(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01F 17/00

(45) 공고일자 2001년11월30일
(11) 등록번호 10-0301153
(24) 등록일자 2001년06월22일

(21) 출원번호	10-1995-0704108	(65) 공개번호	특1996-0700803
(22) 출원일자	1995년09월25일	(43) 공개일자	1996년02월24일
번역문제출일자	1995년09월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1994/00379	(87) 국제공개번호	WO 1994/21368
(86) 국제출원일자	1994년02월25일	(87) 국제공개일자	1994년09월29일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 9306222.2 1993년03월25일 영국(GB)

(73) 특허권자 신젠타 리미티드 돈 리사 로얄
영국 (우편번호 : 지유27 3제이이) 쑤레이 해슬미어 펀허스트
(72) 발명자 쎗포드,딘
영국,랭카셔오엘127큐젯,로치데일,노던,3웰뱅크뷰
스코필드,존,데이비드
영국,랭카셔비엘84에치비,그린마운트,482홀컴로드,올드오크하우스
(74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 성영환

(54) 분산제

명세서

[발명의 명칭]

분산제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 분산제 및 이러한 분산제를 함유하는 유기액체내 고체 분산물에 관한다.

폴리에스테르 사슬이 폴리에틸렌이민 사슬에 결합되어 중합성을 띤 분산제는 이미 업계에 공지되어 있다. 따라서, 우리의 GB-A-0158406호에서는 유리카복실산 그룹을 갖는 폴리에스테르, 바람직하게는 카복실산 및 하이드록시 그룹사이에 8-14개의 탄소원자들을 갖는 하이드록시카복실산 (예를 들면, 리시놀레산 및 12-하이드록시스테아르산)으로부터 유도된 폴리에스테르와 폴리에틸렌이민의 반응생성물인 분산제에 대하여 기술하고 있다. EP-A-0158406호 및 EP-A-0208041호에서는 알킬렌 그룹이 최대 C_8를 함유할 수 있는 폴리 (카보닐알킬렌옥시) 사슬, 바람직하게는 ε-카프로락톤에서 유도가능한 폴리 (6-하이드록시헥사노에이트) 사슬을 갖는 폴리에틸렌이민을 함유한 분산제에 대하여 기술하고 있다.

상기에서 언급한 공개 공보들은 탄화수소와 같이 저극성이거나 케톤 및 카복실산 에스테르와 같이 극성이 더 높은 유기 용매내에 예를들면 안료, 염료, 자성금속 산화물, 충전재등과 같은 여러 형태의 세분된 고체의 분산물 제조에 사용되는 분산제의 용법에 대하여 기술하고 있다. 상기한 분산제들은 케톤 및 에스테르와 같은 용매에 많은 안료를 분산시키는데는 꽤 효과적인 반면, 특히 통상의 주위 온도 이하의 온도에서 상기 용매내에서의, 특히 에스테르내에서의 용해도는 어느정도 한정된다. 상기 분산제들은 통상의 주위온도 이하의 온도에서는 에스테르 용매에서 석출되어 나오려는 경향이 있고 이러한 경향에 기인하여 안료는 페인트에서 결정핵을 형성하게 된다. 몇몇 안료의 분산제는 또한 전기한 분산제를 사용함으로써 바람직하지않은 점성 특성을 지니게 될 것이다.

이제 후기에서 정의되는 바와 같은 혹종의 분산제는 특히 통상의 주위온도 이하의 온도에서 광범위한 용매 (특별히, 케톤 및 에스테르 용매)에 향상된 용해 특성을 가짐을 발견하게 되었다. 더우기, 몇몇 형태의 용매내 유기 안료와 같은 고체의 분산물은 해당 선행 기술의 분산물에 비하여 점성이 더 낮으므로 안료를 더 많이 함유하는 분산물을 제조할 수 있게 해준다.

따라서, 본 발명은 각각이 6-하이드록시헥산산과, 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산, 12-하이드록시도데칸산, 5-하이드록시도데칸산, 5-하이드록시데칸산 및 4-하이드록시데칸산에서 선택한 하나이상의 다른 하이드록시카복실산에서 유도될 수 있는 복수개의 반복단위들을 함유하고, 6-하이드록시헥산산에서 유도가능한 단위와 다른 하이드록시카복실산 또는 산들에서 유도가능한 단위의 중량비가 90:10-10:90인 복수개의 폴리 (카보닐알킬렌옥시) 사슬을 갖는 폴리에틸렌이민 잔기 또는 이들의 산과의 염으로 구성되는 분산제를 제공한다.

바림직하게는, 6-하이드록시헥산산에서 유도가능한 단위와 다른 하이드록시카복실산 또는 산들에

서 유도가능한 단위의 중량비가 20:80-80:20, 특히 20:80-50:50이다.

본발명 분산제내에 존재하는 폴리에틸렌이민 (PEI)는 직쇄 또는 분지쇄이고 일반적으로 분자량이 500 이상, 바람직하게는 1000 이상, 특히 10000 이상이다. 평균 분자량은 바람직하게는 600000 미만이고 더 바람직하게는 200000 미만, 특히 50000 미만이다.

본발명 분산제내에 존재하는 폴리 (카보닐알킬렌옥시) 사슬 (PCAO 사슬)은 전기한 하이드록시카복실산 (또는 적당하다면 이에 해당하는 락톤)을 중합시킴으로써 유도될 수 있는 폴리에스테르 사슬이고, 이러한 사슬은 6-하이드록시헥산산 및 전기한 하나이상의 다른 하이드록시카복실산에서 유도될 수 있는 블럭 또는 랜덤배열의 복수개의 카보닐알킬렌옥시 (CAO) 반복단위를 함유한다. PCAO 사슬은 일반적으로 평균 2-100, 바람직하게는 3-40, 더 바람직하게는 4-15개의 상기 CAO 그룹들을 함유하며 임의 치환된 알킬 카보닐, 특히 C_{12} 이상을 함유하는 알킬 카보닐 그룹과 같이 옥시 말단에 쇄종결 말단 그룹을 가질 것이다.

PCAO 사슬은 PEI 잔기와 PCAO의 하이드록시카복실산 사이에 형성된 공유결합아미드 및/또는 이온염 결합으로 PEI에 결합될 것이다. 산은 나중에 PCAO 산으로 언급된다. 이러한 아미드 결합은 PCAO산의 말단 카복실레이트 그룹 및 PEI내 일차 또는 이차 아미노 그룹의 반응으로 형성되는 반면, 염 결합은 PCAO의 말단 카복실레이트 그룹과 PEI내 치환된 암모늄 그룹의 양전하를 띤 질소원자 사이에 형성된다.

PCAO 사슬과 PEI 잔기의 중량비는 일반적으로 2:1-30:1, 바람직하게는 3:1-20:1, 더 바람직하게는 8:1-20:1, 특히 10:1-15:1이다.

본발명 분산제는 PCAO 사슬에 결합되지않은 PEI 잔기내 질소원자들이 유리 아미노 그룹으로 또는 상기 질소원자가 유기 및/또는 무기산에서 유도가능한 짝이온과 결합된 치환된 암모늄 그룹으로 존재하는 염의 형태인 폴리아민이거나 또는 유리 아미노 그룹 및 치환된 암모늄 그룹을 함유한 중간물질 형태일 것이다.

본발명 분산제는 PCAO산 또는 산들 또는 이들의 전구체와 PEI를 반응시켜 제조할 수 있을 것이며, 이러한 반응물의 성분 및 비율은 6-하이드록시헥산산에서 유도가능한 단위와 다른 하이드록시카복실산 또는 산들에서 유도가능한 단위의 중량비가 90:10-10:90, 바람직하게는 20:80-80:20, 특히 20:80-50:50인 생성물을 얻을 수 있을 정도이다.

분산제 제조에 사용되는 PCAO산은 하이드록실 그룹이 없는 카복실산, 특히 아세트산, 카프르산, 라우르산, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산 및 메톡시아세트산과 같이 본원에서 기술된 반응조건하에서 불활성이고 알콕시와 같은 치환체를 임의로 가질 수 있는 최대 C_{20}을 함유하는 알칸 또는 알켄 카복실산인 카복실산과 임의로 결합하여 하나이상의 12-하이드록시스테아르산, 리시놀레산, 12-하이드록시도데칸산, 델타-도데카노락톤 (또는 5-하이드록시도데칸산), 델타-도데카노락톤 (또는 5-하이드록시데칸산) 및 감마-데카노락톤 (또는 4-하이드록시데칸산)과 카프로락톤 (또는 6-하이드록시헥산산)을 적당한 비율로 랜덤 또는 블럭 공중합화시켜 얻어진 코폴리에스테르이다. 폴리에스테르화는 에스테르화 촉매 (예를 들면 티타늄(IV) 부틸레이트, 지르코늄 나프테네이트, 징크 아세테이트 또는 톨루엔설폰산)의 존재하에 100-250℃, 바람직하게는 130-200℃의 온도에서 수행하는 것이 편리하다.

PEI와 반응하게될 PCAO산 전구체는 PCAO산의 제조와 관련하여 상기에서 언급한 하이드록시카복실산 및 락톤이다. 12-하이드록시스테아르산에 부분적으로 기초한 PCAO산 또는 분산제 제조시 12-하이드록시스테아르산외에 극미량의 스테아르산 및 팔미르산을 함유하는 시판용의 수소화된 캐스터 오일 지방산을 사용하는 것이 특히 편리하다. 극미량의 올레산을 함유하는 리시놀레산을 사용하는 것도 역시 편리하다.

PEI와 반응하는 PCAO의 산기는 바람직하게는 10이상, 더 바람직하게는 20이상, 특히 30㎎ KOH/g 이상이다. 산가는 바람직하게는 100 미만, 더 바람직하게는 80 미만, 특히 60㎎ KOH/g 미만이다.

PEI 및 PCAO 산 또는 이들의 전구체 사이의 반응은 25-250℃의 온도에서 최대 24시간동안 행해질 것이다. 온화한 조건 (저온 및/또는 짧은 반응시간) 하에서 PEI와 PCAO산 간에 염 결합이 형성되는 반면 좀더 심한 조건 (고온 및/또는 긴 반응시간) 하에서는 아미드 결합 또는 아미드결합과 염결합의 혼합이 형성된다.

염형태의 분산제는 산 또는 사분체화제 (quaternising agent)와 폴리아민 형태를 반응시켜 얻어질 것이다. 적당한 산 및 제제는 무기산, 강한 유기산 및 산성염으로 예를들면 아세트산, 황산, 염산, 알킬설폰산, 알킬 하이드로겐 설페이트 및 아릴설폰산, 특히 염료 및 안료의 산 형태이고, 사분체화제는 디메틸 설페이트, 디에틸 설페이트 및 에틸 할라이드와 같은 것이다.

우리는 임의로 라우르산 존재하에 6-하이드록시헥산산 및 리시놀레산과 폴리에틸렌이민 (분자량 20000)을 반응시키는 경우와 임의로 라우르산 또는 스테아르산 존재하에 6-하이드록시헥산산 및 12-하이드록시스테아르산과 폴리에틸렌이민 (분자량 20000)을 반응시키는 경우에 특히 유용한 분산제를 얻게 되었다.

본발명의 또다른 양상에 따르면, 본발명은 상기에서 정의한 분산제를 함유한 유기매질내 고체의 분산물을 제공한다.

본발명 분산물내에 존재하는 고체는 관련된 온도에서 유기매질에 실질적으로 불용성이고 세분된 형태로 안정할 것이 요구되는 혹종의 무기 또는 유기 고체 물질일 것이다.

적당한 고체의 보기로는 용매 잉크용 안료 ; 페인트 및 플라스틱 재료용 안료, 충량제 및 충전재 ; 염료, 특히 분산염료 ; 용매 염료욕, 잉크 및 다른 용매 응용 시스템용 직물 보조물 및 광학 증백제 ; 오일을 주로하는 전화-에멀젼 드릴링 머드용 고체 ; 드라이 클리닝 유체내 먼지 및 고체 입자 ; 미립자 세라믹 재료 자기 기록 매체용 자기물질 및 유기 매질내 분산물로서 살포되는 살생제, 농약 및 약품이 있다.

바람직한 고체는 예를 들면 “Pigment”라는 표제로 Color Index (1971) 제3판 및 연속적인 개정

판 및 증보판에 기술된 인지된 류의 안료라면 어떠한 안료라도 무방하다. 무기 안료의 예로는 티타늄 디옥사이드, 징크 옥사이드, 프러시안블루, 카드뮴 설파이드, 아이언 옥사이드, 버밀리온, 울트라마린 및 크로메이트, 몰리브데이트 및 납, 징크, 바륨, 칼슘 및 혼합물의 혼합된 크로메이트 및 설페이트 및 변형품을 포함하는 크롬안료로서 프림로즈, 레몬, 미들, 오렌지, 스칼렛 및 레드 크롬라는 이름으로 시판되는 녹색을 띤 황색에서 적색에 이르기까지의 안료가 있다. 유기 안료의 예로는 아조, 디스아조, 축합된 아조, 티오인디고, 인단트론, 이소인단트론, 안탄트론, 안트라퀴논, 이소디벤즈안트론, 트리펜디옥사진, 퀴나크리돈 및 프탈로시아닌 계열, 특히 코퍼 프탈로시아닌 및 이의 핵 할로겐화한 유도체, 및 또한 산성, 염기성 및 매염 염료의 레이크가 있다. 카본 블랙은 엄격하게는 무기 안료이지만 분산 특성상 유기 안료에 더 가깝다. 바람직한 유기 안료는 프탈로시아닌, 특히 코퍼 프탈로시아닌, 모노아조, 디스아조, 인단트론, 안트란트론, 퀴나크리돈 및 카본블랙이 있다.

기타 바람직한 고체로는 ; 탤크, 카올린, 실리카, 중정석 및 쵸크와 같은 충전재 및 증량제 ; 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 실리콘 니트라이드, 보론 니트라이드, 실리콘 카바이드, 보론 카바이드, 혼합된 실리콘-알루미늄 니트라이드 및 금속 티타네이트와 같은 미립자 세라믹 재료 ; 전이금속(특히 아이언 및 크롬)의 자기를 띤 옥사이드, 예를들면 감마-Fe_2O_3, Fe_3O_4, 및 코발트-도프된 아이언 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 페라이트, 특히 바륨 페라이트와 같은 자기 물질 ; 및 특히 금속 아이언, 니켈, 코발트 및 이들의 합금과 같은 금속 입자 ; 및 살균제인 플루트리아펜, 카벤다짐, 클로로탈로닐 및 만코젭과 같은 농약이 있다.

본 발명 분산제내에 존재하는 유기 매질은 바람직하게는 극성 유기 매질 또는 실질적으로 비극성 방향족 탄화수소 또는 할로겐화한 탄화수소이다. 유기 매질과 관련하여 "극성"이라는 용어는 Journal of Paint Technology, Vol 38 (1966) p269에서 Crowley 등이 "A Three Dimensional Approach to Solubility"라는 논제로 기술한 바와 같이 유기 액체 또는 수지가 중간 정도의 강한 결합을 형성시킬 수 있는 능력을 의미한다. 이러한 유기 매질은 일반적으로 상기 논문에서 정의한 바와 같이 5 이상의 수소결합 숫자를 갖는다.

적당한 극성 유기 액체의 보기로는 아민, 에테르, 특히 저급 알킬 에테르, 유기 산, 에스테르, 케톤, 글리콜, 알콜 및 아미드가 있다. 이러한 중간적인 강한 수소결합 액체에 대한 많은 구체적인 보기는 Ibert Mellan의 "Compatibility and Solubility" (Noyes Development Corporation 출판)라는 표제의 책 p39-40의 표 2.14에 주어져 있으며 이들 액체는 모두 본원에서 사용하는 극성 유기 액체의 영역에 속한다.

바람직한 극성 유기 액체는 디알킬 케톤, 특히 최대 총 C_6을 함유하는 액체를 포함하여 알칸 카복실산 및 알카놀의 알킬 에스테르이다. 바람직하고 특히 바람직한 액체의 예로는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디-이소프로필케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디-이소부틸 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 n-아밀 케톤 및 싸이클로헥사논과 같은 디알킬 및 싸이클로알킬 케톤 ; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 포르메이트, 메틸 프로피오네이트 및 에틸 부티레이트, 글리콜 및 글리콜 에스테르와 같은 알킬 에스테르 ; 에틸렌 글리콜, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시프로필 프로판올, 3-에톡시프로필프로판올, 2-부톡시에틸 아세테이트, 3-메톡시프로필 아세테이트, 3-에톡시프로필 아세테이트 및 2-에톡시에틸 아세테이트와 같은 에테르 ; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올과 같은 알칸올 ; 및 디에틸 에테르 및 테트라하이드로퓨란과 같은 디알킬 및 환식 에스테르가 있다.

단독 또는 전기한 극성 용매와 혼합하여 사용되는 경우 실질적으로 비극성인 유기 액체는 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소, 및 트리클로로-에틸렌, 퍼클로로에틸렌 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화한 지방족 및 방향족 탄화수소가 있다.

본 발명 분산물 제조 매질로서 적당한 극성 수지의 보기로는 잉크, 페인트, 및 페인트 및 잉크와 같은 여러 용도에 사용되는 칩 제조용으로 적당한 필름 형성 수지이다. 이러한 수지의 보기로는 Versamid (상표명), Wolfamid (상표명), 및 에틸 셀룰로즈 및 에틸 하이드록시에틸 셀룰로즈와 같은 셀룰로즈 에테르가 있다. 페인트 수지의 보기로는 단쇄 오일 알키드/멜라민-포름알데하이드, 폴리에스테르/멜라민-포름알데하이드, 열경화 아크릴/멜라민-포름알데하이드, 장쇄 오일 알키드 및 아크릴 및 우레아/알데하이드와 같은 다매질 수지가 있다.

바란다면, 분산물은 예를 들면 수지 (이미 유기 매질을 구성하는 것이 아닌), 결합제, 유동제 (GB-A-1508576호 및 GB-A-2108143호에서 기술하는 바와 같은), 결정형성 방지제, 가소제, 균염제 및 방부제와 같은 다른 성분들도 함유할 것이다.

분산물은 일반적으로 고체의 5-95중량%를 함유하며, 정확한 양은 고체의 성질에 따라 달라지고 양은 고체의 성질 및 고체와 유기 매질의 상대 밀도에 따라 달라진다. 예를 들면 고체가 유기 안료와 같은 유기 물질인 경우 바람직하게는 분산물의 총 중량에 기준하여 고체의 15-60중량%를 함유하는 반면, 고체가 무기 안료, 충전재 또는 증량제와 같은 무기 물질인 경우 바람직하게는 고체의 40-90중량%를 함유한다.

분산물은 분산물을 제조하는 공지된 혹종의 종래 방법으로 제조할 수 있을 것이다. 따라서, 고체, 유기 매질 및 분산제는 어떤 순서로든 혼합시킬 수 있으며, 이렇게 얻어진 혼합물은 분산물이 형성될 때까지 예를 들면 볼 밀링, 비드 밀링, 그래벌 (gravel) 밀링 또는 플라스틱 밀링시켜 기계적으로 처리하여 적당한 크기의 고체 입자로 만든다. 이와는 다르게, 단독으로 또는 유기 매질 또는 분산제와 혼합하여 고체의 입도를 줄이기 위하여 처리하고, 다른 성분 또는 성분들을 가한다음 이 혼합물을 교반시키면 분산제가 제조된다.

본 발명 분산제를 함유하는 분산물은 페인트, 특히 고체 고함량 페인트, 잉크, 특히 플렉소 인쇄용 잉크, 그라비어 인쇄용 잉크, 및 스크린 잉크, 및 비 수성 세리믹 처리용, 특히 테이프-코팅, 닥터-블레이드, 압출 및 사출성형 형 처리용으로 특히 적당하다.

다음의 비한정적인 실시예는 본 발명을 예시하고 있으며 다른 지시가 없는 한 실시예의 부와 퍼센트는 전부 중량기준이다.

[실시예 1]

카프로락톤 (50g, 44몰)을 라우르산 (17.55g)과 교반시킨 다음 이 용액에 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.28g, 0.0008몰)를 가하였다. 이 혼합물을 질소 대기하에 170℃에서 6시간동안 교반시켰다. 이 혼합물에 리시놀레산 (130.75g, 0.44몰)을 가한다음 170℃에서 16시간동안 더 교반시켰더니 혼합물의 산가가 58.2㎎ KOH/g이 되었다. 폴리에틸렌이민 (분자량 20000) (15.28g)을 혼합물에 가하고 질소 대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰더니 분산제 1이 갈색 액체 (202.4g)로 얻어졌다.

[실시예 2]

티타늄 (IV) 부틸레이트 촉매 존재하에 라우르산 (17.58g, 0.88몰) 및 카프로락톤 (50.0g, 0.44몰)을 질소대기하에 170℃에서 6시간동안 교반시켰다. 이 혼합물에 리시놀레산 (78.45g, 0.26몰) 및 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.14g)를 가하고 질소 대기하에 170℃에서 16시간동안 교반시켰더니 산가 51.1㎎ KOH/g인 갈색 액체가 얻어졌다. 분자량 20000의 폴리에틸렌이민 (11.25g)을 상기 액체에 가하고 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분산제 2인 생성물을 갈색 액체로서 분리시켰다.

[실시예 3]

리시놀레산 대산 12-하이드록시스테아르산 (78.98g, 0.24몰)을 사용하여 실시예 2에서 기술한 절차를 반복하였다. 분산제 3인 생성물을 갈색 액체로서 분리시켰다.

[실시예 4]

티타늄 (IV) 부틸레이트 촉매 존재하에 스테아르산 (33.8g), 12-하이드록시스테아르산 (67.5g) 및 카프로락톤 (43.90g)을 질소대기하에 170℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분자량 20000의 폴리에틸렌아민 (11.10g)을 상기 혼합물에 가한 다음 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰더니 분산제 4가 갈색 고무가 얻어졌다.

[실시예 5]

스테아르산 (26.5g), 12-하이드록시스테아르산 (52.9g), 카프로락톤 (82.0g, 0.72몰) 및 분자량 20000의 폴리에틸렌이민 (12.50g)으로 그 양을 달리하여 실시예 4의 절차를 반복하였다. 분산제 5인 생성물이 갈색 고무질 고체로 얻어졌다.

[실시예 6-11]

다음과 같은 양 (g 단위)의 반응물을 사용하여 실시예 3에서 기술한 절차를 반복하였다.

실시예	라우르 산	카프로락톤	12 - 하이드록시스테아르산	분자량 20000 의 폴리에틸렌아민
6	17.58	20.22	105.48	11.02
7	17.58	80.00	52.74	11.56
8	17.58	50.00	131.85	15.35
9	17.58	50.00	263.70	25.49
10	17.58	50.00	78.98	29.31
11	17.58	50.00	78.98	5.86

실시예 6-11의 생성물은 각각 분산제 6-11로 불리워진다.

[실시예 12]

질소대기하에 카프로락톤 (60g, 0.526몰), 리시놀레산 (156.90g, 0.526몰) 및 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.43g, 0.001몰)를 170℃에서 6시간동안 교반시켜 반응혼합물의 산가가 50.5㎎ KOH/g이 되도록 하였다. 폴리에틸렌이민 (분자량 20000) (16.68g)을 상기 반응 혼합물에 가하고 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰더니 분산제 12가 갈색액체 (210.0g)로서 얻어졌다.

[실시예 13]

질소대기하에 120℃에서 분산제 2 (40.0g)를 교반시키고 메탄설폰산 (1.7㎖)을 10분에 걸쳐 적가시켰다. 브로모크레졸 그린 지시약이 변색되지 않을때까지 상기 혼합물을 120℃에서 16시간동안 교반시키는데 이는 메탄 설폰산이 전부 반응했음을 나타내는 것이다. 분산제 13인 생성물이 갈색 액체 (35.0g)로서 얻어졌다.

[실시예 14]

분산제 2 대신 분산제 1 (40.0g)을 사용하고 메탄설폰산의 양을 1.9㎖까지 늘여 사용하여 실시예 13의 실험 절차를 반복하였다. 분산제 14인 생성물이 갈색 액체 (38.1g)로서 얻어졌다.

[실시예 15]

전기한 실시예들에서 제조한 분산제들을 다양한 유기용매내 여러 안료의 분산물에서 평가하였다. 분산물은 다음과 같이 제조하였다 : 분산제 (0.45g)를 8그램의 가지셋달린 유리병으로 측량하고 용매 (6.05g)를 가하였다. 제제가 재빨리 용해되지 않는 경우 (1시간 경과후에도) 용액을 50℃까지 가온 (스팀 상자) 시켜 제제를 완전히 용해시켰다. 대략 17g의 3㎜ 유리비드를 상기 유리병에 가하고 유리병 뚜껑에는 플라스틱 시트의 원판 (뚜껑안의 판지가 분쇄되지 않도록)을 씌웠다. 안료 (3.5g)를 상기 유리병에 가한 다음 테이프로 봉하였다. 유리병을 수평 진탕기상에서 16시간동안 진탕시켰다.

제제의 성능은 밀베이스 유동성과 정치시 유동성에 나타나는 혹종의 변화를 검사함으로써 평가하였다. 다음의 분류는 분산물에 있어서 발견되는 밀베이스 유동성을 의미한다.

A - 매우 유동적임.

B - 유동적이나, 10분후 겔이됨.

C - 유동적이나, 60초후 겔이됨.

D - 약간 유동적이나 손으로 진탕시키면 즉시 겔이됨.

E - 걸쭉하고 부동성의 겔임.

하기 표 1은 Novoperm Red F3RK70의 분산물로써 얻어진 결과를 보여준다. 표 1에 나타낸 대조용 분산제는 EP-A-0158406호 및 EP-A-0208041호에 기술된 형태의 생성물로서, 0.1중량%의 티타늄 (IV) 부틸레이트 존재하에 1몰의 라우르산 및 12몰의 카프로락톤을 170℃에서 6시간동안 가열시킨 다음 여기서 얻어진 중합체 (13중량부)를 120℃에서 6시간동안 폴리에틸렌이민 (분자량 20000) 1중량부와 반응시켜 얻었다.

[표 1]

	분 산 제														
메틸 에틸 케톤	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	대조용
	C	B	B	B	B	D	D	D	D	B	E	A	C	C	E
크실렌	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B
n- 부틸 아세테이트	B	A	A	A	A	B	B	A	B	A	B	A	B	B	B
3-메톡시프로필 아세테이트	B	B	A	B	B	D	B	D	D	B	C	B	B	B	C

[실시예 16]

라우르산 (14.71g : 73mmol), 카프로락톤 (26.82g, 235mmol) 및 -데카노락톤 (40g, 235mmol)을 170℃에서 교반시킨 다음 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.2g, 10.6mmol)를 가하고 이 혼합물 전체를 질소 대기하에 170℃에서 8시간동안 교반시켰다. 폴리에틸렌이민 (분자량 20000, 6.29g)을 상기 혼합물에 가하고 질소 대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰더니 분산제 16이 갈색액체 (82.3g)로서 얻어졌다.

[실시예 17]

τ-데카노락톤 대신 동량의 δ-데카노락톤 (40g, 235mmol)을 사용하여 실시예 16에서 기술한 절차를 반복하였다. 분산제 17은 갈색 시럽 (80.4g)으로서 얻어졌다.

[실시예 18]

τ-데카노락톤 대신 동량의 δ-데카노락톤 (40g, 235mmol)을 사용하고 폴리에틸렌이민 (6.79g)의 양을 달리하여 실시예 16에서 기술한 절차를 반복하였다. 분산제 18은 갈색의 점성을 띤 시럽 (86.9g)으로 얻어졌다.

[실시예 19]

질소대기하에 170℃에서 2시간에 걸쳐 교반시키면서 티타늄 (IV) 부틸레이트 촉매 존재하에 카프로락톤 (30g, 0.26몰)을 리시놀레산 (78.45g, 0.26몰)에 적가시켰다. 이 반응 혼합물을 질소 대기하에 170℃에서 4시간동안 더 교반시켜 혼합물의 산가가 50㎎ KOH/g (±2㎎)이 되도록 하였다.

폴리에틸렌이민 (PEI) (분자량 20000) (8.36g)을 120℃에서 상기 반응 혼합물에 가하고 이 혼합물 전체를 질소 대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰더니 분산제 19가 갈색액체 (100g)로 얻어졌다.

[실시예 20]

PEI의 양을 12.4g으로 달리한 것외엔 실시예 19에서 기술한 실험절차를 반복하였다.

중간 물질의 산가 = 52 ㎎ KOH/g

분산제 20이 갈색 액체 (120g)로서 얻어졌다.

[실시예 21]

반응 혼합물을 질소대기하에 170℃에서 6시간동안 가열시키는 것외엔 실시예 19의 실험절차를 반복하였더니 산가가 36㎎ KOH/g인 중간물질이 얻어졌다. 이 중간물질을 PEI와 함께 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다.

분산제 21이 갈색액체 (120g)로 얻어졌다.

[실시예 22]

실시예 15에서 기술한 바와같이 분산제 16-18, 20 및 21을 사용하여 Novoperm Red F3RK70의 분산물을 제조하였다.

[표 2]

용 매	분 산 제					
	16	17	18	20	21	대조용
메틸에틸케톤	B	D	D	A	B	E
크실렌	A	A	A	A	A	B
n-부틸아세테이트	B	B	C	A	A	B
3-메톡시프로필아세테이트	C	D	D	B	A	C

[표 2의 각주]

A-E는 실시예 15에서 기술한 바와같다.

[실시예 23]

[중간물질 I의 제조]

12-하이드록시스테아르산 (260g, 865mmol : Banner사 제품) 및 ε-카프로락톤 (130g, 1139mmol : Interox사 제품)을 170℃에서 함께 교반시켰다. 티타늄 (IV) 부틸레이트 (1.0g, 3mmol : Aldrich사 제품)를 가하고 이 반응물 덩어리를 170℃에서 7시간 더 교반시켜 산가가 약 50 ㎎ KOH/g이 되도록 하였다. 생성물은 실질적으로 12-하이드록시스테아르산과 카프로락톤의 2:1 축합물로 구성되고 갈색의 점성을 띤 액체 (380g)로서 얻어졌다.

[실시예 24]

실시예 23에서 기술한 중간물질 I 제조물 (52g)과 폴리에틸렌이민 6 (4.0g : 분자량 600 : Dow Chemical)을 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분산제 24가 담갈색 오일 (51g)로서 얻어졌다.

[실시예 15]

실시예 24에서 사용한 PEI 대신 폴리에틸렌아민 12 (4.0g ; 분자량 1200 ; Dow Chemical사 제품)을 사용하여 실시예 24를 반복하였다. 분산제 25가 담 오렌지색 액체 (52g)로서 얻어졌다.

[실시예 26]

PEI로서 폴리에틸렌이민 18 (4.0g ; 분자량 1800 ; Dow Chemical사 제품)을 사용하여 실시예 24를 다시 반복하였다. 분산제 26이 담오렌지색 액체 (51g)로서 얻어졌다.

[실시예 27]

티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.35g ; 1.03mmol ; Aldrich사 제품) 존재하에 메톡시아세트산 (5.0g ; 55.5mmol ; Fluka사 제품) 및 ε-카프로락톤 (50.67g ; 444mmol ; Interox사 제품)을 질소대기하에 180℃에서 6시간동안 교반시켰다.

티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.4gm ; 1.17mmol)와 함께 리시놀레산 (33.78g ; 113mmol, Fluka사 제품)을 상기 반응물 덩어리에 가하고 질소대기하에 180℃에서 5시간동안 더 교반시켜 산가가 약 50mg KOH/g이 되도록 하였다.

폴리에틸렌이민 12 (5g ; MW 1200 ; Nippon Shokhubai)를 120℃에서 가하고 반응물 덩어리를 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분산제 27이 갈색고체 (90.2g)로서 얻어졌다.

[실시예 28]

티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.35g) 존재하에 리놀레산 (20g ; 71.3mmol ; BDH사 제품) 및 ε-카프로락톤 (81.37g ; 713mmol ; Interox사 제품)을 질소 대기하에 180℃에서 6시간동안 교반시켰다.

리시놀레산 (34.87g ; 117mmol ; Fluka사 제품) 및 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.4g)를 상기 반응물 덩어리에 가하고 질소 대기하에 180℃에서 5시간동안 계속 교반시켜 산가가 50㎎ KOH/g이 되도록 하였

다.

반응물 덩어리를 120℃까지 냉각시키고 폴리에틸렌이민 12 (15.22g ; MW 1200 ; Dow Chemical사 제품)를 가하고 반응물 덩어리를 질소대기하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분산제 28이 오렌지색의 점성고무 (148.4g)로 얻어졌다.

[실시예 29]

티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.35g) 존재하에 리놀렌산 (10g ; 35.9mmol ; Eastman사 제품) 및 ε-카프로락톤 (40.98g ; 359mmol ; Interox사 제품)을 질소하에 180℃에서 교반시켰다.

리시놀레산 (27.32g ; 91.5mmol ; Fluka사 제품) 및 티타늄 (IV) 부틸레이트 (0.4g)를 가하고 질소하에 180℃에서 5시간동안 계속 교반시켜 산가가 50mg KOH/g이 되도록 하였다.

이 반응물 덩어리를 120℃까지 냉각시키고 폴리에틸렌이민 12 (8.7g ; 분자량 1200 ; Dow Chemical사 제품)를 가하고 질소하에 120℃에서 추가로 6시간동안 계속 교반시켰다. 분산제 29가 오렌지색의 점성 오일 (84.3g)로 얻어졌다.

[실시예 30]

폴리에틸렌이민 9 (20g ; BASF사 제품)의 50% 수용액을 감압하에 100℃까지 가열시켜 물을 제거시켰더니 청정한 점성을 띤 액체 (10.2g)가 얻어졌다. 중간물질 I (90g, 실시예 23에서 얻어진 것)을 가하고 이 반응물 덩어리를 질소하에 120℃에서 6시간동안 교반시켰다. 분산제 30이 오렌지색 점성을 띤 고무 (95g)로 얻어졌다.

[실시예 31]

120℃에서 분산제 28 (40gm, 실시예 28에서 얻어진것)을 교반시킨 다음 디메틸설페이트 (3.68gm, 29mmol ; Aldrich사 제품)를 적가하였다. 반응물의 분취량을 이소프로판올 용액내 브로모크레졸 그린으로 테스트하여 미반응 디메틸설페이트가 검출되지 않을때까지 상기 반응물 덩어리를 질소하에 120℃에서 4시간동안 교반시켰다. 분산제 31이 오렌지색의 점성을 띤 고무 (36.7g)로 얻어졌다.

[실시예 32]

디메틸설페이트 대신 p-톨루엔설폰산 (5.56g ; 29mmol ; Aldrich사 제품)을 사용하여 실시예 31을 반복하였다. 분산제 32는 점성을 띤 고무 (40.3g)로 얻어졌다.

[실시예 33]

실시예 15에서 기술한 분산제 23 내지 32로부터 Novoperm Red F3RK70의 분산물을 제조하였다. 그 결과들을 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

용 매	분 산 제									
	24	25	26	27	28	29	30	31	32	대조용
메틸에틸케톤	C	B	B	B	B	B	B	C	C	E
크실렌	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
n-부틸아세테이트	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
3-메톡시프로필아세테이트	B	A	A	A	A	A	A	A	A	C

[표 3의 각주]

A-E는 실시예 15에서 기술한 바와같음.

[실시예 34]

티타늄디옥사이드 안료 (6.5g, Tioxide TR 92)를 실시예 15에서 기술한 수평진탕기상의 3.4g의 용매내에 용해된 0.1g의 분산제와 함께 분쇄시켰다. 유리병을 손으로 흔들어봄으로써 상기에서 얻어진 분산물의 유동성을 측정하였다. 그 결과들을 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

용 매	분 산 제													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
MEK	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	B	B	B
X	B	B	A	A	B	A	A	B	B	B	A	C	B	B
BA	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	B
MPA	C	C	C	C	B	B	C	C	C	C	C	B	C	C

표 4 (계속)

용 매	분 산 제														
	16	17	18	20	21	24	25	26	27	28	29	30	31	32	대조용
MEK	B	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	C	B	B	D
X	C	B	C	C	B	B	B	B	C	B	C	B	C	C	C
BA	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B	E
MPA	C	B	B	C	C	B	B	B	B	B	B	C	B	C	D

[표 4의 각주]

A-E는 실시예 15에서 기술한 바와같음.

MEK = 메틸에틸케톤

X - 크실렌

BA = n-부틸아세테이트

MPA = 3-메톡시프로필아세테이트

[실시예 35]

8 dram의 유리병내 3-메톡시프로필 아세테이트 (10ml)에 2g의 분산제를 용해시킴으로써 하기 표 5에 나타낸 분산제의 용해도 안정성을 측정하였다. 상기 용액을 4℃ 냉장고에서 4일동안 저장시킨 다음 분리 및 결정화 여부에 대하여 검사하였다. 다소의 상 분리는 분산제는 진탕시킴으로써 재구성시킬 수 있으므로 특별히 문제될 것은 없으나 결정의 생성은 분산제의 작용을 저해할 것이다. 결과들을 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

분산제	외 관	
	1 일후	4 일후
1	S	S
2	S	S
3	S	S
4	S	P
5	S	P
6	S	S
7	S	S
8	S	S
9	S	P
10	S	S
11	S	S
12	S	S
13	S	S
14	S	S

분산제	외 관	
	1 일후	4 일후
16	S	S
17	S	S
18	S	S
19	S	S
20	S	S
21	S	S
22	S	S
23	S	S
24	S	S
25	S	S
26	S	S
27	S	S
28	S	S
29	S	S
대조용	CR	CR

[표 5의 각주]

S = 용액 대조용은 실시예 15에서 기술한 바와같음.

CR = 결정

P = 상분리

[실시예 36]

용매로서 n-부틸아세테이트를 사용하여 실시예 35를 반복하였다. 그 결과들을 하기표 6에 나타내었다.

[표 6]

분산제	외 관	
	1 일후	4 일후
1	S	S
2	S	S
3	S	S
4	S	S
5	S	SG
6	S	S
7	S	S
8	S	S
9	S	S
10	S	S
11	S	S
12	S	S
13	S	S
14	S	S

분산제	외 관	
	1 일후	4 일후
16	S	S
17	S	S
18	S	S
19	S	S
20	S	S
21	S	S
22	S	S
23	S	S
24	S	S
25	S	S
26	S	S
27	S	S
28	S	S
29	S	S
대조용	CR	CR

[표 6의 각주]

S, CR, P 및 대조용은 표 5의 각주에서와 같음.

SG = 약간 고무질임.

(57) 청구의 범위

청구항 1

각각의 사슬이 6-하이드록시헥산산과, 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산, 12-하이드록시도데칸산, 5-하이드록시도데칸산, 5-하이드록시데칸산 및 4-하이드록시데칸산에서 선택된 하나이상의 다른 하이드록시카복실산에서 유도될수 있는 복수개의 반복단위를 함유하고 6-하이드록시헥산산에서 유도가능한 단위와 다른 하이드록시카복실산에서 유도가능한 단위의 중량비가 90:10 내지 10:90인 복수개의 폴리 (카보닐알킬렌옥시) 사슬을 갖는 폴리에틸렌이민 잔기 또는 이들의 산과의 염을 포함하는 분산제.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에틸렌이민의 평균 분자량이 10000-50000인 분산제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리 (카보닐알킬렌옥시) 사슬이 4-15개의 카보닐알킬렌옥시그룹을 함유하는 분산제.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리 (카복시알킬렌옥시) 사슬과 폴리에틸렌이민의 중량비가 10:1-15:1인 분산제.

청구항 5

제1항에 있어서, 염이 4차 암모늄 염인 분산제.

청구항 6

제1항에 있어서, 6-하이드록시헥산산, 리시놀레산 및 분자량이 10000-50000인 폴리에틸렌이민에서 유도된 분산제.

청구항 7

제1항에 있어서, 6-하이드록시헥산산, 12-하이드록시스테아르산 및 분자량이 10000-50000인 폴리에틸렌이민에서 유도된 분산제.

청구항 8

제1항의 분산제를 함유하는 유기매질내에 분산된 고체의 분산물.

청구항 9

제8항에 있어서, 고체가 안료, 충전재, 자기 금속 또는 농약인 분산물.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 유기매질이 극성 유기액체인 분산물.

요약

본 발명은 카프로락톤과, 하나이상의 다른 류의 락톤 또는 하이드록시카복실산에서 유도된 폴리에스테르 사슬을 갖는 폴리에틸렌이민 잔기로 구성되는 분산제에 관한다.