톡시 프로필 아세테이트(53.82부)를 RB 플라스크 내에서 함께 교반하고, 질소 분위기에서 70°C까지 가열하였다. 슈프라섹(Suprasec 2004(30.00부, ex Huntsman))을 30분에 걸쳐 충전하고, 온도를 70°C에서 2시간 동안 유지하여, 이소시아네이트가 남지 않도록 하였다. 생성물을 회석하기 위하여 에틸렌 글리콜 부틸 에테르(85부) 및 메톡시 프로필 아세테이트(77부)를 첨가하였다. 생성물의 고형물 함량은 30%이었다. 생성 용액의 276부를 반응 용기로부터 제거하고, 생성물을 크기 배제 크로마토그래피를 이용하여 특성화하여, Mn = 3800 및 Mw = 8300의 분자량 값을 얻었다. 벤질 클로라이드(1.98부)를 잔여 용액(130부)에 충전하고, 이를 20시간 동안 교반하면서 70°C로 유지하여, 고형물 함량이 31.0%인 4 급화 PU(폴리우레탄) 분산제를 얻었다.

[0118] 분산액 테스트

부틸 아세테이트(7.0부) 중에 분산제 3-6(100% 활성 용액을 기초로 0.5부)을 용해시켜 분산액을 제조하였다. 3 ~~mm~~ 직경 유리 비드(20 부) 및 적색 안료(2.0 부, Chromaphthal™ Red A2B, ex Ciba)를 첨가하고, 함유물을 16시간 동안 수평 진탕기 상에서 밀링시켰다. 하기 표와 같이, 생성된 밀베이스는 우수한 유동성을 나타내었으며, 비교 실시예에 의해 생성된 것은 두꺼운 부동성 젤을 생성하였다.

표 2

실시예	고형물 (%)	분산제 (부)	부틸 아세테이트(부)	안료(부)	유동성
비교 실시예	42.8	1.17	6.83	2.0	부동성 젤
3	32.4	1.54	6.46	2.0	매우 유동적
4	32.8	1.52	6.48	2.0	매우 유동적
5	56.3	0.89	7.11	2.0	매우 유동적
6	31.0	1.61	7.39	2.0	매우 유동적

[0121] 상기 언급된 문헌의 각각은 본원에 참조로서 통합되어 있다. 실시예 또는 달리 명백하게 되는 경우를 제외한, 본 명세서에 기재된 물질, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 등의 숫자상의 양은 용어 "약"에 의해 변경되는 것으로 이해된다. 달리 명시되지 않는 경우, 본원에 언급된 각각의 화합 제품 또는 조성물은 통상적으로 시판되는 등급으로 존재하는 것으로 이해되는 이성질체, 부산물, 유도체 및 기타 물질을 함유할 수 있는 시판되는 등급의 물질로 해석되어야 한다. 그러나, 각각의 화학적 성분의 양은 달리 지시되지 않는 경우 시판되는 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 임의의 용매 또는 회석제 오일을 제외하고 나타냈다. 본원에 기재된 상위 및 하위량, 범위 및 비 한계는 독립적으로 결합될 수 있는 것으로 이해된다. 마찬가지로, 본 발명의 각각의 성분의 범위 및 양은 임의의 기타 성분의 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 표현 "필수적으로 구성된"은 고려되는 조성물의 기본적 및 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 물질을 포함하는 것을 허용한다.