(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월21일
(11) 등록번호 10-0796040
(24) 등록일자 2008년01월11일

(51) Int. Cl.
C08G 71/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0043210
(22) 출원일자 2001년07월18일
심사청구일자 2006년07월18일
(65) 공개번호 10-2002-0014680
(43) 공개일자 2002년02월25일
(30) 우선권주장
10039837.5 2000년08월16일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US 4870151 A
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
비와이케이-케미 게엠베하
독일 데-46483 베젤 아벨스트라세 45
(72) 발명자
하우벤네스텔칼하인즈
독일46487베젤헤르만-헤세-슈트라세30
오르트울리히
독일46485베젤오르히덴베크2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

심사관 : 신귀임

(54) 광범위한 융화성을 갖고, 저장-안정적이고, 유동학적으로 활성인 요소 우레탄 화합물의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 요소 우레탄을 포함하고 요변성제로서 효과적인 용액의 제조방법에 관한 것으로, 구조적으로 다른 적어도 두 가지의 모노하이드록시 화합물을 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시켜 모노이소시아네이트 애덕트를 생성시키고, 톨루엔 디이소시아네이트의 미반응 부분을 제거하고, 결과 모노이소시아네이트 애덕트를 리튬염의 존재하에서 비 양성자성 용매에서 디아민과 반응시켜 요소 우레탄을 생성시키는 과정을 수반한다. 본 발명은 또한 요변성 코팅 조성물을 얻는데 사용되는 상기 용액의 용도와 관련있다.

(72) 발명자

보커아셀

독일46459레스주어펠트마르크10

홀트캄프헤리베르트

독일46483베젤뮐렌베크49

부크만크리스토프

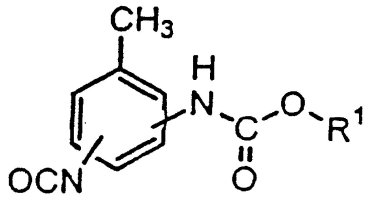
독일46485베젤클라렌바흐슈트라세31

특허청구의 범위

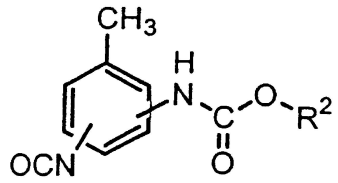
청구항 1

화학식 (1) 및 (3)의 모노이소시아네이트 화합물의 혼합물을

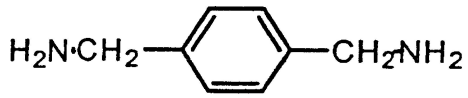
[화학식 1]



[화학식 3]



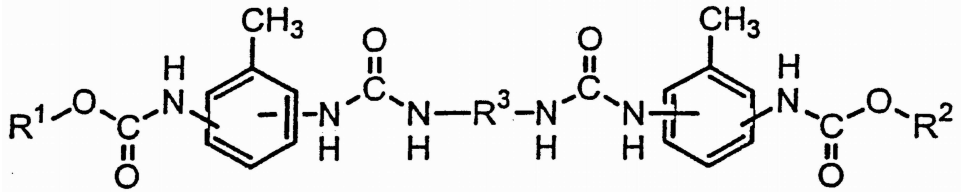
화학식 $H_2N-R^3-NH_2$ 또는 다음 화학식을 갖는 디아민과



리튬 염의 존재 하에서 비 양성자성 용매에서 반응시켜

화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법

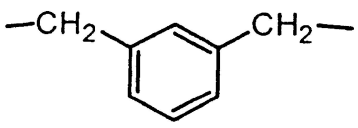
[화학식 2]



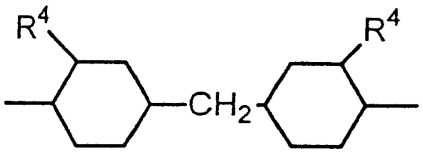
;

식 중, R^1 및 R^2는 독립적으로 C_{4-22} 알킬, C_{3-18} 알케닐, C_{3-8} 시클로알킬, 아릴 C_{1-8} 알킬 또는 화학식 $-C_mH_{2m+1}(O-C_nH_{2n})_x$, $-C_mH_{2m+1}(OC(O)-C_vH_{2v})_x$ 또는 $-Z-C_6H_4(O-C_nH_{2n})_x$를 갖는 기이고; Z는 C_{1-12} 알킬렌이며;

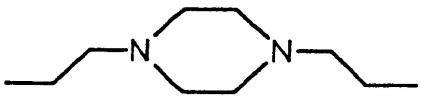
R^3는 $-C_iH_{2i}-$, $-(C_pH_{2p}-O-C_pH_{2p})_q-$,



,



,



또는 이들의 혼합물이고;

R^4는 CH_3 또는 수소이며;

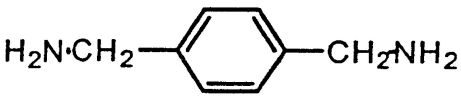
i는 약 2 내지 약 12이고; p는 약 2 내지 약 4이며; q는 약 1 내지 약 10이고; m은 1-22이며; n은 2-4이고; x는 1-15이며; v는 4 또는 5이고,

R^1 및 R^2는 서로 다름.

청구항 2

제1항에 있어서, 디아민은 다음 화학식을 갖는 디아민인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

[화학식]



청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 (1) 및 (3)의 모노이소시아네이트 화합물의 혼합물은, 먼저 서로 다른 2가지의 알코올 R^1-OH와 R^2-OH를 혼합한 다음, 얻어진 혼합물을 1.5배 내지 약 5배 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시킴으로써 얻는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 (1) 및 (3)의 모노이소시아네이트 화합물의 혼합물은, 먼저 서로 다른 두가지 알코올 R^1-OH와 R^2-OH를 각각 1.5배 내지 약 5배 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 별도로 반응시켜 각각의 모노이소시아네이트 화합물을 서로 분리시켜 제조한 다음, 혼합물이 되도록 혼합시켜 얻는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 화합물은 5 ~ 80 중량%의 고체 함량을 포함하는 용액으로서 제조되는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 용액은 요변성인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 톨루엔 디이소시아네이트는 2,4-이성체 및 2,6-이성체의 혼합물인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 톨루엔 디이소시아네이트는 2,4-이성체를 약 50 ~ 약 100 중량% 포함하는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 톨루엔 디이소시아네이트는 2,4-이성체를 약 65 중량% 포함하는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 톨루엔 디이소시아네이트는 2,4-이성체를 약 80 중량% 포함하는 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 디아민에 대한 리튬 염의 몰분율이 디아민 당량에 기초하여 약 0.2 ~ 약 2인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 디아민에 대한 리튬 염의 몰분율이 디아민 당량에 기초하여 약 0.5 ~ 약 1.5인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 디아민에 대한 리튬 염의 몰분율이 디아민 당량에 기초하여 약 0.75 ~ 약 1.25인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 리튬 염이 LiNO3인 것인 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 요소 우레탄을 포함하고 요변성제로서 효과적인 용액의 제조방법에 관한 것으로, 이 제조방법은 모노하이드록시 화합물을 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시키고, 반응하지 않은 톨루엔 디이소시아네이트를 반응 혼합물에서 제거시키고, 생성된 모노이소시아네이트 애덕트를 리튬 염의 존재하에서 비 양성자성 용매에서 디아민과 반응시켜 요소 우레탄을 생성하는 과정을 수반한다. 본 발명은 또한 요변성 코팅 조성물을 얻는데 사

용되는 상기 용액의 용도에 관한 것이다.

<2> 액체 코팅계의 유동성(rheology)을 조절하기 위하여, 주로 유기적으로 변형된 벤토나이트, 실리카, 수소화 아주까리 기름 및 폴리아미드 왁스를 사용하였다. 이들 물질의 문제점은 이들이 대부분 용매와 전단력을 사용하여 반-가공된 산물 형태를 수반하여야 하고, 신중한 온도 조절하에서 액체 코팅계에 함입되어야 하는 건조 고체라는 것이다. 이와 같이 온도를 주의 깊게 조절하지 못하면 완성된 코팅계 내에 미세결정이 생기고, 이는 코팅에 결점을 유발한다.

<3> 이들 현재 사용되는 유동학적 보조물의 일반적 문제는 맑고 투명한 코팅에 흐림과 연무를 초래한다는 것이다. 게다가, 프로세싱 동안 먼지를 발생시키는 건조 미분 산물을 취급하는 것이 바람직하지 못하다.

<4> 유동성 조절을 위한 다른 용액들이 유럽특허출원 제EP-A-0 198 519호에 개시되어 있다. 그에 따르면, 이소시아네이트가 막-형성 수지 용액의 존재시에 아민과 반응하여 매우 미세하게 분산된 형태로 바늘 모양 결정을 형성하는 요소를 생성한다. 이와 같이 변형된 막-형성 결합제는 "함몰 조절제(*sag control agent*)"라고 불리는 유동성-조절 결합제 및 침하 방지 결합제로서 시판된다. 이들 산물의 문제점은 이들이 제조되는 결합제와 항상 결합하고, 가공된 코팅 조성물의 뒤따르는 보편적인 수정의 가능성이 없다는 것이다.

<5> 유럽특허 제EP-B-0 006 252호에는 상기의 문제점 중 몇몇을 제거하는 요변성제의 제조방법이 개시되어 있고, 이소시아네이트 애덕트가 리튬 염의 존재시 비 양성자성 용매에서 폴리아민과 반응하여 제조되는 요소 우레탄이 개시되어 있다. 그러나, 이와 같이 제조된 산물은 두 가지 심각한 문제점을 가지고 있다. 우선, 이들 요변성제는 그 제조 방법으로 인해 불확정 구조를 갖는다는 특징이 있다. 비록 모노이소시아네이트 애덕트가 개시되어 있지만, 실시예로부터 명백하게 나타난 바와 같이, 사실상 실제 산물은 모노애덕트들이 아니고, 다른 애덕트들의 혼합물이다. 개시된 방법에 의하면, 먼저 디이소시아네이트의 1 몰을 모노알코올의 1 몰과 반응시킨다. 이 방법에 의하여 비록 원하는 NCO-기능적 모노애덕트가 부분적으로 생성되기는 하지만, 비-NCO-기능적 디애덕트 역시 생성되고, 리튬 클로라이드의 존재하에서 폴리아민과의 후속 반응으로 요소 우레탄의 통제되지 않은 사슬 신장 및 중합 요소가 생성된다. 이들 산물은 침전 현상을 보여주기 쉽고, 용액에서 유지시키기가 매우 어렵다. 이 방법에 의하여 제조된 요변성제의 또 다른 문제점은 항상 동일한 구조를 갖는 모노이소시아네이트 애덕트만이 디아민과 반응한다는 사실에서 알 수 있다. 이것은 우선, 겔 구조 또는 몇몇 흐림에서 명백히 보이는 사용 코팅계에서의 제한된 융화성을 초래하고, 그 다음으로 보다 낮은 유동학적 유효성을 초래한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

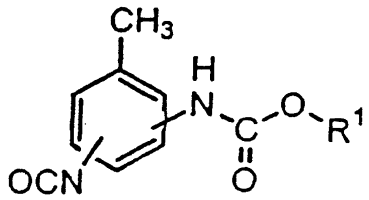
<6> 그러므로 본 발명의 목적은 한편으로는 명확한 구조를 가지며 이와 같이 제조된 용액의 수 개월 이상의 상대적으로 높은 저장 안정성을 갖게하고, 다른 한편으로는 결합제에서의 상대적으로 광범위한 융화성으로 특성화되어 산물의 확실한 이용을 가능하게 하는 요변성제를 찾아내는 것이다. 이것은 특히, 예컨대 수용성 코팅 물질(waterborne coating materials) 또는 고강도 고체계(high-solids system)과 같은, 상대적으로 극성 계통인 새로운 코팅계과 관련있다.

<7> 놀랍게도 이 목적은 우선, 알코올 성분을 달리하는 적어도 2가지의 구조적으로 다른 모노이소시아네이트 애덕트를 디아민과 반응시켜 요소 애덕트를 생성함을 특징으로 하는 방법에 의해 달성 가능하다.

발명의 구성 및 작용

<8> 본 발명은 화학식 R-OH을 갖는 적어도 2가지의 구조적으로 다른 모노하이드록시 화합물(여기서 R은 4-22 탄소 원자를 갖는 n-알킬 라디칼 또는 이소-알킬 라디칼, 3-18 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼, 시클로알킬 라디칼, 아랄킬 라디칼 또는 화학식 $C_mH_{2m+1}(O\text{-}C_nH_{2n})_x$, $C_mH_{2m+1}(OC(O)\text{-}C_vH_{2v})_x$, 또는 $Z\text{-}C_6H_4(O\text{-}C_nH_{2n})_x$(m은 1-22, n은 2-4, x는 1-15, v는 4 또는 5 및 Z는 1-12 탄소 원자를 갖는 알킬렌)인 라디칼)을 1.5 - 5 배 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시켜 화학식 (1) 및 화학식 (3)의 모노이소시아네이트 애덕트(R^1 및 R^2는 R을 위한 조건을 만족시킨다)를 생성시키고,

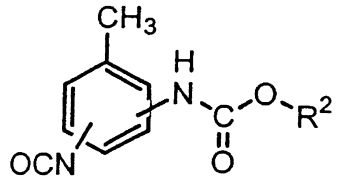
화학식 1



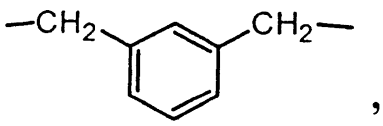
<9>

화학식 3

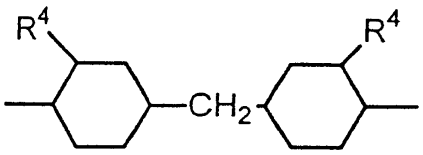
[화학식 3]



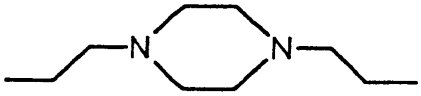
<10> 톨루엔 디이소시아네이트의 미반응 부분을 반응 혼합물로부터 제거시키고, 이와 같이 생성된 모노이소시아네이트 애덕트를 리튬 염의 존재하에서 비 양성자성 용매에서 화학식 $H_2N-R^3-NH_2$인 디아민(여기서, R^3는 $-C_iH_{2i}-(i=2-12)$, $-(C_pH_{2p}-O-C_pH_{2p})_q-(p=2-4,\ q=1-10)$,



,



,

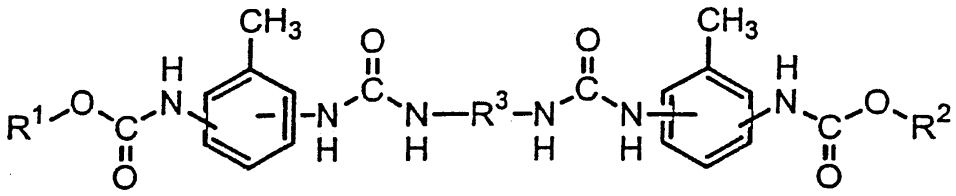


<11>

<12> 또는 이들의 혼합물)과 반응시켜

화학식 (2)를 갖는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

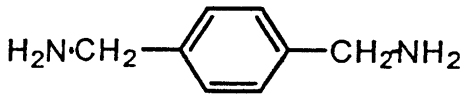
화학식 2



<13>

<14> 여기서 R^1 및 R^2는 R을 위한 조건을 만족시킨다.

<15> 본 발명의 방법에 있어서, 상기 디아민은 다음의 화학식을 갖는 파라-크실릴렌디아민에 의하여 전체적으로 또는 부분적으로 치환될 수 있다.



<16>

<17> 본 발명의 방법에 의하여, 요소 우레탄을 포함하고, 요변성제로서 활성을 갖는 용액을 다음의 두 가지의 다른 경로에 의하여 원칙적으로 얻을 수 있다:

<18> a) 한편으로, 우선 적어도 2가지의 구조적으로 다른 알코올 R-OH을 혼합한 후, 이 혼합물을 1.5-5 배 과량의 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시키는 것이 가능하다. 그 후에, 종래 기술에 따라, 톨루엔 디이소시아네이트의 미반응 부분을 적당한 조건 하에서 반응 혼합물로부터 제거시킨 후, 구조적으로 다른 모노이소시아네이트 애덕트의 생성된 혼합물을 리튬 염의 존재하에서 비 양성자성 용매에서 디아민과 반응시켜 화학식(2)의 요소 우레탄을 생성시킨다.

<19> b) 다른 한편으로, 우선 1.5-5 배 과량의 톨루엔 디이소시아네이트로 적어도 두 가지의 구조적으로 다른 알코올 R-OH을 서로 분리하여 따로따로 반응시키는 것이 가능하다. 종래기술에 따라, 톨루엔 디이소시아네이트의 미반응 부분을 적당한 조건 하에서 각각의 반응 혼합물로부터 제거시키고, 구조적으로 다른 생성된 모노이소시아네이트 애덕트를 서로 혼합시킨다. 그리고 나서 구조적으로 다른 모노이소시아네이트 애덕트의 생성된 혼합물을 리튬 염 하에서 비 양성자성 용매에서 디아민과 반응시켜 화학식 (2)를 갖는 요소 우레탄을 생성사킨다.

<20> 구조적으로 다른 모노이소시아네이트 애덕트의 혼합물에서의 각 모노이소시아네이트 애덕트의 몰분율은 20 ~ 80% 이고, 바람직하게는 35 ~ 65% 이고, 더욱 바람직하게는 45 ~ 55% 이며, 모노이소시아네이트 애덕트의 몰분율의 총합은 100% 이다. 톨루엔 디이소시아네이트의 몰 과량은 바람직하게는 1.5 ~ 5.0 몰이고, 더욱 바람직하게는 2.0 ~ 4.0 몰이다.

<21> 이와 같이 제조된 요소 우레탄 용액의 고체 함량은 5 ~ 80%이고, 바람직하게는 20 ~ 60% 이고, 더욱 바람직하게는 25 ~ 50% 이다. 모노이소시아네이트 애덕트 혼합물과 디아민의 반응은 예컨대 디메틸 술폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-부틸피롤리돈 또는 유사한 알킬피롤리돈, 또는 이들의 혼합물과 같은 극성 비 양성자성 용매에서 일어난다.

<22> 리튬 화합물의 분율은 사용된 디아민의 아민 당량에 기초한 리튬에 대하여 0.2 ~ 2 몰이고, 바람직하게는 0.5 ~ 1.5 몰이고, 더욱 바람직하게는 0.75 ~ 1.25 이다.

<23> 염화 이온이 코팅계에서 부작용을 나타내고 요변성 코팅계가 적용된 금속 물질의 부식을 증진시킬 수 있기 때문에, LiCl 보다는 $LiNO_3$를 사용하는 것이 특히 유리하다.

<24> 모노이소시아네이트 애덕트를 제조하는데 사용되는 알코올 R-OH는 바람직하게는, 예컨대 n-부탄올, 2-에틸헥산올, 이소트리데실 알코올, 사슬 길이가 C_{10} ~ C_{20}인 구에르베트 알코올, 올레일 알코올, 리놀레일 알코올, 라우릴 알코올, 스테아릴 알코올과 같은 포화 또는 불포화된 선상 또는 분지상 일차 알코올을 포함하지만, 예컨대 시클로헥산올 또는 그의 알킬-치환 유도체와 같은 고리지방족 알코올 및 이에 더하여, 벤질알코올과 같은 방향족으로 치환된 알칸올 또한 적합하다.

<25> 상기 알코올의 알콕시레이션된 유도체는 극성을 조절하기에 특히 적절하고, 이 경우에 예컨대 메탄올 또는 알릴 알코올과 같은 저급 알코올을 알콕시레이션의 시발 성분으로 사용할 수 있다. 이와 같이 제조된 산물은 바람직

하게는 사슬에 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 유니트를 포함하고 이들 유니트를 교대로 또는 블럭으로 포함할 수 있다. 알콕시레이션 시키기 위하여 예컨대 페놀 또는 알킬페놀과 같은 방향족 알콜을 시발 성분으로 사용하는 것도 가능하다.

<26> 본 발명의 요소 우레탄의 새로운 결합계에 대한 융화성을 조절하기 위하여, 예컨대 상기 알코올 또는 알코올 알콕시레이트를 ε-카프로락톤과 같은 락톤의 반응물에 첨가 반응시키거나, 하이드록시-기능 (메트)아크릴레이트를 사용하여, 에스테르 그룹 또는 폴리에스테르 그룹을 알콜성분에 함입시키는 것 또한 가능하다.

<27> 모노이소시아네이트 애덕트를 생성하는데 사용되는 디이소시아네이트는 잘 알려지고 통상적인 이성체 분포에 톨루엔 디이소시아네이트를 실질적으로 포함한다 - 과분율의 디이소시아네이트의 증류 동안, 이성체의 비율의 변화가 발생하고, 따라서 통상 시중에서 입수 가능한 것보다 높은 비율의 2,6-톨루엔 디이소시아네이트가 또한 생성된다. 이들 증류액을 또 다른 모노애덕트를 제조하는데 다시 사용할 수 있다. 톨루엔 디이소시아네이트 이성체는 50 ~ 100% 분율의 2,4-이성체를 갖는 것이 바람직하다.

<28> 화학식 $H_2N-R^3-NH_2$를 갖는 디아민은, 예컨대 1,3-프로판디아민, 헥사메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 디아미노도데칸 또는 네오펜탄디아민과 같은, 직쇄 또는 분지상인 사슬 길이 C_2 ~ C_{12}의 선상 디아민을 실질적으로 포함한다. 또한 예컨대 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 또는 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄과 같은 고리형 디아민도 적절하다. 예컨대 메타-크실릴렌디아민 또는 파라-크실릴렌디아민과 같은 방향족-지방족 디아민이 더욱 바람직하다. 또한, 이러한 방법으로 용액 내 요소 우레탄의 결정화 경향이 감소되기 때문에, 요소를 생성하기 위하여 혼합물로서 디아민을 사용할 수 있다.

<29> 본 발명의 방법에 의하여 제조된 요소 우레탄은 유리 이소시아네이트도 유리 아미노 그룹도 포함하지 않는다. 따라서, 그들은 생리적으로 용인 가능하다. 게다가, 결합제 또는 첨가제와의 해로운 부반응도 없다. 이러한 방법으로 제조된 요소 우레탄 용액의 저장 안정성은 매우 높고 일반적인 저장 온도에서 용이하게 6 개월 또는 그 이상 저장가능하다. 게다가, 이 요소 우레탄 용액은 결합제에서 광범위한 융화성을 가짐으로써 확실한 요변성제의 사용을 가능하게 한다.

<30> 게다가, 본 발명은 부가적으로 코팅 조성물을 요변성으로 만들기 위하여 본 발명의 방법에 의해 제조된 요소 우레탄 용액의 용도를 제공한다. 상기 코팅 조성물은 바람직하게는 수용성, 용매-용해성 및 무용매의 코팅 물질, PVC 플라스티졸, 에폭시-기재 코팅제, 및 불포화 폴리에스테르 수지 기재의 이들 성분들을 포함한다.

<31> 본 발명의 방법의 주된 특징은 다음의 실시예에 의하여 설명한다.

<32> < 실시예 >

<33> EP-B-0 006 252에 따른 비교예 (비교 발명)

<34> 톨루엔 디이소시아네이트 (65% 2,4-이성체, 이하 T65 라고 칭함) 1 mol (174g)를 반응 용기에 넣고, 교반하면서, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (평균 분자량 : 350 g/mol) 1 mol을 한방울씩 천천히 가하고, 공지된 방법에 따라 반응을 완결시킨다. 반응 동안, 온도를 40℃ 이하로 유지한다. 이와 같이 제조된 이소시아네이트 애덕트는 여전히 6.3%의 유리 TDI를 함유하고; 총 NCO 함량은 8.05% 이다. 상기 반응 혼합물을 크실릴렌디아민 0.5 mol(68g)과 N-메틸피롤리돈(NMP) 내 아민 당량에 기초한 LiCl 0.75 mol의 용액에 첨가한다. SC는 50% 이다. 이 반응은 발열반응이다. 최초 투명한 산물은 2 개월 동안 저장된 후에는 겔을 형성하기 쉽다.

<35> 모노애덕트의 제조 (본 발명)

<36> **실시예 1-7:**

<37> 실시예 1:

<38> n-부탄올 0.5 mol(37g)을 30℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트 (80% 2,4-이성체, 이하 T80 라고 칭함) 1.25 mol(217.5g)에 첨가한다. 온도를 45℃ 이하로 유지시킨다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 33.0% 가 될 때까지 2 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 16.9% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<39> 실시예 2:

<40> 부틸 트리글리콜 0.25 mol(53g)을 실온에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트(T65) 0.625 mol(108.75g)에 첨가한다. 온도를 45℃ 이하로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 25.8%가 될 때까지 2.5 시간

동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 10.9% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<41> 실시예 3:

<42> 이소-트리데칸올 0.25 mol(50g)을 40℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트(T65) 0.75 mol(130.5 g)에 첨가한다. 온도를 60℃ 이하로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 29.1%가 될 때까지 2 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 11.3% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<43> 실시예 4:

<44> 부탄올 0.25 mol(18g)을 160℃ 에서 6 시간 동안 카프로락톤 0.5 mol(57g)과 DBTL 0.1%(0.075g)으로 반응시킨 후, 50℃ 까지 냉각시킨다. 이와 같이 제조된 하이드록시 에스테르(BuCP2)(하이드록실 넘버 186)을 40℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트 0.75 mol(130.5g)에 분량하여 첨가시킨다. 온도를 60℃ 이하로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 26.2%가 될 때까지 2 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 9.2% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<45> 실시예 5:

<46> 메톡시폴리에틸렌 글리콜 350 0.2 mol(70g)을 50℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트 (T80) 0.6 mol(104.4g)에 첨가한다. 온도를 50 ~ 55℃로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 24.1%가 될 때까지 3 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 8.0% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<47> 실시예 6:

<48> 메톡시폴리에틸렌 글리콜 500 0.2 mol(100g)을 50℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트 (T80) 0.6 mol(104.4g)에 첨가한다. 온도를 50 ~ 55℃로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 20.5%가 될 때까지 3 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 6.2% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

<49> 실시예 7:

<50> 메톡시폴리에틸렌 글리콜 500 0.2 mol(100g)과 메톡시폴리에틸렌 글리콜 350 0.2 mol(70g)의 혼합물을 50℃ 에서 2 시간에 걸쳐 톨루엔 디이소시아네이트 (T80) 0.8 mol(139.2g)에 첨가한다. 온도를 50 ~ 55℃로 유지한다. 마지막 첨가 후, 이론적 NCO 함량이 16.3%가 될 때까지 3 시간 동안 계속하여 교반한다. 과량의 이소시아네이트를 150 ~ 170℃ 에서 진공(0.1mbar) 증류에 의하여 제거시킨다. NCO 함량은 7.0% 이고, 유리 TDI 함량은 0.5% 미만이다.

표 1

<51> 모노애덕트

실시예	알코올	NCO 함량	당량	분자비 TDI:알코올
1	부탄올	16.9 %	248	2.5 : 1
2	부틸 트리글리콜	10.9 %	392	2.5 : 1
3	이소-트리데칸올	11.3 %	372	3 : 1
4	BuCP2	9.2 %	457	3 : 1
5	MPEG 350	8.0 %	525	3 : 1

6	MPEG 500	6.2 %	675	3 : 1
7	MPEG 350 / MPEG 500 1:1	7.0 %	600	2 : 1

표 2

<52> 표1 모노애덕트의 혼합물

혼합물	모노애덕트 혼합물	분자비
A	부틸 트리글리콜/이소-트리데실 (실시예 2 + 실시예 3)	1 : 1
B	부틸 트리글리콜/MPEG 500 (실시예 2 + 실시예 5)	1 : 1.75
C	부틸 트리글리콜/MPEG 350/MPEG 500 (실시예 2 + 실시예 5 + 실시예 6)	1 : 1 : 1
D	부틸 트리글리콜/BuCP2 (실시예 2 + 실시예 4)	2 : 1
E	부틸 트리글리콜/MPEG 500 (실시예 2 + 실시예 6)	1 : 2
F	MPEG 350/MPEG 500 (실시예 7)	1 : 1

<53> 요소 우레탄의 제조 (본 발명)

<54> **실시예 8-14:**

<55> 실시예 8:

<56> LiCl 15.9g 과 크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 403g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 A 320g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 50% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 겔을 형성하지 아니하고 비교적 장기간 안정하다.

<57> 실시예 9:

<58> LiCl 15.9g 과 크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 656g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 B 572g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 50% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 비교적 장기간동안 안정하다.

<59> 실시예 10:

<60> $LiNO_3$ 25.8g 과 크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 690g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 C 472g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 45% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 장기간동안 투명하다.

<61> 실시예 11:

<62> $LiNO_3$ 25.8g 과 크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 디메틸아세트아미드 760g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 D 413g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 40% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하고 비교적 장기간동안 안정하다.

<63> 실시예 12:

<64> LiCl 15.9g 과 헥사메틸렌디아민 84g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 830g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 E 580g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 45% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 비교적 장기간동안 안정하다.

<65> 실시예 13:

<66> LiCl 15.9g 과 헥사메틸렌디아민 84g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 630g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 A 320g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 40% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 겔을 형성하지 아니하고 비교적 장기간동안 안정하다.

<67> 실시예 14:

<68> LiCl 15.9g 과 크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 497g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 F 413g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 50% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 비교적 장기간동안 안정하다.

<69> 실시예 15:

<70> LiCl 11.1g 과 파라크실릴렌디아민 47.6g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 460g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 B 400.4g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 50% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 투명하며 비교적 장기간동안 안정하다.

<71> 실시예 16:

<72> $LiNO_3$ 15.5g 과 파라크실릴렌디아민 68g(0.5 mol)을 80℃ 에서 N-메틸피롤리돈 414g 에 용해시킨다. 그리고 나서, 혼합물 C 283.2g 을 1 시간에 걸쳐 첨가한다. 모두 첨가한 후, 30 분 동안 계속하여 교반시킨 후, 상기 용액을 상온까지 냉각시킨다. 생성된 요소 우레탄 용액은 45% 함량의 고체를 포함한다. 상기 산물은 장기간동안 투명하다.

<73> 적용예:

<74> 본 발명의 방법으로 제조된 요소 우레탄 용액의 융화성과 유동학적 유효성을 물 및 물/용매 혼합물에서 테스트하였다.

<75> 물 및 물/용매 혼합물에서의 융화성과 유동학적 유효성을 시험하기 위하여, 요소 우레탄을 전단 속력 1 m/sec으로 2 분 동안 교반시키면서 물 또는 물/용매 혼합물에 함입시켰다. 4 시간 후에 평가하였다.

<76> 유동학적 유효성의 계산 : 1 = 두꺼운 겔, 6 = 겔이 없음

<77> 융화성의 계산 : 1 = 투명한 용액, 6 = 요소 우레탄의 침전

표 3

<78> 적용 결과 I

첨가제	물/부틸 글리콜 95:5		물/메톡시프로판올 95:5	
	유동학적 유효성	융화성	유동학적 유효성	융화성

비교예	4	5	3-4	4-5
실시예 10	2-3	2-3	2	3
실시예 9	3	1-2	1	3-4
실시예 12	3	1-2	1	3

<79>

첨가제	물/메톡시프로판올 90:10		물/부틸 글리콜/메톡시프로판올 95:2.5:2.5	
	유동학적 유효성	융화성	유동학적 유효성	융화성
비교예	4	5	3	4
실시예 10	1	2-3	1-2	2
실시예 9	1-2	2-3	2	1-2
실시예 12	2	2-3	2	1-2

<80> 본 발명의 요소 우레탄의 침전 방지 효과를 시험하기 위하여, 색소 슬러리를 제조하고 3 주일간 저장한 후 침전 작용을 시험하였다.

<81> 색소 슬러리를 제조하기 위하여, 우선 물, 부틸 글리콜 및 Disperbyk 192의 혼합물을 제조한다. 그리고 나서 이 혼합물을 교반하면서 Merck에서 제공된 이리오딘 9303 로얄 골드 WR II 색소에 첨가한다. 그러므로, 본 발명의 요소 우레탄을 Dispermat를 사용하여, 전단 속력 2 m/s으로 2 분 동안 교반하면서 마찬가지로 함입시킨다. 침전 작용을 평가하기 위하여, 이들 슬러리를 유리관(높이 10cm, 1.5cm Ø)에 7.5 cm 높이까지 넣는다. 실온에서 3 주일간 저장한 후 시너레시스를 결정하였다.

표 4

<82> 적용 결과 II

	대조군	비교예	실시예 10	실시예 12
이리오딘 9303 로얄 골드 WR II	30.0	30.0	30.0	30.0
물	64.5	64.5	64.5	64.5
부틸 글리콜	4.0	4.0	4.0	4.0
Disperbyk 192	1.5	1.5	1.5	1.5
요소 우레탄		1.0	1.0	1.0

<83> (표4는 혼합물 각 성분의 상대적 분율을 나타낸다)

표 5

<84> 침전 방지 효과

	대조군	비교예	실시예 10	실시예 12
총높이	7.5 cm	7.5 cm	7.5 cm	7.5 cm
시너레시스	4.2 cm	1.7 cm	0.1 cm	0 cm

발명의 효과

<85> 본 발명은 명확한 구조를 가지고 수 개월 이상의 상대적으로 높은 저장 안정성을 가능하게 하고, 결합제에서 광범위한 융화성을 갖는 요변성제로서 효과적이고, 요소 우레탄을 포함하는 용액의 제조방법을 제공한다.