



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월05일

(11) 등록번호 10-1526526

(24) 등록일자 2015년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08G 18/72* (2006.01) *B01F 17/00* (2006.01)

*C08G 18/28* (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7021195

(22) 출원일자(국제) 2009년01월09일

심사청구일자 2013년01월11일

(85) 번역문제출일자 2010년09월20일

(65) 공개번호 10-2010-0126432

(43) 공개일자 2010년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/000074

(87) 국제공개번호 WO 2009/103381

국제공개일자 2009년08월27일

(30) 우선권주장

10 2008 010 687.9 2008년02월22일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010042492 A\*

KR1020060066169 A

KR1020070259120 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

비와이케이-케미 게엠베하

독일 데-46483 베젤 아벨스트라세 45

(72) 발명자

프리친스 볼프강

독일 46487 베젤 클라이스트스트라세 4

하우벤네스텔 카를하인즈

독일 46487 베젤 헤르만-헤세-스트라세 30

토이브젠 한스-요제프

독일 47589 우에템 케벤하이머 스트라세 7

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 습윤제 및 분산제, 그의 제조 및 용도

(57) 요약

본 발명은,

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 화학식 Y-(XH)<sub>n</sub>의 1종 이상의 화합물과,

(c) (c1) 화합물 M-Q,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제, 및

(c3) 필요에 따라 일반식 Z-Q의 화합물들

로 이루어지는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것에 의하여 얻을 수 있는 부가 화합물과 그들의 염에 관한 것이다. 추가적으로 본 발명은 부가 화합물의 제조 방법과, 분산제, 습윤제 및 분산 안정제로서의 부가 화합물의 용도, 및 부가 화합물로 코팅된 고체에 관한 것이다.

## 명세서

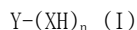
### 청구범위

#### 청구항 1

아래 반응에 의해 얻을 수 있는 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염:

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

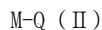
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여 n=1이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여 n=1인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 락탐, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 페놀, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸 및 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, Y는

- (i) 헤테로 원자 O, S, Si, N 또는 이들의 조합; 또는
- (ii) 에테르기, 우레탄기, 카보네이트기, 아마이드기, 실록산기, 에스테르기 또는 이들의 조합, 또는
- (iii) 상기 (i) 및 (ii)의 조합을 함유할 수 있고, 할로젠이 수소로 치환될 수 있는 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

## 청구항 3

제1항에 있어서, Z는 하기 정의 중 1개 이상에 해당되는 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염:

- A) 1개 이상의 3차 아미노기를 갖는 지방족기, 지환족기 또는 양자 모두, 또는
- B) 수소 원자를 함유하지 않는 1개 이상의 염기성 질소 원자 고리를 갖는 헤테로사이클릭기로, 상기 헤테로사이클릭기는 Q기에 유기 결합기를 통하여 부착되는 것이 가능하다.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 일반식 (I)로 나타내는 2개 이상의 상이한 화합물이 사용되는 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

## 청구항 5

제1항에 있어서, 일반식 (I)의 단작용기 화합물이 모노히드록시 관능성 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리에테르-폴리에스테르, 탄소 원자 수가 2 내지 30개인 지방족 모노 알코올, 탄소 원자 수가 2 내지 30개인 지환족 모노 알코올 또는 이들의 조합이고, 이들의 수소 원자 중 일부는 할로젠 또는 아릴 라디칼로 치환될 수 있는 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 사용되는 일반식 (I)의 다관능성 화합물이 디- 또는 트리-히드록시 관능성 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리에테르-폴리에스테르인 것이 특징인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 부가 화합물은 불포화기를 함유하지 않는 것이 특징인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

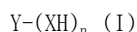
## 청구항 8

제1항에 있어서, 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트계, 이소포론 디이소시아네이트계 또는 토릴렌 디이소시아네이트계 디이소시아네이트의 삼량체 생성물인 것을 특징으로 하는 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

## 청구항 9

아래 반응을 포함하여 제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따른 부가 화합물을 제조하는 방법:

- (a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,
- (b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

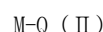
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 몰질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는  
ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고, Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 함유,

(c2) 락탐, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 페놀, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸 및 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 제1 성분 (a)는 성분 (b)와 반응하고, 이어서 성분 (c)와 반응이 일어나는 것인 부가 화합물을 제조하는 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 성분 (a)는  $n=1$ 인 일반식 (I)의 화합물과 먼저 반응하고, 이어서  $n=2$  또는  $n=3$ 인 일반식 (I)의 화합물과 반응하는 것인 부가 화합물을 제조하는 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 기재된 부가 화합물을 포함하는 분산제.

### 청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 합성, 반합성 또는 천연 고분자 물질을 기재로 하는 도료, 인쇄 잉크를 비롯한 잉크, 종이용 코팅제, 피혁 또는 식물 착색제, 페이스트, 안료 농축물, 세라믹, 화장품 제제, 캐스팅 조성물, 또는 몰딩 조성물을 제조 또는 가공하는데 사용하기 위한 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

### 청구항 14

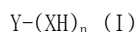
제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 안료 함유, 충전제 함유, 또는 양자 모두를 함유하는 안료 농축물, 도료, 페이스트, 또는 몰딩 조성물의 제조에 사용하기 위한 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

### 청구항 15

아래 반응에 의해 얻을 수 있는, 분말형 입자 또는 섬유형 입자의 고체로 코팅하기 위한 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염:

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

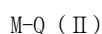
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는 NH<sub>2</sub>, OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

#### 청구항 16

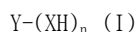
제15항에 있어서, 분말형 입자 또는 섬유형 입자의 고체는 분산성 안료 또는 충전제를 형성하는 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염.

#### 청구항 17

아래 반응으로 얻을 수 있는, 착색 도료를 제조하기 위한 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염:

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

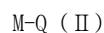
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량 M<sub>n</sub>이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여 n=1이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여 n=1인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고,

Q는 NH<sub>2</sub>, OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)

Z-Q (III)

상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $\text{NH}_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

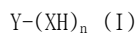
### 청구항 18

아래 반응으로 얻을 수 있는, 기관상에 착색 코팅의 제조를 위한 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염으로서,

상기 부가 화합물은 착색 도료의 제조에 사용되고, 착색 도료는 기관에 도포되며, 상기 기관에 도포된 착색 도료는 굽거나 경화하거나 가교되는 것인 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염:

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

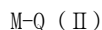
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고,

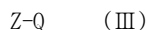
Q는  $\text{NH}_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

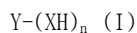
성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

#### 청구항 19

아래 반응으로 얻을 수 있는 부가 화합물로 코팅되는 것을 특징으로 하는 분말 입자 또는 섬유질 입자 형태의 고체:

(a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

(b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,



상기 식에서,

XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족기, 지환족기, 방향족기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

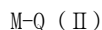
n은 1, 2 또는 3이고,

일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,



(c3) 일반식 (III)의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 히드록실기는, 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응할 수 있고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

성분 (a)의 이소시아네이트기 10% 이상이 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1), 성분 (c2) 또는 양자 모두의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 0 내지 50%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 분말 입자 또는 섬유질 입자 형태의 고체는 안료, 충전제 또는 양자 모두인 것인 고체.

#### 청구항 21

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 기재된 부가 화합물을 포함하는 분산 안정제.

#### 청구항 22

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 기재된 부가 화합물을 포함하는 습윤제.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 습윤제, 분산제 및 분산 안정제로 적절한 부가 화합물 및 상기 화합물들의 염에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 부가 화합물의 제조 방법, 이 부가 화합물들의 유기 및 무기 안료용 습윤제, 분산제 및 분산 안정제로서의 용도, 유성 및 수성 시스템에서 충전제로서의 용도, 그리고 이러한 습윤제 및 분산제로 코팅되어 액체 시스템에 혼입되기 좋은 분말형 또는 섬유형 고체에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

액체 내의 용해 또는 분산에 있어서, 습윤제는 표면 장력 또는 계면 장력을 낮추고, 그런 식으로 상기 용액의 습윤 용량을 증가시킨다. 분산제는 일반적으로 결합제, 도료, 안료 페이스트, 플라스틱 및 플라스틱 블렌드에서 미립자로 이루어진 고체의 안정화, 그러한 시스템의 점도 감소 및 유동성 향상용으로 적합하다. 일반적으로, 분산 안정제는 이미 생성된 분산을 안정화하는데 적합하다.

[0003]

고체를 액상 매체 속에 혼입할 수 있기 위해서는 강한 기계적 힘이 필요하다. 분산력을 낮추기 위해, 미립자로 이루어진 고체의 응집을 제거하는데 필요한 시스템 내에 투입 에너지의 총량을 최소화하기 위해, 그리고 그에 따라 분산 시간을 최소화하기 위해서는 분산제를 사용하는 것이 보통이다. 이러한 종류의 분산제는 음이온성, 양이온성 및 중성 구조의 표면 활성 물질들이다. 이러한 물질들은 소량으로 고체에 직접 사용되거나 분산 매체에 첨가된다. 분산 공정 후, 응집된 고체의 원래 입자들로의 완전한 풀림(deflocculation)에 이어, 분산 효과를 완전히 또는 부분적으로 무용하게 만드는 재응집이 발생하는 경우가 있다고 또한 알려져 있다. 불충분한 분산의 결과 및/또는 재응집의 결과로 액체 시스템의 점도 증가, 도료 및 코팅제의 광택 손실 및 색조 변화, 플라스틱의 기계적 강도의 감소 등 불리한 효과가 발생한다.

[0004]

요즈음에는 다양한 물질들이 안료 또는 충전제용 분산제로 사용된다. 레시틴, 지방산과 그 염 및 알킬페놀 에톡실레이트 등의 단순한 저분자량 화합물 외에도, 예컨대 착물 구조 (complex structures) 또한 분산제로 사용된다. 특히, 그러한 구조로는 분산제 내에서 폭넓은 용도를 획득한 아미노 관능성 및 아미드 관능성 시스템을 들

수 있다. EP 158 406 및 EP 208 041에서는 예컨대 안료를 분산시킬 목적으로 폴리아민 및 폴리카프로락톤계 아미노 및 아미드 관능성 폴리머 및 올리고폴리머를 사용하는데, 여기서 모든 반응성 아미노기는 아미드기로 변환되었다. 그러나, 이러한 생성물들은 재생산시키기 어려운 복잡한 반응 혼합물을 만들고, 용매에서 용해성이 나빠지며, 결합제 및 다른 수지와 상용성(相溶性)이 불충분하다.

[0005] EP 0 154 678, EP 318 999 및 EP 0 438 836의 실시예에 기술된 바와같이, 폴리스시아네이트를 기재로 한 폴리머 분산제를 이용한 양호한 결과를 이미 얻을 수 있었다. 이들 생성물은 모노히드록시 화합물, 디이소시아네이트 관능성 화합물 및 3차 아미노기를 갖는 화합물과 이소시아누레이트, 바이우렛(biuret), 우레탄 및/또는 알로파네이트기를 함유한 폴리아소시아네이트의 잔존 NCO 기와의 첨가 반응에 의해 제조된다.

[0006] 그러나, 상기 제공된 분산제는 종종 이러한 문제들에 대해 단지 부분적인 해답만을 제공한다. 오늘날 사용되는 다양한 유기 및 무기 안료 및 충전 재료를 고려하면, 표면의 탈착이 안정적인 접착에 의하여, 분산되는 미립형 고체의 충분한 안정화가 적절히 보장되지 않는다. 그러므로, 요구되는 효율적 입체 차폐가 부족하기 때문에 응집이 발생하는 경우가 있다.

[0007] 분산되는 고체에 비하여 사용되는 그러한 분산제의 많은 양 (카본 블랙의 경우, 안료에 비하여 100%까지의 분산제) 때문에, 종종 완성된 코팅 필름에 인터코트 접착력과 저항 특성, 특히 물 저항력, 용매 저항성 및 스크래치 저항성에 영향을 주는 장애가 생긴다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 그러므로, 본 발명은 상술한 종래 분산제의 단점을 제거하고자 하는 목적에 기초한다. 즉, 안료 또는 충전제를 효과적으로 안정화시키는 한편, 도료, 페이스트 또는 플라스틱 배합물의 밀베이스(millbase) 점도를, 경화된 코팅제의 저항 특성에 대한 손실없이 고도의 충전으로 제조가 가능한 점도까지 낮추어 첨가제를 개발하는 것을 목적으로 한다. 동시에, 특히 안료 페이스트 및 충전제 페이스트의 경우에는, 다른 많은 결합제 및 코팅 물질에서 사용될 수 있도록 폭넓은 상용성이 보장되어야 한다. 더욱이, 페이스트를 만드는 데 사용되는 본 발명의 분산 첨가제 또는 이러한 페이스트로 제조한 결합제는 응집 없이 서로 혼합될 필요가 있다.

[0009] 또한, 습윤제로서 작용하는 분산 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 마지막으로, 분산 안정제, 특히 유제 안정화제로도 작용하는 첨가제가 제공된다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 놀랍게도, 아래 설명될 부가 화합물이 사용되는 경우, 결합제, 안료 페이스트 또는 플라스틱 배합물에서 안료 또는 충전제 입자들의 효과적인 분산에 있어서의 저항 특성 및 안정화가 두드러지게 개선된다는 것이 분명해졌다.

[0011] 더욱이, 이러한 부가 화합물은 놀랄 정도로 폭넓은 상용성이 있어서, 극성 및 비극성 결합제 시스템 모두 분산제 및/또는 분산 안정제로서 사용될 수 있다. 그들은 분산 중에 밀베이스의 점도를 매우 낮추어서, 고형분이 높은 배합물의 제조를 가능하게 한다. 본 발명의 부가 화합물은 또한, 습윤제로도 효과적이다.

[0012] 아래 반응에 의해 얻을 수 있는 부가 화합물 또는 그 부가 화합물의 염의 공급으로 상기 목적이 달성되었다.

[0013] a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

[0014] b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,

[0015] 
$$Y-(XH)_n \quad (I)$$

[0016] 상기 식에서,

[0017] XH는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

[0018] Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족, 지환족 및/또는 방향족기를 포함하는 단량체 또는 중합체 유기 작용기로서,

[0019] n은 1, 2 또는 3이고,

- [0020] 일반식 (I)의 화합물은 수 평균 물질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,
- [0021] 단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의 50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,
- [0022] (c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,
- [0023] (c1) 일반식 (II)의 화합물,
- [0024] 
$$M-Q \quad (II)$$
- [0025] 상기 식에서,
- [0026] M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하인 유기 라디칼이며,
- [0027] i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는
- [0028] ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고, Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 함유하고,
- [0029] 삭제
- [0030] (c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,
- [0031] (c3) 일반식 (III)의 임의의 화합물,
- [0032] (III)
- [0033] 
$$Z-Q \quad (III)$$
- [0034] 상기 식에서,
- [0035] Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기계 라디칼이고,
- [0036] Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,
- [0037] (a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 임의의 히드록실기는, 필요에 따라 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응하고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,
- [0038] 최소 10%, 좋기로는 20%, 더 좋기로는 40%의 성분 (a)의 이소시아네이트기가 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1) 및/또는 성분 (c2)의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 최소 0 내지 50%, 좋기로는 0% 내지 35%, 더 좋기로는 0%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.
- [0039] 성분 (a)
- [0040] 본 발명의 용도의 부가 화합물을 제조하기 위하여, 성분 (a)로서 분자당 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트를 사용하여 제조된다. 이러한 종류의 이소시아네이트들은 본 기술 분야의 종래 기술로부터 잘 알려져 있다.
- [0041] 문제의 상기 화합물들은 더욱 좋기로는, 뷰렛, 우레탄, 우레트디온 및/또는 이소시아누레이트기를 함유하는 단량체 디이소시아네이트의 올리고머 또는 폴리머 유도체이다. 이러한 종류의 모노머 디이소시아네이트는 예를 들면, 1,4-디이소시아네이트부탄, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 2-메틸-1,5-디이소시아네이트펜탄, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 2,2,4- 또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아네이트헥산, 1,10-디이소시아네이트데칸, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트시클로헥산, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이트메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 토릴렌디이소시아네이트(TDI), 1-이소시아네이트-1메틸-4(3)-이소시아네이트메틸시클

로핵산, 비스(이소시아네이트메틸)노르보난 및 1,3- 및 1,4-비스(2-이소시아네이트프로프-2-일)벤젠(TMXDI) 또는 그러한 디이소시아네이트류의 혼합물을 들 수 있다. 별법으로, 상기 기술한 단량체 이소시아네이트는 단독으로 또는 뷰렛, 우레탄, 우레트디온 및/또는 이소시아누레이트기를 함유하는 저중합체 또는 중합체 유도체와 함께 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 따르면, 1개 이상의 모노머, 저중합체 또는 중합체 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 가능하다.

[0042] 상기 폴리이소시아네이트는 평균, 최소 2개의 관능성 (functionality)을 지녀야 한다. 평균 관능성은 좋기로는 최소 2.5개, 더욱 좋기로는 최소 3개이다. 상기 기술한 HDI, TDI 및/또는 IPDI의 상기 기술한 유도체들, 특히 TDI의 유도체들이 특히 선호된다.

[0043] 이러한 종류의 폴리이소시아네이트의 예들은 예를 들면, Bayer사의 Desmodur L과 같은, 디이소시아네이트에 폴리올을 첨가하여, 또는 Bayer사에서 시판되는 상품명 Desmodur N 등과 같은 디이소시아네이트의 뷰렛 반응에 의하여 얻을 수 있고, 또는 Bayer사의 시판되는 상품명 Desmodur HL 및 Desmodur IL, SAPICI사의 시판되는 상품명 Polurene KC 또는 Polurene HR, 또는 삼량체 이소포론 디이소시아네이트 (Chemische Werke Huls사의 이소시아누레이트 T1890) 등과 같이 디이소시아네이트의 고리화 반응으로 얻을 수 있는 이소시아누레이트 모체 구조 (parent structure)를 갖는 폴리이소시아네이트로부터 얻을 수 있다. 시판되는 상품명으로서 입수 가능한 폴리이소시아네이트의 추가적인 예들로는, Desmodur VL (디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI)를 기재로 한 폴리이소시아네이트, Bayer AG), Desmodur Z4370 (이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)를 기재로 한 폴리이소시아네이트, Bayer AG), Desmodur N3400 (지방족 HDI 우레트디온, Bayer AG), Thanecure T9 (방향족 TDI 우레트디온, TSE Industries), Crelan VP LS 2147 및 Crelan VP LS 2347 (지방족 IPDI 우레트디온, Bayer AG), Poluene KD (토릴렌디이소시아네이트 (TDI)를 기재로 한 폴리이소시아누레이트, SAPICI), Uronal RA.50 (TDI를 기재로 한 폴리이소시아누레이트, Galstaff사), Polurene A (TDI 트리메틸올프로판 (TMP)를 기재로 한 폴리이소시아네이트, SAPICI), Polyurene MC (TMP-IPDI를 기재로 한 폴리이소시아네이트, SAPICI), Polyurene MD.70 (TMP-TDI-MDI를 기재로 한 폴리이소시아네이트, SAPICI)가 있다. 이 화합물들은 시판품인데, 종종 순수한 형태로 존재하지 않고 대신에 유사한 구조를 갖는 폴리이소시아네이트의 혼합물의 형태로 제공된다. 본 발명의 폴리이소시아네이트로는, 핵사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 및/또는 토릴렌 디이소시아네이트(TDI)를 기재로 한 디이소시아네이트의 삼량체 생성물을 사용하는 것이 좋다.

[0044] 상기 기술한, "최소 평균 2개의 관능성 (average functionality of at least 2)"은 시판품인 이소시아네이트기가 최소한 2개의 기술한 관능성을 갖는 것을 의미한다. "3 관능성(Functionality of 3)"이란 예를 들어 하나의 분자가 평균적으로 3개의 유리 이소시아네이트기를 함유한다는 것을 의미한다.

[0045] 평균 관능성은 수 평균 분자량  $M_n$ 과 본 발명의 실시예 부분에서 기술한 바와 같이 NCO 수를 측정하고, NCO 당량을 계산함으로써 실험적으로 결정할 수 있다. 상기 평균 관능성은 수 평균 분자량과 NCO 당량으로부터 형성된 비율이다. 좋기로는, 평균 관능성은 2.5 내지 10, 더 좋기로는 3 내지 6이다.

[0046] 성분 (b)

[0047] 성분 (a)의 폴리이소시아네이트는 본 발명에 따라, 상기 일반식 (I)의 성분 (b)의 화합물과 함께 반응한다.

[0048] 일반식 (I)의 화합물들은 이소시아네이트에 대한 반응성 기인 XH를 1, 2, 또는 3개 함유하는 것이 특징이다. 일반식 (I)의 화합물들은 이소시아네이트와 반응성 XH기를 통하여 비가역적으로 반응한다. 이 문맥에서 "비가역적으로"는, 일반식 (I)의 화합물이 차단제와 같이 (예를 들면, 열적으로) 다시 제거될 수 없음을 의미한다. 따라서, 상기 일반식 (I)의 화합물의 XH기와 반응 후, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기는 추가 반응에 이용되지 않는다. 따라서, 특히, 성분 (c2)의 화합물들은 일반식 (I)의 화합물에서 제외된다.

[0049] 일반식 (I)의 화합물의 Y기에 있어서, 이소시아네이트에 대한 반응성이 없는 경우, 그들은 즉, 제레비티노프 (Zerewitinoff)에 따른 수소 원자 활성을 함유하지 않는다. 이는 특히, Y기는 상기 기술한 XH기로부터 자유롭고, 또한 이소시아네이트기의 가역적 차단이 가능하지 않다는 것을 의미한다.

[0050] XH의 예는 OH, NH<sub>2</sub>, NHR, SH 또는 COOH이고, R는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬기이다. 좋기로는, XH는 OH, NH<sub>2</sub> 또는 NHR이다. 이들 관능성기들은, 특히 좋기로는 히드록실기들인데, 이들 화합물들은 손쉽게 구할 수 있고/있거나 시판되고 있고, 결과 반응 생성물이 본 발명에 따른 첨가제의 사용 후 사용되는 용매 내에서 용해성이 높기 때문이다.

[0051] 상기 Y기는 헤테로 원자 O, S, Si 및/또는 N 및/또는 에테르, 우레탄, 카보네이트, 아마이드 및/또는 에스테르기

를 함유할 수 있고, 이소시아네이트에 반응성이 없다. Y기는 가능하면 할로젠, 종기로는 수소와 치환되는 불소 및/또는 염소이다.

[0052] 일반식 (I)의 화합물로서, 지방족, 지환족, 방향지방족 및/또는 방향족 화합물을 사용할 수 있다. 또한 그러한 화합물의 혼합물, 다시 말해서 일반식 (I)에서 최소한 2개의 서로 다른 화합물을 사용할 수도 있다. 일반식 (I)의 지방족 또는 방향지방족 화합물이 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 이 화합물들은 포화 화합물 또는 불포화 화합물일 수 있다. 포화 화합물이 바람직하다.

[0053] 일반식 (I)의 화합물의 예로는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 에틸헥산올, 데칸올, 이소트리데실 알콜, 라우릴 알콜, 스테아릴 알콜, 이소보르닐 알콜, 벤질 알콜, 프로파길 알콜, 올레일 알콜, 리노레일 알콜, 옥소 알콜류, 네오펜틸 알콜, 시클로헥산올, 지방족 알콜류, 알킬페놀류, 모노페닐 디글리콜, 알킬나프톨류, 페닐에탄올과 같은 직쇄형 또는 분지형 알콜들, 예를 들어 히드록시부틸 비닐 에테르와 같은 히드록시 관능성 비닐 화합물, 예를 들어 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 히드록시 에틸에틸렌우레아와 같은 히드록시 관능성 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 또한 비수소화 또는 수소화, 히드록시 관능성 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 에틸렌/부틸렌 공중합체 또는 폴리스티렌 등과 같은 폴리올레핀 폴리올이고, 이들의 평균관능성은 1 내지 3이다. 시판품인 예들은 Mitsubishi Chemical사의 Polytail<sup>®</sup>이라는 이름으로 시판되는 히드록시-중결된 수소화된 폴리부타디엔류, 또는 Kraton Polymers사의 히드록시-중결된 에틸렌/부틸렌 코폴리머류 Kraton<sup>®</sup> 액체 L-1203, L-1302 및 L-2203, 또는 Nippon Soda Co.사의 NISSO-PB로 시판되는 액체 폴리부타디엔류, 또는 Baker Petrolite사의 Unilin<sup>®</sup> 알콜으로 시판되는 사슬 길이가 최대 C<sub>50</sub>이고, 분자량이 375 내지 700 g/mol인, 포화, 긴사슬, 선형의 주로 1차 알콜 및 Unithox<sup>®</sup>라는 이름으로 시판하는 그들의 에틸실레이트이다. 추가적인 예들이 특히 EP-A-154 678에 기재되어 있다.

[0054] 일반식 (I)의 화합물로서, 또한 에스테르, 에테르, 우레탄, 카보네이트 및/또는 실록산 기를 함유하거나 이 작용기들의 조합을 함유한 화합물을 사용할 수 있다. 그러므로, 그들은 예컨대 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리실록산 또는 예컨대 혼합 폴리에테르-폴리에스테르일 수 있다.

[0055] 폴리에스테르는 예를 들면, 디카르복시산과 예컨대, 무수물, 산 염화물 또는 디올과 반응시킨 디메틸 에스테르 또는 디에틸 에스테르 등과 같은 디알킬 에스테르 등의 그들의 에스테르화될 수 있는 유도체를 디올 및 모노-, 디- 또는 트리-관능성 출발 성분과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 디히드록실 폴리에스테르의 형성은 필요하다면, 전술한 바와 같이, 모노히드록시 화합물의 화학양론적 양에 상응하여 사용함으로써 억제될 수 있다. 에스테르화는 벌크로 또는 동조 인자 (entraining agent)가 존재하는 공비 에스테르화의 기타 수단에 의하여 수행될 수 있다. 디카르복실산의 예로는, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 세바식산, 피멜산, 프탈릭산 또는 2량화된 지방산 그리고 그들의 이성질체와 수소화 생성물이 있다. 디올의 예는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 시스-1,2-시클로헥산디메탄올, 트랜스-1,2-시클로헥산디메탄올, 그리고 또한 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜을 기재로 한 폴리글리콜이 있다.

[0056] 일반식 (I)의 폴리에스테르는 EP-A 154 678(US-A-4 647 647)에 기재된 바와 같이, 종기로는 하나 이상의 선택적으로 알킬 치환된 히드록시 카르복시산 및/또는 예컨대, 프로피오락톤, 발레로락톤 또는 카프로락톤 등의 상응하는 락톤의 개환 폴리머화, 예컨대, 모노-, 디-, 트리-히드록시 출발 성분을 사용하여 중합시킴으로써 얻을 수 있는 폴리에스테르이다. 그들의 수 평균 분자량 M<sub>n</sub>은 종기로는 150 내지 5000 g/몰이다. 출발 성분으로서 원칙적으로 일반식 (I)의 화합물로서 제시된 것과 다른 임의의 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 상기 출발 성분으로 사용되는 모노-, 디-, 트리-관능성 알콜은 탄소 원자가 종기로는 1 내지 30, 더 종기로는 4 내지 14개이다. 예를 들면, n-부탄올, 보다 긴 사슬형 포화 및 불포화 알콜류, 예컨대 프로파길 알콜, 올레일 알콜, 리노레일 알콜, 옥소 알콜류, 시클로헥산올, 페닐에탄올, 네오펜틸 알콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 및 불화 알콜, 히드록시 관능성 폴리디알킬실록산, 예컨대, 히드록시 부틸 비닐 에테르와 같은 히드록시 관능성 비닐 화합물, 예컨대, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 히드록시 관능성 폴리알킬렌 글리콜 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트와 같은 히드록시 관능성 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트가 있다. 또한 전술한 종류의 알콜류 및 치환 및 비치환 페놀류를 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 및/또는 프티렌 옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드를 사용하여 공지된 방법에 의한 알콕시화에 의하여 폴리옥시알킬렌 모노알킬, 폴리옥시알킬렌 모노아릴, 폴리옥시알킬렌 모노아랄킬 및 폴리옥시알킬렌 모노시클로알킬 에테르로 변환시켜서, 이 히드록시 폴리에테르를 전술한 방식으로 락톤 중합용 출발 성분으로 사용할 수 있다. 각 경우에 있어서, 또한 전술한 화합물들의 혼합물을 사용할 수도 있



다. 락톤 중합은 p-톨루엔술폰산 또는 디부틸틴 디라우레이트에 의해 예컨대, 약 70℃ 내지 180℃의 온도에서 개시되는 공지의 방법에 의하여 실행된다. 원한다면 δ-발레로락톤과의 조합에서 ε-카프로락톤 계 폴리에스테르가 바람직하다.

[0057]

일반식 (I)의 화합물로서, 또한 모노-, 디-, 트리-히드록시 폴리에테르를 사용할 수 있다. 이들은 예컨대, 알칸올, 시클로알칸올, 페놀 또는 전술한 히드록시 폴리에스테르를 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 또는 그들의 혼합물 등의 알킬렌 옥사이드로 알콕시화시켜서 얻을 수 있다. 혼합 폴리에테르는 구배에 따라 자유롭게 배열되거나 또는 블록으로 존재할 수 있다. 이들 폴리에테르는 유리하게는 수평균 분자량 ( $M_n$ )이 유리하게는 100 내지 10000 범위, 종기로는 150 내지 5000이고, 더 종기로는 200 내지 3500 g/몰이다. 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 그 혼합물을 기재로 한 폴리에테르가 바람직하다. 예를 들면 Clariant AG사의 폴리글리콜 A 350, 폴리글리콜 A 500, 폴리글리콜 A 1100, 폴리글리콜 A 11-4, 폴리글리콜 A 20-10 또는 폴리글리콜 A 20-20 또는 BASF AG사의 Pluriol<sup>®</sup> A 010 R, Pluriol<sup>®</sup> A 11 RE, Pluriol<sup>®</sup> A 13 R, Pluriol<sup>®</sup> A 22 R 또는 Pluriol<sup>®</sup> A 23 R인 알릴 폴리에테르, 예를 들면 Clariant AG사의 폴리글리콜 V 500, 폴리글리콜 V 1100 또는 폴리글리콜 V 5500와 같은 비닐 폴리에테르와 같은 모노히드록시 관능성 폴리옥시알킬렌 모노알콜, 예를 들면 BASF AG사의 Pluriol<sup>®</sup> A 350 E, Pluriol<sup>®</sup> A 500 E, Pluriol<sup>®</sup> A 750 E, Pluriol<sup>®</sup> A 1020 E, Pluriol<sup>®</sup> A 2000 E 또는 Pluriol<sup>®</sup> A 5010 E와 같은 메탄올로부터 출발하여 제조되는 폴리옥시에틸렌 모노알콜, 예를 들면 BASF AG사의 Pluriol<sup>®</sup> A 350 E, Pluriol<sup>®</sup> A 500 E, Pluriol<sup>®</sup> A 750 E, Pluriol<sup>®</sup> A 1020 E, Pluriol<sup>®</sup> A 2000 E 또는 Pluriol<sup>®</sup> A 5010 E와 같은 메탄올로부터 출발하여 제조되는 폴리옥시에틸렌 모노알콜, 예를 들면 Clariant AG사의 폴리글리콜 B01 / 20, 폴리글리콜 B01 / 40, 폴리글리콜 B01 / 80, 폴리글리콜 B01/120 또는 폴리글리콜 B01 / 240 또는 BASF AG사의 Pluriol<sup>®</sup> A 1350 P 또는 Pluriol<sup>®</sup> A 2000 P와 같은 알칸올로부터 출발하여 제조되는 폴리옥시프로필렌 모노알콜, 상이한 지방 알콜을 사용하고 알콕실레이션 정도가 다양하며 BASF AG사의 Lutensol<sup>®</sup> A, Lutensol<sup>®</sup> AT, Lutensol<sup>®</sup> AO, Lutensol<sup>®</sup> TO, Lutensol<sup>®</sup> XP, Lutensol<sup>®</sup> XL, Lutensol<sup>®</sup> AP and Lutensol<sup>®</sup> ON 상표명으로 당업자에게 알려진 폴리알콕실레이트가 더욱 바람직하다. 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드기를 함유하고, 스티렌 옥사이드로 변형시켜질 수 있는 폴리옥시알킬렌 모노알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 부탄올로부터 출발하여 제조되고, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드로부터 형성되며, 말단 OH기를 갖는 폴리옥시알킬렌인, 예를 들어, Clariant AG사의 폴리글리콜 B 11/50, 폴리글리콜 B 11/70, 폴리글리콜 B 11/100, 폴리글리콜 B 11/150, 폴리글리콜 B 11/300 또는 폴리글리콜 B 11/700, BASF AG사의 Pluriol<sup>®</sup> A 1000 PE, Pluriol<sup>®</sup> A 1320 PE, or Pluriol<sup>®</sup> A 2000 PE 또는 DOW Chemicals사의 Terralox WA 110과 같은 폴리옥시알킬렌 모노알콜이 특히 바람직하다.

바람직한 일반식 (I)의 화합물은 히드록시 관능성 폴리에테르, 히드록시 관능성 폴리에스테르, 히드록시 관능성 폴리에테르-폴리에스테르 및/또는 탄소 원자수가 2 내지 30개인 지방족 및/또는 지환족 알코올이고, 그 수소 원자의 일부는 할로젠 및/또는 아릴 라디칼에 의하여 치환되어 있어도 좋다.

[0058]

일반식 (I)의 화합물로서, 예를 들어 규소 원자에 결합되지 않은 히드록시기를 함유하는 아미노 관능성 또는 히드록시 관능성 폴리디알킬-실록산과 같은 모노-, 디- 또는 트리- 관능성 폴리실록산을 또한 사용할 수 있으며, 또는 적절한 폴리에테르 변형 및/또는 폴리에스테르 변형을 포함하는 아미노알킬폴리실록산을 사용할 수 있다. 이 경우, 각 아미노 관능성 화합물은 3차 아미노기가 아닌 1차 또는 2차 아미노기를 지닌다. 종기로는 수평균 분자량  $M_n$ 이 400 내지 8000 g/몰이고, 더욱 종기로는 400 내지 5000 g/몰이고, 매우 종기로는 400 내지 2000 g/몰인 히드록시알킬폴리디메틸실록산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0059]

일반식 (I)의 화합물로서, 또한 폴리우레탄, 폴리에테르-폴리우레탄, 폴리에스테르-폴리우레탄 및/또는 폴리에테르-폴리에스테르-폴리우레탄을 사용할 수 있는데, 이들은 디이소시아네이트를 모노-, 디-, 트리-관능성 출발성분의 존재하에서 디히드록시 화합물로 첨가 반응시켜 얻을 수 있다.

[0060]

우레탄기를 함유하는 일반식 (I)의 화합물을 합성하기 위한 디이소시아네이트로는 폴리우레탄 화학에서 원래 공지되어 있으며 탄소 원자가 4 내지 15개인 지방족, 지환족 및/또는 방향족 디이소시아네이트 예컨대, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 트리메틸헥사메틸렌, 도데카메틸렌, 이소포론, 토릴렌 및 디페닐메탄 디이소시아네이트, 메

틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트) 또는 1,4-시클로헥산-비스(메틸 이소시아네이트)를 사용할 수 있다. 우레탄기를 함유하는 일반식 (I)의 화합물을 합성하기 위한 히드록시 화합물로서, 탄소 원자가 2 내지 12개인 디올, 폴리옥시알킬렌 글리콜 및 수 평균 분자량  $M_n$ 이 2000 g/몰 이하인 디히드록시 관능성 폴리에스테르를 사용하는 것이 적당하다. 모노히드록시 관능성 출발 성분으로서, 일반식 (I)의 폴리에스테르 제조용으로 기술한 바와 같이, 탄소 원자가 30개 이하인 알콜을 사용할 수 있지만, 또한 일반식 (I)의 화합물로서 기술된 히드록시 폴리에스테르 및 히드록시 폴리에테르를 사용할 수도 있다. 폴리에스테르는 수 평균 분자량이 300 내지 5000 g/몰 그리고 폴리에테르는 200 내지 2000 g/몰인 것이 좋다.

[0061] 라디칼 Y는 종래 기술에 따라서 개방형 사슬의 및/또는 고리형 카보네이트와의 반응에 의하여 얻어지는 것 같은 카보네이트기를 함유할 수 있다. 예컨대, 폴리우레탄 제조시에 사용된 것과 같은 카보네이트 변형 선형 폴리에스테르 또는 폴리카보네이트 디올이 적당하다. 예가 US 4 101 529, EP 0 358 555 또는 WO 02/085507에 기재되어 있다. 적당한 카보네이트는 지방족, 지환족, 방향지방족 및/또는 방향족 에스테르 예컨대, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 디알킬 카보네이트 또는 디페닐 카보네이트 예컨대, 카테콜 카보네이트 또는 고리형 알킬렌 카보네이트이다. 특히 5 또는 6 환형(環形) 사이클릭 알킬렌 카보네이트가 적당하는데, 그 고리는 원한다면 치환될 수 있다. 양호한 치환기는 탄소 원자가 30개 이하인 지방족, 지환족 및/또는 방향족 기이다. 적합한 고리형 알킬렌 카보네이트의 예는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 글리세릴 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 4-메틸트리메틸렌 카보네이트, 5-메틸트리메틸렌 카보네이트, 5,5-디메틸트리메틸렌 카보네이트, 5,5-디에틸트리메틸렌 카보네이트 또는 5-메틸-5-프로필트리메틸렌 카보네이트이다.

[0062] 라디칼 Y는 부가물의 형성 중에 불활성으로 행동하는 추가 기를 가질 수 있는데, 예를 들면, 카르복사미드기 (-NHCO-), 비활성화 이중 결합 또는 우레아기(-NHCONH-)를 들 수 있다. 일반식 (I)의 이들 화합물의 비율은, 일반식 (I)에서 사용된 모든 화합물들에 대하여 종기로는 50 몰% 이하, 더 종기로는 5 몰% 이하이다. 이러한 기를 전혀 함유하지 않은 화합물이 특히 좋다.

[0063] 블록 구조 (종기로는, 폴리(에틸렌옥사이드)-블록-프로필렌옥사이드-블록-ε-카프로락톤) 내에 존재할 수 있는 에스테르, 에테르, 우레탄, 카보네이트 및/또는 실록산기는 구배를 형성하거나 불규칙하게 배열될 수 있다.

[0064] 일반식 (I)의 화합물로서, 또한 NCO 반응기를 평균적으로 세개까지 함유한 폴리아크릴릭 에스테르 및/또한 폴리메타아크릴릭 에스테르를 사용할 수 있는데, 이들은 아크릴릭 에스테르 및/또는 메타아크릴릭 에스테르의 음이온 중합, 양이온 중합 및/또는 유리 라디칼 중합에 의해 얻어진다. 모노히드록시 관능성 화합물이 바람직하다. 모노히드록시 관능성 폴리아크릴릭 에스테르 및 폴리메타아크릴릭 에스테르는 분자 내에 평균적으로 하나의 히드록시기를 함유한 화합물이다. 그러한 화합물들은 이미 본 발명의 현재 기술 분야에서 다른 분산제의 제조용으로 사용되고 있다. 그러한 화합물들은 예컨대, US-A 4 032 698 또는 EP 318 999에 기재되어 있다. 그러한 폴리메타아크릴레이트는 수 평균 분자량이 종기로는 300 내지 20,000 g/몰, 더 종기로는 500 내지 10,000이다. 그들은 블록 구조 내에서 배열되거나 불규칙하게 배열되거나 구배를 형성할 수 있다.

[0065] 단량체 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트의 카르복실기는 예컨대, 메탄올, 부탄올, 시클로헥산을, 2-에틸헥산을, 라우릴, 스테아릴, 이소보르닐 또는 벤질 알콜 등의 지방족, 지환족 및/또는 방향족 알콜 또는 2-메톡시에탄올, 2-페녹시에탄올, 테트라하이드로피루롤 알콜, 글리시돌 등의 에테르 알콜 또는 히드록시 관능성 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르 알콜 또는 또는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 또는 메톡시폴리프로필렌 글리콜 등의 알콕시폴리알킬렌 글리콜을 사용하여 에스테르화될 수 있다. 에스테르화 성분의 수 평균 분자량은 2000 g/몰 미만인 것이 좋다. 히드록시 관능성 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타아크릴레이트의 제조를 위하여, 또한 상기 상이한 단량체들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이러한 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타아크릴레이트의 제조를 위하여, 또한 비닐 아세테이트 등의 비닐 에스테르, 비닐 에틸 에테르 등의 비닐 에테르, 스티렌, 비닐 톨루엔 및/또는 비닐시클로헥산을 공단량체로 사용할 수 있다. 생성된 공중합체는 아크릴 관능성을 갖지 않는 공단량체를 50 몰% 이상 함유하지 않도록 합성되는 것이 유리하다.

[0066] 또한, 히드록시 관능성 폴리-2-알킬-2-옥사졸린 또는 폴리-2-알킬-2-옥사진은 일반식 (I)의 화합물로서 작용할 수 있다. 종기로는 모노히드록시 관능성 화합물을 사용한다. 당업자가 알고 있는 것처럼, 폴리-2-알킬-2-옥사졸린 또는 폴리-2-알킬-2-옥사진은, 예컨대 파라-톨루엔술포산, 메틸 토실레이트 또는 메틸 트리플레이트와 같은 개시제로 2-알킬-2-옥사졸린 또는 2-알킬-2-옥사진의 양이온성 고리열림 폴리머화에 의해 얻어진다. 활발한 양이온성 폴리머화 메커니즘의 결과로 옥사졸리늄 또는 옥사지니움 말단기는 아미노 에스테르 말단기를 거쳐서 더 안정한 히드록시 아미드로 알카리성 가수분해에 의해 전환될 수 있다. 모노히드록시 관능성 폴리-2-알킬-2-옥사졸린 또는 폴리-2-알킬-2-옥사진의 제조의 대안적인 경로는 개시제의 종류로 2-(4-히드록시페닐)-N-메틸-

2-옥사졸리니움 트리플루오로메탄설포네이트를 가지고 폴리머화하는 것이다(A. Groß G. Maier, O. Nuyken, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2811-2826 (1996)). 알킬 치환기의 선택을 통해 상용성을 조절할 수 있다. 예를 들면, 폴리-2-에틸-2-옥사졸린의 수용성은 매우 극성인 시스템에서 적합하게 하는 반면 예컨대 폴리-2-라우릴-2-옥사졸린은 무극성 시스템에서 상용성이 있다. 2-에틸-2-옥사졸린 및 2-라우릴-2-옥사졸린으로부터 형성되는 블록 공중합체에서, 그 중합체의 광범위한 상용성이 주목된다. 그러한 폴리-2-알킬-2-옥사졸린 또는 폴리-2-알킬-2-옥사진은 수 평균 분자량  $M_n$ 이 종기로는 300 내지 20000 g/몰이고, 더 종기로는 500 내지 10000 g/몰이다.

[0067] 예를 들어 보편적인 페이스트 영역에서와 같이 넓은 상용성이 필요한 응용에서, 일반식 (I)의 상이한 화합물의 혼합물과 함께 제조한 부가 화합물을 사용하는 것은 유리한 면이 자주 있다. 예컨대, 본 발명의 부가 화합물이 수성 및 무극성 시스템의 보편적인 틴팅(tinting) 페이스트에서 사용될 경우, 일반식 (I)의 무극성 화합물과 수용성의 조합이 유리하다.

[0068] 일반식 (I)의 화합물의 수 평균 분자량  $M_n$ 은 20000 g/몰 미만이고, 종기로는 10000 g/몰을 초과하지 않고, 더 종기로는 5000 g/몰을 초과하지 않고, 매우 종기로는 3500 g/몰을 초과하지 않는 것이며, 아주 종기로는 2000 g/몰을 초과하지 않는 것이다. 최소 분자량  $M_n$ 은 종기로는 100 g/몰, 더 종기로는 150 g/몰, 매우 종기로는 200 g/몰, 가장 종기로는 400 g/몰이다. 일반식 (I)에 따라, 유리하게는 사용된 화합물의 50 몰% 미만이 수 평균 분자량이 100 g/몰 미만이어야 하고, 더 종기로는 25 몰% 미만, 매우 종기로는 15 몰% 미만, 및 가장 종기로는 0 몰%가 수 평균 분자량이 100 g/몰 미만이어야 한다.

[0069] 일반식 (I)의 일관능성 화합물과의 반응에 있어서, 원래 사용된 유리 NCO기 중 15% 내지 90%, 종기로는 20% 내지 70%, 더욱 종기로는 25% 내지 60%가 반응한다.

[0070] 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성 화합물들의 예는 디올 및 트리올이고, 각각 탄소 원자가 2 내지 12개인 3차 아미노기가 없는 디아민 및 트리아민, 디히드록시디알킬 설퍼아이드 및 디히드록시 설퍼온이다. 예로는 부탄디올, 헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 지방산 디알칸올아미드, 티오디글리콜, 디(4-히드록시-페닐)설퍼, 그리고 평균 관능성이 2 내지 3인 히드록시 관능성 폴리부타디엔을 들 수 있다. 일반식 (I)의 화합물들 중 하나의 양호한 그룹은 탄소원자가 2 내지 4, 종기로는 2개인 알킬렌기를 가지며, 수 평균 분자량  $M_n$ 이 종기로는 200 내지 2000 g/몰, 더 종기로는 400 내지 1500 g/몰인 폴리옥시알킬렌 글리콜이다. 3 히드록실기를 갖는 에톡실레이트는 예컨대 출발 성분으로서 삼관능성 알콜을 사용하여 중합함으로써 얻어진다. 바람직한 폴리옥시알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜이다.

[0071] 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성 화합물로서, 또한 이미 설명한 하나 이상의 락톤, 종기로는 엡실론-카프로 락톤을 디- 또는 트리-히드록시 출발 성분을 사용하여 중합함에 의해 얻을 수 있는 것들을 사용할 수 있다. 이러한 폴리에스테르폴리올은 수 평균 분자량  $M_n$ 이 종기로는 500 내지 2000 g/몰이다. 좋은 출발 성분은 부탄디올 또는 에틸렌글리콜이다. 그러나, 상술한 디올 또는 트리올이 또한 적합한 출발 성분일 수 있다.

[0072] 하나의 양호한 실시 상태에 있어서, 일반식 (I)의 다관능성 화합물은 디- 또는 트리-관능성 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리에테르-폴리에스테르이다.

[0073] 일반식 (I)의 다관능성 화합물로서, 폴리우레탄, 폴리에테르-폴리우레탄, 폴리에스테르-폴리우레탄 및/또는 폴리에테르-폴리에스테르-폴리우레탄을 사용할 수 있는데, 이들은 일반식 (I)에 의한 대응하는 1 관능성 화합물에 유사한 디히드록시 화합물을 사용한 디이소시아네이트의 첨가 반응에 의해 얻을 수 있다. 이러한 일반식 (I)에 의한 우레탄 함유 화합물들은 평균 관능성이 2 보다 크지 않은 것이 바람직하며 수 평균 분자량은 300 내지 2500 g/몰, 종기로는 500 내지 1500 g/몰이다.

[0074] 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성 화합물은 폴리이소시아네이트와 일반식 (I)의 일관능성 화합물의 반응 생성물들 사이에 가교를 일으킨다. 출발 생성물은 예컨대 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성 화합물들이 분자의 중심을 구성하고, 그의 잔류 이소시아네이트기가 일반식 (I)의 일관능성 화합물과 반응하였거나 반응하는 폴리이소시아네이트가 그것에 부착되는 양으로 사용될 수 있다. 또한 초과가교 또는 불충분가교가 존재할 수 있음이 당연하다.

[0075] 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성 화합물의 반응의 경우에 있어서, 원래 사용된 NCO기 중 0 내지 45%, 종기로는 0 내지 25%를 반응시키는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 생성물은 일반식 (I)의 디- 또는 트리-관능성



화합물의 사용 없이 전적으로 얻어진다.

[0076] 본래 사용된 성분 (a) 폴리이소시아네이트의 NCO기의 총계의 적어도 20%, 더 좋기로는 적어도 25%이고, 90% 이하, 좋기로는 80% 이하, 더욱 좋기로는 70% 이하가 일반식 (I)의 화합물과 반응한다.

[0077] 폴리이소시아네이트와 일반식 (I)의 여러가지 화합물과의 반응은 단일 반응 공정 또는 2 이상의 연속 반응 공정으로 수행될 수 있다. 이는 임의의 순서로 일어날 수 있다. 그러나, 많은 경우에, 폴리이소시아네이트를 일관성 화합물과 반응시킨 다음, 다관능성 화합물과 반응시키는 순서로 연속적으로 반응시키는 것이 유리하다. 이소시아네이트 첨가는, 각 반응물의 반응성에 따라, 이러한 종류의 반응에 대해 통상적인 온도 범위인 실온으로부터 약 150℃까지의 온도 내에서 일어날 수 있다. 부반응의 촉진 및 감소의 목적으로, 예컨대 트리에틸아민, 디메틸시클로헥실아민, N-메틸모르포린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 및 유사 화합물 등의 3차 아민 및 특히 티타늄 에스테르 드의 유기금속 화합물, 철(III) 아세틸아세토네이트 드의 철 화합물, 예컨대, 틴 디아세테이트, 틴 디옥테이트, 틴 디라우레이트 또는 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트 등의 지방족 카르복시산의 틴 디알킬 염의 디알킬 유도체 등의 통상적인 종래 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 촉매들은 통상적으로 이소시아네이트 100 중량부에 대해 0.0001 내지 0.1 중량부로 사용된다.

[0078] 성분 (c)

[0079] 성분 (c1)

[0080] 사용되는 일반식 (II)에 따른 화합물 M-Q는, M은 수 평균 물질량이 1,000 g/몰 이하이고, 좋기로는 500 g/몰 이하이고, 더 좋기로는 300 g/몰 이하인 유기 라디칼이며, i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는 ii) 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기를 포함하고, Q는 NH<sub>2</sub>, OH 또는 NHR (여기서, R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기)인 화합물이다.

[0081] i) M은 좋기로는 OH기를 1 내지 10, 더 좋기로는 1 내지 5, 그리고 매우 좋기로는 1 내지 3, 가장 좋기로는 1 내지 2개 함유한다. 1차 OH기가 좋다.

[0082] 3차 아미노기와 OH기를 갖는 M-Q의 실시예로는, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 아미노프로필메틸에탄올아민, 3-(디에틸아미노)프로판-1,2-디올, 테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, 비스(2-히드록시에틸)도데실아민, 그리고 비스(2-히드록시-에틸)옥타데실아민이 있다.

[0083] 화합물 M-Q가 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기를 갖는 경우, M은 좋기로는 -R<sup>a</sup>-Si(OR)<sup>b</sup><sub>m</sub>(R<sup>c</sup>)<sub>3-m</sub>기이고, 여기서 R<sup>a</sup>는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬렌 라디칼 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 라디칼이고, R<sup>b</sup> 및 R<sup>c</sup>는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이며, m은 1 내지 3이다.

[0084] 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하는 화합물 M-Q로는, 3-(N-알릴아미노)프로필트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리메톡시실란, 1-아미노-2-(디메틸에톡시실릴)프로판, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸디메틸메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸메틸디메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)페닐트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노메틸트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-11-아미노운데실트리메톡시실란, 3-(m-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란, m-아미노페닐트리메톡시실란, p-아미노페닐트리메톡시실란, N-3-[아미노(폴리-프로필렌옥시)]아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디이소프로필에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시-실란, 11-아미노운데실트리메톡시실란, 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(메틸디에톡시실릴-프로필)아민, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민, 비스[(3-트리메톡시실릴) 프로필]에틸렌디아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, n-부틸아미노프로필트리메톡시실란, t-부틸아미노프로필트리메톡시실란, N-시클로헥실아미노-프로필트리메톡시실란, 3-(2,4-디니트로페닐아미노) 프로필트리메톡시실란, N-에틸아미노이소부틸메틸-디에톡시실란, N-에틸아미노이소부틸트리메톡시실란, N-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로필)-3-아미노프로필트리-에톡시실란, N-메틸아미노프로필메틸디메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노메틸트리메톡시실란, N-페닐아미노메틸트리메톡시실란, 3-(N-스티릴메틸)-2-아미노에틸아미노)프로필트리메

특시실란, (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌-트리아민, (3-트리에톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민, N-시클로헥실아미노메틸메틸디에톡시실란, N-시클로헥실아미노메틸트리에톡시실란, N-페닐아미노메틸트리에톡시실란 또는 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 1종 이상을 선택하는 것이 좋다. 말단 알콕시기는 히드록시 관능성을 부여하기 위하여 물 또는 수용성 매질에서 가수분해될 수 있다.

[0085] 알콕시실란 함유 부가물은, 특히 예컨대 아크릴기와 공동가교가능한(co-crosslinkable) 라디칼 Y와의 조합으로서, 이들이 반응하여 특히 강한 결합을 형성하고, 그로 인하여 접착 및 물리적 특성들에서의 향상을 가져올 수 있는 석영 또는 유리 섬유 등의 히드록시 함유 표면에 적합하다.

## [0086] 성분 (c2)

[0087] 차단제는 이소시아네이트기와 함께 가역 반응에 사용된다. 반응 후에 이것으로부터 차단제는 예를 들면, 열적으로 다시 제거될 수 있는데, 이는 상기 이소시아네이트기는 반응에 다시 이용될 수 있음을 의미한다. 본 기술 분야에서, "차단하는 이소시아네이트"는 본 기술 분야의 보통의 기술을 가진 자들에게 익숙한 용어이다. 차단제는 블록 이소시아네이트의 제조에 사용된다.

[0088] 적절한 차단제는 종래 기술에서 알려져 있는, 예를 들면, 락탐, 옥심, 말론산 에스테르, 알킬 아세토아세테이트, 페놀, 그리고 또한 아민, 예컨대 부탄올 옥심, 아세톤 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디메틸피라졸, 디에틸 말론산, 에틸 아세토아세테이트, 엡실론-카프로락탐 또는, 예컨대 이들 차단제의 필요에 따른 혼합물이 있다. 전술한 화합물의 군 중에서 차단제로서 제외되는 것은, 이소시아네이트기와 비가역적으로 반응하는 1개 이상의 기를 운반하는 가역적으로 이소시아네이트기를 차단하는 기를 제외하는 화합물 종류이다. 예를 들면, 특히 일반식 (I)의 정의 내에 포함되는 화합물 종류가 대표적이다. 이들 화합물에 상응하는 종류의 대표적인 것은 성분 (b)에 배타적인 것으로 지정된다.

[0089] 부탄올 옥심, 이미다졸, 디메틸피라졸, 그리고 엡실론-카프로락탐 또는 이들 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 선호된다. 특히, 이미다졸 및 3,5-디메틸피라졸이 선호된다.

[0090] 블록 폴리이소시아네이트기는 예를 들면, 종래 기술로 알려진 방법의 반응에 따라 제조된다. 이들 방법은, 예를 들면 Liebigs Annalen, 1949, Volume 562, 205~299 페이지에 기술되어 있다. 블록 폴리이소시아네이트 부가물은 차단제와 함께, 또는 말론산 에스테르 등과 같은 C-H-산성 차단제의 경우, 양자제거제 (deprotonating agent)와 함께 이소시아네이트기의 직접 반응에 의하여 제조될 수 있다.

## [0091] 성분 (c3)

[0092] 성분 (c3)는 선택적인 것으로, Z-Q라는 일반식 (III)으로 나타낸다. Z기는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO 반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이다. 상기 라디칼 Z는, 종기로는 헤테로사이클릭 고리 시스템의 3차 고리 질소 원자의 모양으로 적절한 1종 이상의 3차 아미노기를 갖는 지방족 또는 지환족기이다. 3차 아미노기 또는 3차 고리 질소를 갖는 헤테로사이클릭 고리 시스템은 Q기에 직접적으로 또는 유기 브리징기 ("스페이서")를 통하여 부착될 수 있다. 3차 아미노기 또는 3차 고리 질소의 헤테로사이클릭 고리 시스템을 경유하는 스페이서는 종기로는 2 내지 10, 더 종기로는 2 내지 5개의 탄소 원자들을 포함하는 Q기에 부착될 수 있다. 특히 종기로는, 2 내지 10, 매우 종기로는 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 또는 동일한 탄소 원자 수를 갖는 폴리에테르기인 것이 좋다. Q기는 성분 (c1)으로 정의된다.

[0093] 일반식 (III)의 화합물 Z-Q로 사용될 수 있는 화합물은, 예를 들면 (N,N-디에틸아미노)에탄올, (N,N-디메틸아미노)에탄올, (N,N-디메틸아미노)프로판올, 2-(디에틸아미노)에틸아민, 3-(디메틸아미노)프로필아민, 3-(디에틸아미노)프로필아민, N,N-디에틸-1,4-부탄디아민, 1-디에틸아미노-4-아미노펜탄 등과 같은 3차 아미노기를 갖는 모노히드록시 아민, 또는 3차 아미노기와 1차 아미노기 또는 2차 아미노기를 갖는 지방족 디아민으로 구성되는 군 중 어느 하나의 기가 될 수 있는데, 3-(디메틸아미노)프로필아민과 (N,N-디에틸아미노)에탄올인 것이 좋다.

[0094] 추가 Z기의 경우에 있어서, 종기로는 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌기를 통하여 Q기에 부착되는 고리 질소 원자인 1고리 (monocyclic) 또는 2고리 헤테로사이클릭 기이다. 종기로는, 헤테로사이클릭은 트리아졸, 피리미딘, 이미다졸, 피리딘, 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘, 벤지미다졸, 벤조티아졸 및/또는 트리아진이고, 이미다졸 및 벤지미다졸이 더 좋다. 이 헤테로사이클릭들은 1개 이상의 치환기를 함유할 수 있다. 그들은 종기로는, 1 내지 6개, 종기로는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 (이 경우, 메톡시기가 좋음) 알킬 및/또는 알콕

시기 또는 3차 아미노기 중에서 1개를 가진다.

[0095] 헤테로사이클릭기가 고리 질소 원자 및 종기로는 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌기를 통하여 Q기에 부착되는 것이 좋다. 헤테로사이클릭기는 당연히 질소 원자를 제외하고, 추가 고리 질소 원자를 포함하여 추가 헤테로 원자를 함유할 수 있다.

[0096] 일반식 (III)의 화합물의 추가 예로서는, N-(3-아미노프로필)이미다졸, N-(3-아미노프로필) 모르폴린, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 1-메틸-피페라진, 아미노에틸피페라진을 들 수 있다. 이들 화합물의 특성은, 이들이 분자당 NCO기들과 반응할 수 있는 최소 1개의 제레비티노프 (Zerewitinoff) 수소 원자를 갖는 최소 1개의 반응기를 함유하고, 이들은 추가적으로 반응성 수소가 없는 질소 함유 염기성 기 (basic group)를 함유하고 있다는 점이다. 종래 기술에 의하면 이들 염기성 기는 그들의 pKa 값 (US-A-제3,817,944호, 제4,032,698 및 제4,070,388호를 참조)에 의해 특징지어진다. pKa값이 종기로는 2 내지 14, 더 종기로는 5 내지 14, 매우 종기로는 5 내지 12인 염기성 기를 함유하는 화합물이 좋다. 상기 pKa값은 표(表) 작성 작업으로부터 취할 수 있다. 상기 지시된 한계 값들은 25℃, 물에서 0.01 몰 농도로 측정된 pKa 값을 말한다. 이들 염기성 기는 본 발명에 의한 부가 화합물에 본 발명의 기술 분야에서 공지된 종류의 염기성을 똑같이 제공한다.

[0097] 화학식 Z-Q의 화합물들은 예를 들면, (메타)아크릴레이트 또는 에폭사이드와 아민 또는 질소 함유 헤테로사이클릭 환 시스템을 반응시켜서 얻을 수 있다. (메타)아크릴레이트 및 질소 함유 헤테로사이클릭 환 시스템 간의 반응 생성물의 예로서는, 질소 함유 헤테로사이클릭 환 구조와 (메타)아크릴산의 히드록시에틸 에스테르 및 히드록시프로필 에스테르와의 반응 생성물을 들 수 있고 하기 구조 요소는 헤테로사이클릭 환 구조의 질소에 부착된다:

[0098] -프로피온산 2-히드록시에틸 에스테르, -프로피온산 2-히드록시프로필 에스테르, -2-메틸프로피온산 2-히드록시에틸 에스테르 및 -2-메틸프로피온산 2-히드록시프로필 에스테르, 그리고 이들의 에톡실화 및/또는 프로톡실화 유도체. 아크릴산 에스테르가 좋다.

[0099] 아민과의 반응은 비슷하게 진행된다.

[0100] 아민 또는 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물과 에폭사이드의 반응을 통하여, 또한 화합물 Z-Q를 제조하는 것이 가능하다. 상기 반응 중, 형성된 Q기는 2차 히드록실기이고, 3차 아미노 기는 반응에 참여한 질소 원자에서 형성된다.

[0101] 본 발명의 부가 화합물을 제조하기 위하여, 또한, 폴리이소시아네이트 및/또는 성분 (b) 및/또는 성분 (c)의 혼합물 등과 같이 서로 다른 출발 물질의 혼합물을 이용할 수 있다. 2종 이상의 성분 (a), (b1), (b2) 또는 (c)들의 각 대표 물질을 화학량론적 과량으로 또는 화학량론적 부족량으로 사용할 수 있다. 그러나, 비율은 이소시아네이트 기가 실질적으로 반응을 수행할 수 있도록 선택하는 것이 좋다. 이것은, 종기로는 최소 90%, 더 종기로는 최소 95%, 매우 종기로는 최소 98%, 그리고 이상적으로는 이소시아네이트기 모두가 반응을 수행하는 것을 의미한다.

[0102] 부가 화합물의 염기성 기들의 장점은 염을 형성할 수 있다는 것이다. 본 발명의 목적을 위하여, 이들은 상응하는 염을 형성하는데 있어서 분산제로 사용될 수도 있다. 어떤 경우에는, 그러한 부분적인 또는 전체적인 염의 형성에 의하여, 개선된 활성 및/또는 향상된 용해성 또는 상용성을 얻는 것이 가능하다. 생성물의 염기성이 예를 들면, 산 촉매계에서 붕괴 인자인 경우에도, 부분적 또는 전체적인 중화에 의하여 종종 개선이 달성될 수 있다.

[0103] 상기 염은 1개 이상의 유기산 또는 무기산으로 중화시키거나 또는 4차화 (quaternization)에 의하여 결과 반응 생성물로부터 얻을 수 있다. 사용되는 산의 양은 그 사용 분야에 따라 좌우된다. 사용되는 산의 양은 그 사용 분야에서 안내되어 있다. 각 개별적인 경우에 따라, 산 성분은 등몰량으로, 과량으로, 또는 부족량으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리카르복실산에서, 산 특성을 생성물에 부여하기 위하여 중화시킨 염기성 기당 최대 동량의 폴리카르복실산을 사용하는 것이 가능하다. 대략 등몰량으로 중화를 수행하는 것이 좋다. 양호한 염은 유기 카르복실산 또는 산성 포스포릭 에스테르의 염이다. 그러한 산성 포스포릭 에스테르의 예는 EP 제893 155호, EP 제417 490호 및 US 제5 143 952호에 기재되어 있다. 카르복실산의 예는 단쇄 또는 장쇄 지방산, 포름산, 아세트산, 네오데칸산, 올레산, 톨유 지방산, 스테아르산, 리시놀레산, 천연 포화 또는 불포화 식물성 또는 동물성 지방산 및 그들의 말레인 무수물 첨가물, 말레인, 푸마르산, 숙신산, 도데세닐숙신산, 5-노보르렌-2,3-디카르복실산, 아디프산, 글루타르산, 벤조산, 니트로벤조산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 이합체화 또는 삼합체화된 지방산, 시트르산 및 아비에트산 등의 지방족 및/또는 방향족 카르복실

산이다.

- [0104] 본 발명의 부가 화합물이 히드록실기를 함유하는 경우, 필요하다면 이후에라도 전체적으로 또는 부분적으로, 최소한 2개의 카르복실기 또는 그들의 무수물을 갖는 폴리카르복실산과 에스테르 형성 반응이 이루어지는데, 각 히드록실기가 반응하기 위하여 폴리카르복실산 또는 상기 폴리카르복실산 무수물은 최소 0.8분자의 양으로 사용된다. 따라서, 반응한 상기 부가 화합물들은 반응된 OH기에 대하여 1개 이상의 카르복실기를 함유하고, 이들 카르복실기는 아미노기와 함께 염을 형성할 수 있다. 그러한 폴리카르복실산의 예로서는, 말레인산, 푸마르산, 숙신산, 도데실숙신산, 5-노보르렌-2,3-디카르복실산, 아디프산, 글루타르산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 이합체화 또는 삼합체화된 지방산이 있다. 말레인산 무수물, 숙신산 무수물, 도데세닐숙신 무수물, 프탈산 무수물 및 테트라히드로프탈 무수물 등과 같은 1,2-디카르복실산의 무수물을 사용하는 것이 좋다.
- [0105] 본 발명의 부가 화합물은 에틸렌성 불포화기를 함유하지 않는 것이 좋다.
- [0106] 폴리이소시아네이트를 사용할 때, 평균 최소 2.5개의 유리 이소시아네이트 기를 갖는 분지형, 즉, 비선형, 폴리우레탄 구조가 형성되도록 사용되는 것이 좋다. 따라서, 본 발명에 따르면 비선형 부가 화합물이 특히 좋다.
- [0107] 본 발명의 부가 화합물의 제조는 점도에 따라 벌크(bulk)로 또는 적당한 용매, 용매 혼합물 또는 기타 적합한 운반 매체(carrier media)의 존재하에서 종래 기술과 유사하게 수행할 수 있다. 적합한 용매 또는 운반 매체는 모두 선택한 반응 조건 하에서 반응성이 없거나 반응물에 대한 반응성이 무시할 수 있을 정도인 것들로서 반응물 및 반응 생성물을 최소한 부분적으로는 녹일 수 있다. 예로는, 톨루엔, 자일렌, 지방족 및/또는 지환족 벤진(benzine) 일부(fractions) 등의 탄화수소, 클로로포름, 트리클로로에탄 등의 염소화 탄화수소, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 고리식 및 비고리식 에스테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 등의 폴리알킬렌 글리콜 디알킬 에테르, 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 폴리카르복실산의 에스테르 등의 폴리알킬렌 글리콜, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 부티로락톤, 디메틸 2-메틸글루타레이트, 트리아세틴, 프탈레이트 등의 에스테르 또는 기타 가소제, 디- 또는 폴리카르복실산 에스테르, 소위 "이염기성 에스테르"라고 불리는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>4</sub> 디카르복실산의 디알킬 에스테르, 에틸 글리콜 아세테이트 등의 알킬 글리콜 에스테르, 메톡시프로필 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산논, 아세톤 등의 케톤, 디메틸포름아마이드, N-메틸피롤리돈 등의 산 아미드 등이다. 상기 용매 또는 용매들 및/또는 운반 매체는 계획된 사용 분야를 고려하여 선택하는 것이 유리하다. 예컨대, 물로 희석될 수 있는(water-thinnable) 코팅 시스템에서 사용을 위한 본 발명의 부가 화합물용 또는 안료 합성 후 수성 현탁액에서 코팅 안료용으로는 완전히 또는 부분적으로 물로 희석될 수 있는(water-dilutable) 용매를 사용하는 것이 유리하다. 생성물이 사용되어야 할 곳, 예컨대 VOCs(휘발성 유기 화합물)를 원치 않는 경우에 있어서, 배합은 가능한 한 용매가 존재하지 않아야 하거나 또는 적절한 고비점(high-boiling) 운반 매체에서 일어나야 한다.
- [0108] 사용 분야에 따라, 합성을 위해 사용된 용매는 반응 화합물에 잔류하는 것이 가능하며, 또는 그들은 완전히 또는 부분적으로 제거되고, 적절한 다른 용매 또는 운반 매체로 교체될 수 있다. 상용성에 따라, 본 발명의 부가 화합물은 또한, 예컨대 수지류, 수지 용액류, 반응성 희석제, 결합제 또는 기타 습윤제 및 분산제 등의 기타 종래 기술의 첨가제, 침강 방지제(anti-settling agent), 실리콘 등의 표면 활성 첨가제 등과 조합될 수 있다.
- [0109] 용매는, 예컨대 적절한 감압 하 및/또는 물의 첨가와 함께 공비적으로(azeotropically) 증류에 의해 제거될 수 있는데, 그러한 제거는 전면적이거나 부분적이다. 대안으로, 활성 물질을 침전법으로, 즉 지방족 탄화수소, 예컨대 헥산 등의 비용매를 첨가하고, 이어서 여과에 의해 분리하고, 원한다면 건조함으로써 분리할 수 있다. 그다음 이러한 방법들 중 하나에 의하여 얻어진 활성 물질은 특정한 사용 분야에 적합한 용매로 희석될 수 있으며, 예컨대 분말 코팅 물질의 경우에 있어서는 있는 그대로 사용될 수도 있다. 필요하다면, 적당한 고비점 용매를 첨가한 후, 첨가 생성물이 용해된 용매를 감압 하 및/또는 물의 첨가와 함께 공비적으로 증류하여 제거할 수 있다. 이러한 방식으로 첨가 생성물은 각 응용 분야에 적합한 운반 매체로 전달될 수 있다. 적용을 위하여, 고체로의 사용시 분말 코팅 물질 또는 특정 플라스틱 공정 방법 등을 사용하는 것이 좋고, 상기 추가 화합물은 또한 폴리머에 대한 종래 기술에서 알려진 기타 공정 수단에 의하여 고체 형태로 전환될 수 있다. 그러한 공정의 예로는 미세 캡슐 형성, 분무 건조, SiO<sub>2</sub> 등과 같은 고체 캐리어에의 흡착 또는 예컨대 PGSS 공정 (기체 포화 용액의 입자)이 있다.
- [0110] 반응은 통상의 촉매, 예컨대 디부틸틴 디라우레이트 등의 유기 주석 화합물, 철 아세틸아세토네이트 등의 기타 유기 금속 화합물, 트리에틸렌디아민 등의 3차 아민 또는 효소 등의 존재 하에서 수행될 수 있다.
- [0111] 일반식 (I)의 치환기, 성질, 비율 및/또는 그들의 분자량을 변화시킴으로써, 상이한 응용 분야에 본 발명 부가



화합물의 특성들을 적합하게 하는 것이 가능하다. 예를 들어, 용해도 및 상용성을 매우 다양한 용매, 운반매체, 결합제, 수지, 고체 그리고 적절한 경우, 본 발명의 부가 화합물이 사용되는 코팅 및 몰딩 물질에 존재하는 고분자 화합물과 조화하도록 할 수 있다.

[0112] 수계(water-based) 코팅 재료 등의 높은 극성 시스템용으로, 예컨대 라디칼 Y는 특정한 사용 부위에 충분한 수준의 물에 대한 용해도를 달성하기 위해 폴리에틸렌 옥사이드 등의 극성기를 충분히 고비율로 포함해야만 한다. 그러나 특정 응용분야에 있어서는, 이것이 물에 대한 민감성의 불필요한 증가를 일으킨다면, 이러한 친수성기 비율이 또한 너무 높지 않아야 한다.

[0113] 장유성 알키드(long-oil alkyd) 도료, PVC 플라스틱졸 또는 폴리올레핀 등의 비극성 시스템용의 경우 적당한 비율의 비극성기가 있어야 하며, 안료 농축물 등 넓은 상용성이 중요한 시스템용으로는, 예컨대 극성기 및 비극성기의 균형있는 조합이 유리하다.

[0114] 예를 들어 테카메틸시클로펜타실록산 등의 실리콘 오일에서의 분산의 경우, 화장품 제조에서의 경우, 예를 들어 폴리디메틸실록산 함유 부가 화합물이 특히 적합하다. 만약 부가 화합물이 예를 들어 폴리우레탄 수지 내 또는 결합제가 폴리우레탄인 코팅 물질 내에 사용된 경우라면, 일반식 (I)의 출발 화합물에 존재하는 기에 의해, 또한 우레탄기 또는 폴리우레탄과 상용성이 있는 것으로 당업자에게 알려진 유사한 기를 포함하는 분자인 본 발명의 부가 화합물을 사용하는 것이 유리하다. 예를 들어 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 알키드 레진, 그리고 기타 폴리머에도 필요한 변경을 가하여 동일하게 적용될 수 있다.

[0115] 이는 또한 필요한 변경을 가하여 성분 (c)의 치환기에 대해서도 적용되며, 이는 분산되어지는 사용된 고체에 대한 본 발명 부가 화합물의 친화도에 특히 영향을 미친다.

[0116] 표면 활성 치환기를 가지는 본 발명의 부가 화합물은 이들을 사용으로 생산되는 기질의 표면 장력을 변경할 수 있다. 만약, 예를 들면, 탄소 원자가 12개 보다 더 많은 긴사슬 알킬기 등의 비극성기, 폴리디메틸실록산 함유 및/또는 퍼플루오로알킬 함유 작용기가 존재하는 경우, 생성물은 액체 유기 또는 수성 시스템 또는 고체 시스템의 표면 장력을 감소시키는데 적합하고, 예를 들어 침지(wetting) 특성, 염색성, 인쇄가능성, 유동성 및 기포성과 같은 관련된 특성들에 영향을 주는데 적합하다. 이소시아네이트 또는 예로는 멜라민 수지를 기재로 한 2-성분 시스템, 에폭사이드를 함유하는 시스템, UV-경화 또는 전자빔-경화 페인트 및 인쇄 잉크처럼 방사-경화 코팅 또는 불포화 폴리에스테르 시스템과 같은 OH기, COOH 기 및/또는 이중 결합으로 반응성을 나타내는 시스템에서는 예를 들어, OH기, COOH기 및/또는 불포화기 등을 함유하는 본 발명 부가 화합물의 사용을 통해 공동가교가 이루어지는 것이 가능하며, 접착, 고체의 통합, 물리적 특성 및 이동 행동에서의 향상을 가져온다. 예를 들어 높은 가공 온도의 결과로서, 변색과 같은 원하지 않는 불리함을 가져오는 이중 결합이 존재하는 응용분야에서, 가능한 한 불포화기가 없고 좋기로는 전혀 없는 본 발명의 부가 화합물을 사용하는 것이 유리하다.

[0117] 본 발명 부가 화합물의 수 평균 분자량  $M_n$ 은 유리하게는 적어도 500 g/몰, 더 좋기로는 적어도 800 g/몰, 매우 좋기로는 적어도 1200 g/몰, 그리고 이상적으로는 적어도 2000 g/몰이다.

[0118] 본 발명은 또한 아래와 같은 본 발명의 부가 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0119] (a) 분자 당 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트를,

[0120] (b) 다음 일반식 (I)의 화합물의 1종 이상과,

[0121] 
$$Y-(XH)_n \quad (I)$$

[0122] 상기 식에서,

[0123] XH기는 이소시아네이트에 대한 반응성기이고,

[0124] Y는 이소시아네이트에 대한 반응성이 없으며, 3차 아미노기와 가수분해될 수 있는 실란기를 함유하지 않고, 1종 이상의 지방족, 지환족 및/또는 방향족기를 포함하는 단량체 또는 중합체 작용기로서,

[0125] n은 1, 2 또는 3이고,

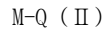
[0126] 일반식 (I)의 상기 화합물은 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 20,000 g/몰 미만이며, 성분 (c2)의 정의에 포함되는 화합물을 나타내지 않고,

[0127] 단, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 20% 내지 90%가 일반식 (I)의 화합물과 반응하면, 일반식 (I)의 화합물의

50 몰% 이상에 대하여  $n=1$ 이고,

(c) 다음으로 구성되는 군의 1종 이상의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 것으로,

(c1) 일반식 (II)의 화합물



상기 식에서,

M은 수 평균 물질량이 10,000 g/몰 미만인 유기 라디칼이며,

i) 1종 이상의 3차 아미노기와 1종 이상의 히드록시기, 또는

ii) 일반식 (I)의 화합물의 100%에 대하여  $n=1$ 인 경우, 1종 이상의 가수분해될 수 있는 실란기이고, Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기

를 함유,

(c2) 이소시아네이트기에 대한 차단제,

(c3) 일반식 (III)의 임의의 화합물,

(III)



상기 식에서,

Z는 1종 이상의 3차 아미노기를 가지고, NCO-반응기를 함유하지 않는 유기 염기성 라디칼이고,

Q는  $NH_2$ , OH 또는 NHR이고, 여기서 R은 탄소 원자를 1 내지 18개 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,

(a), (b) 및 (c)의 반응 생성물 내에 존재하는 임의의 히드록실기는, 필요에 따라 2종 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산 또는 그들의 무수물과 반응하고, 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산 무수물은 0.8 분자 이상의 양으로 각 히드록실기와 반응하는데 사용되고,

최소 10%, 좋기로는 20%, 더 좋기로는 40%의 성분 (a)의 이소시아네이트기가 성분 (c)와 반응하고, 성분 (c)로서 1종 이상의 성분 (c1) 및/또는 성분 (c2)의 최소 5 몰%가 제조에 사용되고, 성분 (a)의 이소시아네이트기의 최소 0 내지 50%, 좋기로는 0% 내지 35%, 더 좋기로는 0%가 1종 이상의 성분 (c3)와 반응하는 것을 조건으로 한다.

상기에서 이미 기술한 바에 상응하는 본 발명의 방법에서 성분 (a), (b) 및 (c)가 사용된다.

본 발명의 방법은 먼저, 성분 (a)의 모든 화합물이 성분 (b)의 화합물과 반응하고, 이어서 남아있는 이소시아네이트기들이 성분 (c)의 화합물과 반응을 수행하도록 하는 것이 좋다.

추가로,  $n=1$ 이고,  $n=2$  또는  $n=3$ 인 일반식 (I)의 화합물을 사용할 때, 먼저 성분 (a)의 폴리이소시아네이트를  $n=1$ 인 일반식 (I)의 화합물과 반응시키고, 이어서  $n=2$ , 또는  $n=3$ 인 일반식 (I)의 화합물과 반응을 수행하도록 하는 것이 유리하다.

본 발명은 전술한 본 발명의 부가 화합물의 습윤제, 분산제 및 분산 안정제로서의 용도를 추가로 제공한다.

본 발명은 액체 시스템 속의 혼입되고 분산제 및 분산 안정제, 또는 습윤제로서의 이 부가 화합물들로 코팅한 분말형 또는 섬유형 고체를 추가로 제공한다.

본 발명의 부가 화합물은 종래 기술의 대응물에 대신하여 분산제, 분산 안정제 또는 습윤제로서 사용할 수 있다. 따라서, 특히 그들이 안료 및/또는 충전제와 같은 고체를 함유한다면, 예를 들어, 그들은 도료, 인쇄 잉크, 기타 잉크, 예를 들면 잉크젯 잉크, 종이용 코팅제, 피혁 및 식물 착색제, 페이스트, 안료 농축물, 세라믹, 화장품 제제의 제조 또는 공정에서 사용될 수 있다. 그들은 예컨대 폴리비닐 클로라이드, 포화 또는 불포화 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 에폭시 수지, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀류와 같은 합성, 반합성 또는 천연 고분자 물질을 기초로 한 몰딩 조성물의 제조 또는 가공과 관련하여 사용되는 것도 또한 가능하다. 실시예에 의하면, 캐스팅 조성물, PVC 프라스틱졸, 젤코트, 폴리머 콘크리트, 인쇄된 회로기판, 산업용 도료, 목재 및 가구용 바니시, 운송수단 마감재(vehicle finishes),

선박용 도료, 항부식 도료, 캔 코팅제 및 코일 코팅제, 장식 도료 및 건축 도료를 제조하는데 부가 화합물을 사용하는 것이 가능하며, 여기에 결합제 및/또는 용매, 안료 및 필요에 따라 충전제, 부가 화합물, 및 일반적인 보조제가 혼합된다.

- [0151] 부가 화합물은 종기로는 안료 및/또는 충전제를 포함하는 안료 농축물, 도료, 페이스트 및/또는 몰딩 조성물을 생산하는데 사용할 수 있다.
- [0152] 일반적인 결합제의 예로는 폴리우레탄, 셀룰로오스 니트레이트, 셀룰로오스 아세토부타레이트, 알키드, 멜라민, 폴리에스테르, 염화 고무, 에폭사이드 및 아크릴레이트 계의 수지들이 있다. 물을 기초로 한 코팅제의 예로 예컨대 자동차 차체에서의 음극(cathodic) 또는 양극(anodic) 전착(電着) 코팅제 등이 있다. 추가적인 예들로 렌더(renderers), 실리케이트 도료, 에멀전 도료, 물로 희석가능한 알키드(water-thinnable alkyds)를 기초로 한 수성 도료, 알키드 에멀전, 혼성 시스템, 2 성분 시스템, 폴리우레탄 분산제 및 아크릴레이트 분산제가 있다.
- [0153] 본 발명의 부가 화합물은 예컨대 안료 농축물과 같은 고체 농축물의 제조에도 또한 특히 적합하다. 그러한 목적을 위해 본 발명 화합물은 유기 용매, 가스제 및/또는 물과 같은 운반 매질에 최초에 도입되고, 분산되는 고체는 교반하면서 부가된다. 더욱이 이러한 농축물은 결합제 및/또는 다른 보조물들을 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명의 부가 화합물로, 안정하고 결합제 없는 안료 농축물을 제조하는 것이 가능하다. 본 발명의 화합물을 사용하여 염료 압착케이크(presscakes)로부터 고체의 유체 농축물을 제조하는 것도 또한 가능하다. 이 경우 본 발명 화합물은 유기 용매, 가스제 및/또는 물을 부가적으로 함유할 수 있는 압착케이크와 혼합되고, 혼합 결과물은 분산된다. 서로 상이한 방식으로 제조된 고체 농축물은 그 후 예를 들어 알키드 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴레이트 수지, 폴리우레탄 수지 또는 에폭시 수지와 같은 상이한 기질 속으로 혼입될 수 있다. 그러나, 안료는 본 발명의 부가 화합물에서 용매 없이 또한 바로 분산될 수 있고, 그 후 착색 열가소성 및 열경화성 폴리머 제형에 특히 적절하다.
- [0154] 또한 본 발명의 부가 화합물은 액정 디스플레이, 액정 스크린, 색 해상 장치, 센서, 플라즈마 스크린, SED(표면전도 전자 방출 디스플레이)에 기초한 디스플레이를 위한 및 MLCC(적층 세라믹 화합물)를 위한 색 필터의 생산과 관련하여 유리하게 사용이 가능하다. MLCC 기술은 마이크로칩 및 인쇄된 회로 기판의 생산과 관련하여 사용된다.
- [0155] 본 발명의 부가 화합물은 예컨대 메이크업, 파우더, 립스틱, 머리 염색제, 크림, 매니큐어(nail varnishes) 및 태양광선 보호 제품과 같은 화장품 제제의 생산에 또한 사용될 수 있다. 이것은 예컨대 W/O 또는 O/W 에멀전, 용액, 젤, 크림, 로션 또는 스프레이와 같은 통상적인 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 부가 화합물 이러한 제제의 제조를 위해 사용되는 분산제로서 유리하게 사용될 수 있다. 이 분산제는 화장품학에서 이러한 목적을 위해 전형적인 것으로, 예를 들어 물, 캐스터 오일(castor oils) 또는 실리콘 오일, 및 예를 들어 이산화티탄 또는 산화철과 같은 유기 및 무기 안료와 같은 고체인 운반체 매질을 함유할 수 있다.
- [0156] 또한, 본 발명은 특히, 기질상의 착색 코팅(pigmented coating), 기질에 도포된 착색 도료(pigmented paint) 및 구운 또는 경화 및/또는 가교되는, 기질에 도포된 착색 도료를 생산하기 위한 착색 도료를 제조하기 위한 본 발명의 부가 화합물의 용도를 제공한다.
- [0157] 상기 분산제는 단독으로 또는 관용되는 종래 기술에 의한 결합제와 함께 사용될 수 있다. 폴리올레핀에 사용을 위해, 운반 재료로서 저분자량의 해당 폴리올레핀을 분산제와 함께 사용하는 것이 유리하다.
- [0158] 상기 부가 화합물의 하나의 창의적인 용도는 분말 입자 및/또는 섬유 입자형으로 분산가능한 고체, 특히 그 입자들이 분산제로 코팅된 분산가능한 안료 또는 플라스틱 충전제의 제조에 있다. 이러한 종류의 유기 및 무기 고체 코팅제는 예를 들어 EP-A-0 270 126에서 설명된 것처럼 알려진 방식으로 수행된다. 이 경우 용매 또는 에멀전 매질은 페이스트의 형성과 함께 혼합물에서 제거되거나 잔류될 수 있다. 이러한 페이스트는 통상적인 시판품이고, 추가적으로 결합제 부분과 또한 보조제 및 첨가제를 함유할 수도 있다. 특히 안료의 경우에 있어서, 안료 표면에 안료의 합성 중 또는 후에, 예를 들어 안료 현탁액에 또는 안료 완성 중 또는 완성 후에 본 발명의 부가 생성물을 첨가하여 코팅하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로 전처리한 안료는 미처리 안료와 비교하여 혼입의 용이성 향상 및 점도, 응집 및 광택 성질의 개선 및 고도의 색강도(higher colour strength)에 의해 구별될 수 있다.
- [0159] 전술한 용도 외에, 분말형 및 섬유형 고체용 분산제 및/또는 코팅 재료로서, 본 발명의 부가 화합물은 또한 합성 수지에서 점도 감소제 및 상용화제로서 사용될 수 있다. 그러한 합성 수지의 예는 판성형제(sheet molding compound: SMC) 및 괴상성형제(bulk molding compound: BMC)라고 알려진 것들인데, 이들은 고함량의 충전제 및

섬유를 갖는 불포화 폴리에스테르로 구성된다. 그들의 제조 및 공정이 DE-A 36 43 007에 예로써 기재되어 있다. SMC 및 BMC 합성 수지 혼합물에 영향을 미치는 한가지 문제는 종종 폴리스티렌(PS)이 제조 작업 중 수축을 감소시키기 위해 배합물에 첨가된다는 점이다. PS가 사용되는 불포화 폴리에스테르 수지와 상용성이 없어서, 그 성분들 사이에 분리가 발생한다. PS 충전된 SMC 또는 BMC 혼합물이 사용될 때, 본 발명의 첨가제는 그들의 좋은 분산성으로 인해 PS와 불포화 폴리에스테르 수지 사이에 상용화를 일으킬 수 있으며, 이로 인해 그러한 화합물의 저장 안정성 및 공정 신뢰도를 증가시킨다.

[0160] 폴리우레탄 제조를 위하여 비상용성 폴리올 혼합물, 폴리올이소시아네이트 혼합물 또는 폴리올/발포제 혼합물을 사용하는 것을 포함하는 많은 경우에, 본 발명의 부가 화합물을 통하여, 예를 들면 비상용성으로부터 발생하는 문제를 전체적으로 또는 부분적으로 방지하고, 분산, 특히 유화에 영향을 주는 것이 가능하다.

[0161] 사용 분야에 따라, 본 발명의 부가 화합물은 일반적으로 배합물 총량을 기준으로 종기로는 0.01% 내지 10%의 양으로 첨가된다. 분산되는 고체를 기준으로 할 때, 본 발명의 부가 화합물은 종기로는 중량 기준 0.5% 내지 100%의 양으로 사용된다. 분산되기 어려운 고체에서 사용되는 경우, 사용되는 본 발명 부가 화합물의 양은 더 많아질 것이다. 분산제의 양은 일반적으로 분산되는 물질을 감싸는 표면에 의존한다. 예를 들어, 만약 이산화 티타늄이 안료로서 사용된다면, 분산제의 양은 카본 블랙의 경우보다 더 적다. 일반적으로 말하면, 무기 안료의 분산에 필요한 분산제의 양은 유기 안료의 경우보다 더 적는데, 이는 후자가 더 넓은 비표면적 (specific surface area)을 가지고, 그 결과로서 더 많은 양의 분산제를 필요로 하기 때문이다. 무기 안료에서 일반적인 투여량은 1-10%이고, 유기 안료에서는 10-30%이다(안료에 대한 부가 화합물의 활성 물질로서 표현된 각각의 경우에서). 아주 미세하게 분할된 안료, 100 nm 이하의 입자 크기 (예컨대 일부 카본 블랙)의 경우 30-80%의 양 또는 그 이상이 부가되는 것이 필요하다.

[0162] 충분한 안료 안정화의 척도로서 예를 들어 색 강도, 광택 및 안료 분산의 투명도 또는 백색 환원(white reduction)의 경우에 있어서 부유 정도(rub-out) 시험을 사용하는 것이 가능하다.

[0163] 고체의 분산은 단일 분산으로 또는 이와 다르게 2 이상의 안료들을 동시에 포함하는 혼합 분산이 일어날 수 있으며, 최선의 결과는 일반적으로 단일 분산으로 얻어진다. 상이한 고체의 혼합물이 사용되었을 때, 상기 고체들의 표면의 상반되는 전하로 인해 액상에서 응집의 발생이 증가하는 결과를 가져올 수 있다. 이러한 경우에 본 발명의 부가 화합물을 사용하여 모든 입자에 대해 동일한 부호의(일반적으로 양전하) 전하를 이루게 하고 그에 따라 전하의 상이함에 기인한 불안정성을 제거하는 것이 빈번하게 가능하다. 특히 무엇보다도 분산된 고체가 단지 부가물 및 적절한 용매와 혼합된 경우라면("프리믹스(premix)"), 상기 분산제는 밀베이스에 첨가될 때 그 최적의 효과를 얻는데, 왜냐하면 그러한 경우 부가물은 결합제 폴리머와의 경쟁 없이 고체의 표면상에서 우선적으로 흡착할 수 있기 때문이다. 그러나 실제로는 이러한 과정은 단지 이례적인 경우에서만 필요하다. 예를 들어 이미 손상된 배치(batch)에서 부유 또는 응집 문제를 해결하기 위하여 필요하다면 부가 화합물을 그 후에 사용하는 것 또한 가능하다(이러한 것을 "후부가물(post-additives)"이라 부른다). 그러나, 일반적으로 말하면, 이러한 경우 부가물의 투여량의 증가가 필요하다.

[0164] 특정한 경우에, 본 발명의 부가 화합물은 그 시스템의 유동학(rheology)상 더 또는 덜 현저한 영향을 발휘할 수 있다. 그러한 경우, 따라서, 본 발명의 부가 화합물은 적절한 경우 훈증된(fumed) 실리카, 필로실리케이트(벤토나이트), 수소화된 캐스터 오일, 또는 첨가제 BYK<sup>®</sup>-410, BYK<sup>®</sup>-420, BYK<sup>®</sup>-425(BYK Chemie GmbH)와 같은 다른 유동학적 부가물과 함께 유동학적 조절을 위해 사용되는 것이 또한 가능하다. 이러한 경우에 상승 효과가 자주 관찰된다. 많은 경우에서, 본 발명의 부가 화합물의 사용을 통해 코팅제의 부식 조절 특성을 향상시키는 것이 또한 가능하다.

[0165] 분말형 또는 섬유형 고체의 예는 분산제로 코팅된 고체, 특히 도료, 코팅 재료, 몰딩 조성물 또는 기타 플라스틱에서 사용되는 유기 및 무기 안료 및 도료, 코팅 재료, 몰딩 조성물 또는 기타 플라스틱을 충전 또는 강화하는데 사용되는 유기 및 무기 충전제이다. 그러한 충전제의 하위그룹은 충전제 또는 강화 물질로 또한 사용되는 유기 및/또는 무기 형태의 섬유이다.

[0166] 안료의 예로는 모노-, 디-, 트리- 및 폴리-아조 안료, 옥사진, 디옥사진 및 티아진 안료, 디케토피롤로피롤, 프탈로시아닌, 울트라마린 및 기타 금속 착체 안료, 인디고이드 안료, 디페닐메탄, 트리아릴메탄, 크산텐, 아크리딘, 퀴나크리덴 및 메타인 안료, 안트라퀴논, 피란트론, 페릴렌 및 기타 다고리형 카보닐 안료, 카본 블랙, 흑연, 아연, 이산화타타늄, 산화아연, 황화아연, 인산아연, 황산바륨, 리토폰, 산화철, 울트라마린, 인산망간, 알루미늄산코발트, 주석산코발트, 아연산코발트, 산화안티모니, 황화안티모니, 산화크롬, 크롬산아연을 기재로 한 무기 안료와, 니켈, 비스무스, 바나듐, 몰르브데늄, 카드뮴, 티타늄, 아연, 망간, 코발트, 철, 크롬, 안티모니,



마그네슘, 알루미늄을 기재로 한 혼합 금속 산화물(예컨대, 니켈 티타늄 옐로우, 비스무스 반테이트 폴리브레이트 옐로우 또는 크로뮴 티타늄 옐로우), 순수한 철, 산화철 및 산화크롬 또는 혼합 산화물을 기재로 하는 자성 안료, 알루미늄, 아연, 구리 또는 황동을 포함하는 금속성 안료, 진주발색 안료 및 형광성 및 인광성 발광 안료를 들 수 있다. 상기 언급한 모든 안료들은 표면이 개질된 형태일 수 있고, 표면에 염기, 산성 또는 중성기를 지닐 수 있다. 예를 들면, 산화된 카본 블랙 등과 중성 또는 산성으로 개질된 안료를 제공하는 것이 좋다.

[0167] 추가적인 예들로 입자 크기가 100 nm 이하이고, 일정 등급의 카본 블랙 등의 나노 규모의 유기 또는 무기 고체들, 또는 금속 또는 반금속(semimetal) 산화물 또는 수산화물을 포함하여 이루어지는 입자, 및 또한 혼합된 금속 및/또는 반금속 산화물 및/또는 수산화물을 포함하여 이루어지는 입자가 있다. 예를 들어, 이러한 종류의 극히 미세하게 분할된 고체를 제조하기 위해서 알루미늄, 실리콘, 아연, 티타늄 등의 산화물 및/또는 산화 수산화물(oxide hydroxides)을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 산화 또는 수산화 또는 산화-수산화 입자들은 예컨대, 이온 교환법, 플라즈마법, 솔-겔 공정, 침전, 분쇄(예컨대, 제분(grinding)에 의한) 또는 화염 가수분해 등과 같은 아주 다양한 방법들 중 임의의 하나에 의해 제조될 수 있다.

[0168] 분말형 또는 섬유형 충전제의 예는, 예컨대 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 이산화규소, 키젤거(kieselguhr), 규조토, 석영, 실리카겔, 활석, 고령토, 운모, 펄라이트, 장석, 슬레이트 가루, 황산칼슘, 황산바륨, 탄산칼슘, 방해석, 돌로마이트, 유리 또는 탄소의 분말형 또는 섬유형 입자들로 이루어진 것들이다. 안료 또는 충전제의 또 다른 예는, 예컨대 EP-A-0 270 126에서 발견된다. 이에 더해, 예컨대 수산화알루미늄 또는 수산화마그네슘 등의 난연제, 예컨대 실리카 등의 소광제가 마찬가지로 분산되어 현저히 안정화될 수 있다.

[0169] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의해 추가적으로 설명한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0170] 실시예

[0171] 분자 균일성이 없는 물질의 경우에 있어서, 표시한 분자량은 수 평균 값을 나타낸다. 분자량 또는 수 평균 분자량  $M_n$ 은 적정한 수산기 또는 아미노기가 존재할 때, 각각 OH 수 또는 아민 수의 결정에 의해 측정된다. 말단기 결정이 적용될 수 없는 화합물인 경우, 수 평균 분자량은 표준 폴리스티렌에 대한 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정된다.

[0172] 다른 지적이 없으면, 부는 중량부 그리고 백분율은 중량 백분율이다.

[0173] 사용된 폴리이소시아네이트의 유리 NCO 함량 및 그 NCO 첨가 반응의 진행은 부틸아민과의 반응 및 연속되는 상기 과량 아민의 적정에 의해 EN ISO 9639에 따라 측정된다. 이러한 방법들은 또한 Saul Patai의 "The Chemistry of Cyanates and their Thio derivatives", Part 1, Chapter 5, 1977에 기재되어 있다.

[0174] 예를 들면, 히드록시 관능성 카프로락톤 폴리에스테르는 EP 158678에 개시된 바와 같이 제조하였다.

[0175] 제조 실시예

[0176] **중간체 (성분 (b))**

[0177] 중간체 A1

[0178] 이소데카놀 및 엡실론-카프로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:8.3)

[0179] 불활성 분위기하에, 이소데카놀 144부 및 엡실론-카프로락톤 857부를 균질화시키고, 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate; DBTL) 0.04부를 첨가하여 혼합물을 180℃까지 가열하였다. 고체 함량(solids content; SC)이 98%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 4시간 동안 교반하였다. 수 평균 몰 질량  $M_n$ 이 약 1100 g/mol인 생성물은 실온에서는 고체이고, 51 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0180] 중간체 A2

[0181] n-데카놀 및 엡실론-카프로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:8.3)

[0182] 불활성 분위기하에, n-데카놀 144부 및 엡실론-카프로락톤 857부를 균질화시키고, DBTL 0.02부를 첨가하여 혼합물을 170℃까지 가열하였다. 고체 함량이 99%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 6시간 동안 교반하였다. 수 평균

물 질량  $M_n$ 이 약 1100 g/mol인 생성물은 실온에서는 고체이고, 51 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0183] 중간체 A3

[0184] 평균 물 질량이 500인 메톡시폴리에틸렌 글리콜 및 엡실론-카프로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:3)

[0185] 불활성 분위기하에, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 58부 및 엡실론-카프로락톤 42부를 균질화시키고, 도데실벤젠술포산 0.3부를 첨가하여 혼합물을 80℃까지 가열하였다. 고체 함량이 97%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 2시간 동안 교반하였다. 수 평균 물 질량  $M_n$ 이 약 900 g/mol인 생성물은 실온에서는 액체이고, 63 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0186] 중간체 A4

[0187] 3-아미노프로필트리에톡시실란 및 엡실론-카프로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:7.7)

[0188] 불활성 분위기하에, 3-아미노프로필-트리에톡시실란 200부와 엡실론-카프로락톤 793부를 균질화시키고, DBTL 0.02부를 첨가하여 혼합물을 160℃까지 가열하였다. 고체 함량이 95%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 10시간 교반하였다. 수 평균 물 질량  $M_n$ 이 약 1100 g/mol인 생성물은 실온에서는 왁스형 (wax-like)이고, 누르스름하고, 51 mg KOH/g의 KOH 수를 함유한다.

[0189] 중간체 A5

[0190] 모노페닐 글리콜 및 엡실론-카프로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:5.7)

[0191] 불활성 분위기하에, 모노페닐 글리콜 178부와 엡실론-카프로락톤 822부를 균질화시키고, DBTL 0.04부를 첨가하여 혼합물을 160℃까지 가열하였다. 고체 함량이 95%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 7시간 동안 교반하였다. 수 평균 물 질량  $M_n$ 이 약 800 g/mol인 생성물은 실온에서는 고체이고, 70 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0192] 중간체 A6

[0193] 올레일 알코올, 엡실론-카프로락톤 및 델타-발레로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:1.08:1.08)

[0194] 불활성 분위기하에, 올레일 알코올 530부, 엡실론-카프로락톤 248부, 델타-발레로락톤 218부를 균질화시켰다. 상기 혼합물을 천천히 160℃까지 가열하고, DBTL (0.01부) 0.02부를 첨가하였다. 상기 혼합물을 이 온도에서 약 7시간 교반하고, DBTL (0.01부)을 다시 혼합하고, 고체 함량이 96%에 도달될 때까지 5시간 동안 교반하였다. 수 평균 물 질량  $M_n$ 이 약 500 g/mol인 생성물은 실온에서는 액체이고, 115 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0195] 중간체 A7

[0196] 부톡시폴리프로필렌 글리콜 (평균 물 질량이 약 700), 엡실론-카프로락톤 및 델타-발레로락톤의 폴리에스테르 (몰비 1:10.5:10.5)

[0197] 불활성 분위기하에, 부톡시폴리프로필렌 글리콜 250부, 엡실론-카프로락톤 428부, 델타-발레로락톤 375부를 균질화시켰다. DBTL 0.04부를 첨가하고, 상기 혼합물을 160℃까지 가열하였다. 고체 함량이 98%에 도달될 때까지 이 온도에서 약 11시간 동안 교반하였다. 수 평균 물 질량  $M_n$ 이 약 3000 g/mol인 생성물은 실온에서는 고체이고, 19 mg KOH/g의 OH 수를 함유한다.

[0198] **최종 생성물**

[0199] 실시예 1

[0200] 폴리이소시아네이트 P1 28.1부를 중간체 A1 35.3부 및 PMA (메톡시프로필 아세테이트) 34부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 80℃까지 가열하고, DBTL (디부틸틴 디라우레이트) 0.003부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 60%가 반응할 때까지 약 1시간 동안 이 온도에서 교반하였다. 이어서, 카프로락탐 2.4부를 첨가하고, 반응에 의하여 모든 NCO기가 소비될 때까지 80℃에서 교반을 계속하였다. 생성물은 중점도 (medium viscosity)이고, 52%의 고체 함량을 갖는다.

[0201] 실시예 2

[0202] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 이미다졸 1.45부를 사용하였다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 12 mg KOH/g이다.

[0203] 실시예 3

[0204] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 2-부탄온 옥심 1.9부를 사용하였다. 고체 함량은 52%이다.

[0205] 실시예 4

[0206] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 3,5-디메틸피라졸 2.1부를 사용하였다. 고체 함량은 52%이다.

[0207] 실시예 5

[0208] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 3,5-디메틸피라졸 1.03부를 사용하였다. 반응에 의해 피라졸을 소비한 후, API (아미노프로필이미다졸) 1.36부를 첨가하였다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 6 mg KOH/g이다.

[0209] 실시예 6

[0210] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 2-부탄온 옥심 0.93부를 사용하였다. 반응에 의해 옥심을 소비한 후, API 1.36부를 첨가하였다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 6 mg KOH/g이다.

[0211] 실시예 7

[0212] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 이미다졸 0.73부를 사용하였다. 반응에 의해 이미다졸을 소비한 후, API 1.35부를 첨가하였다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 12 mg KOH/g이다.

[0213] 실시예 8

[0214] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐 2.4부를 대신하여 카프로락탐 1.2부를 사용하였다. 반응에 의해 카프로락탐을 소비한 후, API 1.35부를 첨가하였다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 6 mg KOH/g이다.

[0215] 실시예 9

[0216] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 트리에탄올아민 3.2부를 사용하였다. 생성물은 중점도이다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 10 mg KOH/g이고, OH 수는 27 mg KOH/g이다.

[0217] 실시예 10

[0218] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 N-메틸디에탄올아민 2.5부를 사용하였다. 생성물은 중점도이다.

고체 함량은 52%이다. 아민 수는 12 mg KOH/g이다.

[0219] 실시예 11

[0220] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 아미노프로필메틸에탄올아민 2.8부를 사용하였다. 생성물은 고점도이다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 13 mg KOH/g이고, OH 수는 12 mg KOH/g이다.

[0221] 실시예 12

[0222] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 NMP 11.2 부 내에서 트리스-2-히드록시에틸 이소시아누레이트 2.3부와 트리에탄올아민 1.1부를 사용하였다. 생성물은 중점도이다. 고체 함량은 49%이다.

[0223] 실시예 13

[0224] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 3-(디에틸아미노)프로판-1,2-디올 3.1부를 사용하였다. 생성물은 고점도이다. 고체 함량은 52%이다.

[0225] 실시예 14

[0226] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐을 대신하여 트리에탄올아민 2.1부를 사용하였다. 생성물은 고점도이다. 고체 함량은 52%이다. 아민 수는 7 mg KOH/g이다.

[0227] 실시예 15

[0228] 폴리이소시아네이트 P1 15.7부를 중간체 A1 9.9부와 PMA 45.3부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 1시간 후, 사용된 NCO기의 30%가 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 3.15부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 21%가 추가로 반응할 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 15분 후 이미다졸 0.5부, API 0.93부와 N-메틸피롤리돈 24.5부도 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 80℃에서 교반을 계속하였다. 생성물은 아민 수가 8 mg KOH/g이고, 22.5%의 고체를 갖는다.

[0229] 실시예 16

[0230] 폴리이소시아네이트 P1 15.7부를 중간체 A1 9.9부 및 PMA 45.3과 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 약 1시간 후, 사용된 NCO기의 30%가 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 3.15부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 21%가 추가로 반응할 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 3,5-디메틸피라졸 1.40부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 90℃에서 교반하였다. 고체 함량은 30%이다.

[0231] 실시예 17

[0232] 폴리이소시아네이트 P1 21.5부를 중간체 A1 14부, 중간체 A4 13부 및 PMA 26.4부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 0.75 시간 후, 사용된 NCO기의 60%가 반응하였다. 이어서, 엡실론-카프로락탐 1.2부, API 1부 및 PMA 23.1부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 고체 함량은 40%이다.

[0233] 실시예 18

[0234] 폴리이소시아네이트 P1 15.7부를 중간체 A2 9.9부 및 PMA 45.3부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 약 1 시간 후, 사용된 NCO기의 30%가 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 3.15부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 21%가 추가로 반응할 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 트리에탄올아민 2.18부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 생성물은 저점도이고, 고체 함량은 30.5%이며, 아민 수는 10 mg KOH/g이다.

[0235] 실시예 19

[0236] 폴리이소시아네이트 P1 29.6부를 DBTL 0.001부와 함께 혼합하고, 80℃까지 가열하고, 폴리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 ( $M_n = 700 \text{ g/mol}$ )를 1시간에 걸쳐 천천히 혼합하였다. 이어서, 신속하게 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 ( $M_n = 750 \text{ g/mol}$ ) 12.7부와 PMA 25.2부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 60%가 소비될 때, 트리에탄올아민 3.4부를 첨가하였다. 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때, 배치 (batch)를 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (DPM) 17.4부로 희석하였다. 생성물은 중점도이고, 고체 함량은 43%이고, 아민 수는 11 mg KOH/g이다.

[0237] 실시예 20

[0238] 폴리이소시아네이트 P1 19.5부를 중간체 A2 12.3부 및 PMA 60.4부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.002부를 첨가하였다. 약 2.5 시간 후, 사용된 NCO기의 30%가 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 5.6부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 30%가 추가로 반응할 때까지 70℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 트리에탄올아민 2.2부를 첨가하고, 남겨진 NCO기의 40%가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 80℃에서 교반하였다. 생성물은 저점도이고, 고체 함량은 30%이며, 아민 수는 8 mg KOH/g이고, OH 수는 21 mg KOH/g이다.

[0239] 실시예 21

[0240] 폴리이소시아네이트 P1 24부를 중간체 A2 20부와 PMA 26부 및 크실렌 24.4부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 65℃까지 가열하고, DBTL 0.002부를 첨가하였다. 약 1시간 후, 사용된 NCO기의 40%가 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 2.46부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 11%가 추가로 반응할 때까지 65℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 트리에탄올아민 3.37부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 70℃에서 교반하였다. 생성물은 저점도이고, 고체 함량은 38%이며, 아민 수는 11 mg KOH/g이고, OH 수는 28 mg KOH/g이다.

[0241] 실시예 22

[0242] 폴리이소시아네이트 P2 12.9부를 중간체 A1 24.6부와 PMA 48부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 약 1.5시간 후, 사용된 NCO기의 3분의 1이 반응하였다. 이어서, 폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 1000 \text{ g/mol}$ ) 11.2부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 추가 3분의 1이 반응할 때까지 70℃에서 교반을 계속하였다. 이어서, 트리에탄올아민 3.3부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 상기 혼합물을 70℃에서 교반하였다. 생성물은 중점도이고, 고체 함량은 52%이며, 아민 수는 11 mg KOH/g이고, OH 수는 31 mg KOH/g이다.

[0243] 실시예 23

[0244] 폴리이소시아네이트 P3 28.5부를 중간체 A3 14.7부, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 ( $M_n = 750$ ) 12.2부, 에틸 아세테이트 2.2부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 80℃까지 가열하고, DBTL 0.002부를 첨

가하였다. 2시간 후, 사용된 NCO기의 60%가 반응하였다. 이어서, 이미다졸 1.5부를 첨가하고, 사용된 NCO기의 추가 40%가 반응에 의해 소비될 때까지 80℃에서 교반하였다. 이어서, 1,2-프로필렌 글리콜 13.2부를 첨가하고, 에틸 아세테이트 16.2부를 진공에서 약하게 증류시켰다. 그 뒤에, 배치를 DPM 26.4부로 증류하였다. 생성물은 고점도이고 고체 함량이 52%이고, 아민 수는 15 mg KOH/g이다.

[0245] 실시예 24

[0246] 실시예 9의 1000부를 말레산 무수물 (MAN) 23부와 함께 혼합하였다. 불활성 기체 하에서 가열하면서, 상기 MAN을 용해한다. 상기 혼합물을 80℃에서 4시간 동안 교반하였다. 이어서, PMA 21부를 첨가하고, 상기 배치를 냉각시켰다. 최종 생성물은 고체 함량이 52%이고, 산가 (acid number)가 13 mg KOH/g이고, 아민 수가 10 mg KOH/g이며, OH수는 13 mg KOH/g이다.

[0247] 실시예 25 (본 발명이 아닌, 비교예)

[0248] 실시예 1과 유사하고, 카프로락탐 대신에 N,N-디에틸에탄올아민 2.55부를 사용하였다. 고체 함량은 52%이다.

[0249] 실시예 26

[0250] 폴리이소시아네이트 P1 28.1부를 중간체 A5 22.8부, A7 12.5부 PMA 34부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 80℃까지 가열하고, DBTL 0.003부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 60%가 반응할 때까지 상기 혼합물을 이 온도에서 약 1시간 동안 교반하였다. 이어서, N,N-디메틸아미노프로판 1.5부와 트리에탄올아민 2부의 혼합물을 첨가하고, 모든 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 80℃에서 교반을 계속하였다. 생성물의 고체 함량은 52%이다.

[0251] 실시예 27

[0252] 폴리이소시아네이트 P1 29.6부, PMA 25.2부 및 DBTL 0.001부를 폴리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 ( $M_n = 700$ ) 24부와 함께 천천히 적가하여, 80℃에서 1시간에 걸쳐 혼합하였다. 사용된 NCO기의 60%가 반응에 의해 소비될 때, 트리에탄올아민 3.4부를 첨가하였다. 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때, 배치를 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (DPM) 17.4부로 희석하였다. 생성물은 중점도이고, 고체 함량이 43%이고, 아민 수가 11 mg KOH/g이다.

[0253] 실시예 28

[0254] 폴리이소시아네이트 P1 15.7부를 중간체 A2 9.9부, 중간체 A6 3.2부, PMA 45.3부와 함께 균질화시켰다. 상기 혼합물을 불활성 기체 하에서 60℃까지 가열하고, DBTL 0.001부를 첨가하였다. 사용된 NCO기의 50%가 반응할 때, 3-아미노프로필트리에톡시실란 2.6부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 고체 함량은 30%이다.

[0255] 실시예 29

[0256] 폴리이소시아네이트 P1 15.7부를 중간체 A2 5부, 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트 ( $M_n = 350$ , OH 수 160 mg/g KOH) 4.5부, DBTL 0.001부, PMA 45부와 함께 균질화시키고, 상기 혼합물을 60℃까지 가열하였다. 사용된 NCO기의 50%가 반응하였을 때, 3-아미노프로필트리에톡시실란 3.2부를 첨가하고, 남겨진 NCO기가 반응에 의해 소비될 때까지 60℃에서 교반을 계속하였다. 고체 함량은 30%이다.

[0257] 기호:

[0258] P1 = 부틸 아세테이트 내 51% 세기 (strength) 용액으로서, 유리 NCO 함량이 8.0%인 방향족 TDI 폴리이소시아누레이트, 예컨대 Desmodur® IL, Bayer AG

[0259] P2 = 유리 NCO 함량이 21.8%인 지방족 폴리이소시아네이트 (HDI 삼량체), 예컨대 Desmodur® N3300, Bayer AG

[0260] P3 = 에틸 아세테이트 내 51% 세기 용액으로서, 유리 NCO 함량이 8.0%인 방향족 TDI 폴리이소시아누레이트, 예컨대 Desmodur® IL EA, Bayer AG

[0261] **사용예**

[0262] 알키드-멜라닌 클리어코트 (클리어코트)로 접착 테스트

[0263] **클리어코트**

[0264] 알키드 수지, 용매 나프타 내의 70% 세기; 56부

[0265] 예컨대: 제조사 비아노바 (Vianova), Vialkyd AC 451

[0266] 멜라닌 수지, n-부탄올 내의 55% 세기/이소부탄올; 34부

[0267] 예컨대: Casella, 마프레날 (Maprenal) MF 600

[0268] 용매 나프타 10부

[0269] 100부

[0270] **실시예의 첨가량:** 총 제형에 대하여 2% 고체

[0271] **적용:** 강철판에 100  $\mu$ m 적신다.

[0272] **건조:** 10분간 RT/오븐형 건조로 140°C에서 20분

[0273]	시료	시험		
[0274]		팬들럼 정도	크실렌 시험	크로스컷 (Cross-cut)
[0275]	실시예 25	112	2	GT5
[0276]	실시예 2	113	0	GT0
[0277]	실시예 4	118	0	GT1

[0278] 팬들럼 정도 König 팬들럼 정도

[0279] 크로스컷 DIN EN ISO 2431에 대한 크로스컷 다중 절단 날 평가

[0280] 삭제

[0281] 크실렌 테스트: 24시간 동안 유리 하에서 1 ml의 크실렌 (탈지면 내)이

[0282] 야기하는 행위

[0283] 평가: 0 = 코팅 필름이 손상을 입지 않음 (가능하게는 약간의

[0284] "뒹뒹")

[0285] 1 = 약간의 손상 (노출된 코팅 필름의 부분적인 팽윤 및

[0286] 플레이킹)

[0287] 2 = 심각한 손상 (노출된 코팅 필름의 전체적인 팽윤 및



[0288]	플레이킹)		
[0289]	<u>페이스트 시스템 내에서의 사용</u>		
[0290]	<u>클리어코트 (알키드/멜라닌):</u>		
[0291]	알키드 수지, 용매 나프타 내의 60% 세기;	74부	
[0292]	예컨대: 제조사 비아노바 (Vianova), Vialkyd AC 451		
[0293]	멜라닌 수지, n-부탄올 내의 55% 세기/이소부탄올;	20.2부	
[0294]	예컨대: Casella, 마프레날 MF 800		
[0295]	부탄올	0.8부	
[0296]	용매 나프타	4.5부	
[0297]	BYK 066; 소포제, 제조사 Byk Chemie GmbH	0.3부	
[0298]	BYK 310; 폴리에스테르로 개질된		
[0299]	폴리디메틸실록산, Byk Chemie GmbH	<u>0.2부</u>	
[0300]		100부	
[0301]	<u>베이페록스롯(Bayferroxrot) 130 M 안료 함유 페이스트:</u>		
[0302]	라로팔 A81 (알테히드 수지, BASF), PMA 내 65% 세기	25부	
[0303]	PMA (메톡시프로필 아세테이트)	3.0부	
[0304]	본 발명에 의한 부가 화합물	11.5부	
[0305]	적산화철 (red iron oxide), 예컨대 베이페록스롯 130 M		60.0부
[0306]	실리카, 예컨대 Aerosil 200	<u>0.5부</u>	
[0307]		100부	
[0308]	분산: Dispermat CV/40 분/8000 rpm/40℃/1 mm 비드 1:1		
[0309]	<u>노보perm로트(Novopermrot) F3RK70 안료 함유 페이스트:</u>		
[0310]	라로팔 A81 (알테하이드 수지, BASF), PMA 내 65% 세기	26.0부	
[0311]	PMA	14.8부	
[0312]	본 발명에 의한 부가 화합물	19.2부	
[0313]	안료 레드 170, 예컨대 노보perm로트 F3RK70	<u>40.0부</u>	
[0314]		100부	
[0315]	분산: Dispermat CV/40 분/10000 rpm/40℃/1 mm 비드 1:1		
[0316]	<u>크로노스 (Kronos) 2160 안료 함유 페이스트:</u>		
[0317]	라로팔 A81, PMA 내 65% 세기	22.0부	
[0318]	PMA	10.1부	
[0319]	본 발명에 의한 부가 화합물		2.6부
[0320]	에어로졸 200	0.3부	



[0321]	티타늄 이산화물, 예컨대 크로노스 2160	<u>65.5부</u>
[0322]		100부
[0323]	분산: Dispermat CV/30 분/8000 rpm/40℃/1 mm 비드 1:1	
[0324]	<u>페지알슈바르트(Spezialschwarz) 4 안료 함유 페이스트:</u>	
[0325]	라로팔 A81, PMA 내 65% 세기	23.5부
[0326]	PMA	22.90부
[0327]	본 발명에 의한 부가 화합물	19.60부
[0328]	카본 블랙, 예컨대 페지알슈바르트 4 (Degussa AG)	<u>34.00부</u>
[0329]		100부
[0330]	+ 10% PMA	
[0331]	분산: Dispermat CV/60 분/10000 rpm/40℃/1 mm 비드 1:1	
[0332]	a) <u>실시예 25, 3, 4 및 9로 제조된 안료 페이스트 베이페록스룻 130M의 덩어리 혼합 (MAss tone blend)</u>	
[0333]	베이페록스룻 130 M 페이스트의 덩어리 혼합: (진탕기에서 혼합/RT에서 10분)	
[0334]	클리어코트	27.6부
[0335]	<u>안료 페이스트 130 M</u>	<u>2.4부</u>
[0336]	총:	30.0부
[0337]	적용: 강철판에 100 $\mu$ m	
[0338]	건조: RT 20분, 오븐형 도료 건조로 140℃에서 25분	
[0339]	<u>크로스컷의 평가:</u>	
[0340]	<u>첨가물:</u> <u>크로스컷:</u>	
[0341]	실시예 25	GT 2
[0342]	실시예 3	GT 1
[0343]	실시예 4	GT 1
[0344]	실시예 9	GT 1
[0345]	b) <u>실시예 25와 24로 제조된 안료 페이스트 페지알슈바르트 4</u>	
[0346]	<u>페이스트 점도의 평가 - 시각:</u>	
[0347]	<u>첨가물:</u> <u>평가:</u>	
[0348]	실시예 25	2-3
[0349]	실시예 24	1

- [0350] 평가: 1 = 저점도, 3 = 중점도, 5 = 페이스트상 (pasty)
- [0351] 실시예 25와 24로 제조된 안료 페이스트 페지알슈바르트 4의 덩어리 혼합, (진탕기에서 혼합/RT에서 10분)
- [0352] 클리어코트 28부
- [0353] 페지알슈바르트 4 페이스트 2부
- [0354] 총: 30부
- [0355] 적용: 강철판에 100  $\mu\text{m}$
- [0356] 건조: RT 20분, 오븐형 도료 건조로 140℃에서 25분
- [0357] 크로스컷의 평가:
- [0358] 첨가물: 크로스컷:
- [0359] 실시예 25 GT 4
- [0360] 실시예 24 GT 0-1
- [0361] c) 실시예 25, 5, 6, 7 및 9로 제조된 안료 페이스트 노보렘로트 F3RK70의 백색 저감제 (reduction)
- [0362] 노보렘로트 F3RK70 페이스트의 백색 저감제: (진탕기에서 혼합/RT에서 10분)
- [0363] 클리어코트 19.8부
- [0364] 백색 페이스트  $\text{TiO}_2$  크로노스 2160 9.2부
- [0365] 노보렘로트 페이스트 1.0부
- [0366] 총: 30.0부
- [0367] 적용: PE 필름에 캐스팅
- [0368] 건조: RT 20분, 오븐형 도료 건조로 140℃에서 25분
- [0369] 광택과 퍼짐(haze) 및 지움 (rub-out)에 대한 델타-E의 평가:
- [0370] 첨가물:      지움 (Rub-out; DE):      광택:      퍼짐:
- [0371] 실시예 25 1.04 76 38
- [0372] 실시예 5 0.73 76 39
- [0373] 실시예 6 0.51 77 37
- [0374] 실시예 7 0.69 77 34
- [0375] 실시예 9 0.57 77 35