(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08K 5/29

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0169142
(24) 등록일자 1998년10월09일

(21) 출원번호 특1992-005688
(22) 출원일자 1992년04월03일
(65) 공개번호 특1992-019835
(43) 공개일자 1992년11월20일

(30) 우선권주장 9100578 1991년04월03일 네덜란드(NL)
(73) 특허권자 스탈 인터내쇼날 비.브이. 더블유.에이취 에스. 바스코비치
네덜란드 와아르비츠 슬루이즈베크 10
(72) 발명자 헤셀만 라우렌티우스 코르넬리스 조세푸스
네덜란드왕국 5211 쥐엔스 헤르토겐보쉬 부흐 테르스트라아트 170
반덴 고오르베르크, 죠안나 안토니아 마리아
네덜란드왕국 5142 이에이취 와아르비츠 라아게인데 10
(74) 대리인 이상섭, 나영환

심사관 : 홍정표

(54) 다작용기의 수분산성 가교제

요약

이 발명은 새로운 유형의 다작용기 수분산성 가교제를 개시한다. 이들 가교제는 카아보다이이미드 작용기와 다른 반응성 작용기를 포함하는 올리고머 및 고분자 화합물로 구성되는 물질이다. 나아가서 이 발명은 그러한 가교제를 가진 수성분산액, 유탁액 또는 용액을 개시하고 있다. 또한, 이 발명은 이 발명에 따른 가교제의 제조방법을 말한다.

명세서

[발명의 명칭]

다작용기의 수분산성 가교제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 다작용기의 수분산성 조성물, 이 조성물의 제조, 및 카르복실기를 함유하는 중합체의 분산액, 유탁액 또는 용액내에서 상기 조성물의 가교제로서의 용도에 관한 것이다.

산업용 피막은 기재를 보호하고 장식하기 위해 사용된다. 통상적으로 이들 피막은 주로 용매계였으나, 여러가지 이유로 수계 피막의 개발이 관심을 끌게 되었다. 용매계 피막에서 수계 피막으로 전환된 주된 이유는 수계 피막이 환경에 대한 유해 효과를 감소시키고, 저독성이라는데 있다.

하지만, 수계 피막의 개발에 있어서, 수계 피막의 품질이 일반적으로 용매계 피막에 비해 좋지 않다는 것은 잘 알려져 있다. 또한, 수계 피막의 품질은 가교제의 첨가로 상당히 개선될 수 있다는 것도 잘 알려져 있다. 결과적으로, 안전하게 취급할 수 있는 수분산성 가교제의 필요성이 대두된다. 특히, 이 가교제는 저독성이어야 하고, 돌연변이 유발성 및 발암성이 없거나 낮아야 한다.

과거 10년 동안 몇가지 형태의 가교제가 개발되어 왔다. 경화 온도에 따라 이들 가교제는 고온 소성형(baking type)과 저온 소성형으로 분류할 수 있다. 가죽 및 인공 피혁과 같은 온도 민감성 기재용으로 저온 소성형의 가교제가 특히 관심을 끌고 있으며, 현재 몇가지 형태의 저온 소성형 가교제가 시판되고 있다. 카르복실기 함유 수계 피막에 있어서, 다작용성 아지리딘 화합물류는 물 또는 수성 현탁액과 쉽게 혼합될 수 있다는 점에서 매우 효과적인 가교제이다. 그러나, 이 화합물들은 돌연변이 시험에서 양성반응을 나타낸다. 다작용성 아제티딘 화합물류 역시 가교제로서의 역할을 할 수 있으나, 이 화합물들은 아지리딘 화합물 보다는 덜 효과적이다.

이소시아네이트 또는 차단된 이소시아네이트는 가교제로 사용할 수 있는데, 그 이유는 이들 화합물이 중합체계내의 유리 아미노 또는 히드록실기와 반응하거나, 우레탄 또는 아미드기와 반응하여 뷰렛을 형성하기 때문이다. 돌연변이 유발성이 없는 또 다른 가교제는 예를 들어, 유럽 특허 출원 공보 제121083, 0120305 및 0274402호에 개시되어 있는 바와 같이 수분산성 폴리카르보디이미드계이다. 아지리딘 작용기뿐만 아니라 카르보디이미드 작용기가 중합체계 내의 카르복실기들과 반응한다. 이들 특허에 기재된 폴리카르보디이미드는 모노-,디- 및 트리 작용성 지방족 이소시아네이트 또는 지환족 이소시아네이트에 기초하고 있으며, 마지막의 경우에는 각각 요소 또는 황화요소의 탈수 또는 황화수소의 제거에 의해 각각 형성된다. 이들은 수계 중합체 분산액, 유탁액 또는 용액에 유화되기 위해 외부 계면활성제, 극성 용매 및 고전단 혼합을 필요로 한다.

좀 더 나은 수분산성을 가지고 좀 더 안정한 생성물을 얻기 위해 후속 개발은 유럽 특허 출원 공보 제0241805호에 기재되어 있는데, 이 특허 공보에서는 유화를 위해 폴리카르보디이미드가 폴리(옥시알킬

렌)기에 결합되는 계면 활성 폴리카르보디이미드를 개시하고 있다.

가죽이나 인공 피혁의 피복에 있어서, 폴리카르보디이미드계는 아지리딘 화합물 보다는 덜 효과적인 가교제이다. 이는 적어도 부분적으로 폴리아지리딘의 작용기와 비교하여 폴리카르보디이미드가 더 적은 작용기를 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다.(반응성 작용기:100% 고체에서 각각 2.2~2.8meq/g 및 6~7meq/g). 또한, 폴리아지리딘의 작용기와 폴리카르보디이미드의 작용기는 매우 다르기 때문에 가교형태가 상이하다.

좀 더 효과적인 가교제를 얻기 위해, 우선 분자량이 더 큰 생성물을 제조함으로 폴리카르보디이미드의 작용기가 증가되어질 수 있는지를 연구하였으나, 이 경우에 점도가 매우 큰 생성물이 얻어져 물이 잘 분산되지 않고 가교제로서 성능이 더 나쁘게 되었다.

가교제의 작용기를 증가시키는 또 다른 방법은 한 분자내에서 카르보디이미드 작용기와 아지리딘 작용기를 결합시키는 것이었다. 이 화합물의 잇점은 아지리딘 가교제에 비해 돌연변이 유발성이 낮다는 것인데, 그 이유는 이 화합물의 분자량이 더 크고, 아지리딘 함량은 더 낮기 때문이다. 카르보디이미드 작용기 가교제의 잇점은 이 화합물이 상당히 높은 분자량에서 더 많은 전체 가교 작용기를 보유한다는 것이다. 카르보디이미드 작용기와 아지리딘 작용기를 모두 함유하는 화합물은 그들의 전체 작용기에 의해 기대되는 것보다 더 큰 가교능을 나타냈다. 이는 가교제의 아지리딘 기와 수성 중합체내의 카르복실기와의 예상되는 반응 이외에 상기 아지리딘 기의 자기 첨가 반응이 일어나기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이는 가교된 중합체계 전체를 통해 커플링된 에틸렌아민 작용기의 망상구조를 발생시킨다. 그러나 카르보디이미드 작용기와 아지리딘 작용기를 모두 가진 화합물은 돌연변이를 유발시킬 수 있다.

상기의 현상을 적극 이용하기 위해, 가교된 중합체계에서 그런 망상구조를 얻을 수 있는 또 다른 가능성을 찾는 연구가 진행되었다. 가수분해후의 알콕시실란 화합물이 서로 융합반응을 일으킨다는 사실은 문헌에 공지되어 있다. 따라서, 카르보디이미드 작용기와 알콕시실란 작용기를 함유하는 화합물이 제조되었다.

카르복실기를 함유하는 중합체 수성 분산액, 유탁액 또는 용액에서 이들 화합물을 가교제로 이용하기 위해, 카르보디이미드 작용기는 이 중합체의 카르복실기와 반응하는 한편, 가수분해후의 알콕시실란기가 서로 융합된다.

이와같이 가교된 중합체 전체를 통하여 Si-O-Si결합에 의한 망상구조가 생성되며, 폴리카르보디이미드 가교제에 비해 매우 증가된 가교능이 얻어진다. 또한, 카르보디이미드 작용기와 알콕시실란 작용기를 모두 함유하는 화합물의 중요한 잇점은 이들 화합물이 돌연변이를 유발시키지 않는다는 점이다.

따라서, 하기 유형의 카르복실기를 함유하는 중합체 수성 분산액, 유탁액 및 용액의 가교용으로 적합한, 매우 효과적이며, 저독성이고, 돌연변이 유발성이 없거나 낮은 수-분산성 가교제가 여전히 요구되고 있다.

·유탁 중합에 의하여, 특히 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르, 스티렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트로부터 제조되는 중합체 유탁액. 아크릴산과 메타크릴산과 같은 산 코모노머가 포함되어야 한다.

·현탁 중합의 생성물인 예비 형성된 중합체(특히, 물에서의 융합 중합체)의 수성 중합체 용액 및 분산액. 수성 폴리우레탄 및 수성 폴리에스테르가 매우 바람직하다.

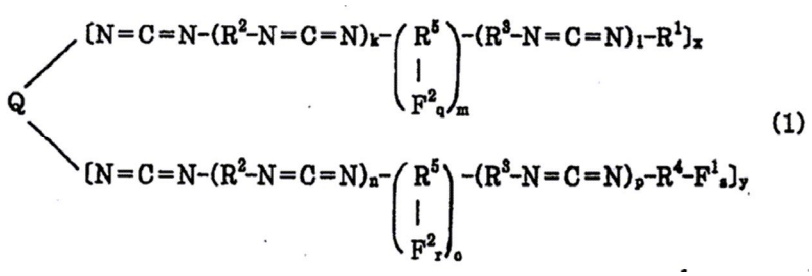
이러한 목적을 달성하기 위하여 새로운 유형의 다작용성 수-분산성 물질이 개발되었다.

본 발명은 카르보디이미드 작용기, 및 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기를 함유하는 올리고머 물질로 된 조성물을 제공한다.

상기 조성물은 올리고머 물질이며, 상기 물질에서 각 구성 성분의 양은 평균량으로 취급될 것이다.

본 발명에 따른 전형적인 조성물은 하기 일반식(1)과 같다.

화학식 1



(1)

상기 식에서

R^1은 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2기에 대한 반응성이 없는 일가 유기 반응기이며, R^2는 카르보디이미드 작용기 또한 F^1 및 F^2기에 대한 반응성이 없는 이가유기 반응기이며, R^3은 카르보디이미드 작용기 또한 F^1 및 F^2기에 대한 반응성이 없고, 친수성 분기를 함유하는 이가유기 반응기이며, R^4는 카르보디이

미드 작용기 또한 F^1 및 F^2기에 대한 반응성이 없는 이가 유기 반응기이며, R^5는 카르보디이미드 작용기와 F^2기 사이에 분지 부위로서 작용하기 위해 수용된 유기 화합물의 잔기이고, Q는 분지 부위로서 작용하기 위해 수용된 유기 화합물의 잔기 또는 $-R^1$또는 $-R^4$ 또는 $-R^4-F^1S$이며, F^1은 카르보디이미드 작용기이외의 반응성 작용기이며, F^2는 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기이며, k는 0 내지 10이며, l은 0 내지 4이며, m은 0 내지 5이며, n은 0 내지 10이며, o는 0 내지 5이며, p는 0 내지 4이며, q는 0 내지 6이며, r은 0 내지 6이며, s는 0 내지 6이며, x는 0 또는 양수이며, y는 1 이상이며, (x+y)는 반응기 Q의 원자가에 상응하고, (x+y)가 1보다 큰 경우 R^1,R^2,R^3,R^4,R^5,F^1,F^2,k,l,m,n, 및 p는 반응기 Q에 부착된 각 반응기에서 동일하거나 상이할 수 있다.

화합물은 올리고머이기 때문에 올리고머쇄 내의 단량체는 무작위로 분포하고, k,l,m,n,o 및 p가 정수일 필요는 없다.

본 발명의 조성물에서, Q는 일가 작용기 $-R^1$ 또는 $-R^4-F^1S$일 수 있으며, 상기 조성물은 하기 일반식 (2)와 같다.

화학식 2

$$Q^1-[N=C=N-(R^2-N=C=N)_n-\left(\begin{array}{c}R^5\\|\\F^2\end{array}\right)_o-(R^3-N=C=N)_p-R^4-F^1s \quad (2)$$

상기 식에서,

R^2,R^3,R^4,R^5,F^1,F^2,n,o,p,r 및 s는 모두 전술한 바와 같으며, Q^1은 반응기 $-R^1$또는 R^4-F^1s이고, 여기서 R^1은 전술한 바와 같다.

Q가 $-R^4F^1s$이고, o가 0인 조성물은 하기 일반식 (3)과 같다.

$F^1s-R^4-N=C=N-(R^2-N=C=N)n-(R^3-N=C=N)p-R^4-F^1s$

상기 식에서

R^2,R^3,R^4,F^1,n,p 및 s는 모두 전술한 바와 같다.

본 발명에 따른 다른 조성물은 Q가 $-R^1$이고, o가 0인 하기 일반식 (4)의 조성물이다.

$R^1-N=C=N-(R^2-N=C=N)n-(R^3-N=C=N)p-R^4-F^1s$

상기 식에서

R^1,R^2,R^3,R^4,F^1,n,p 및 s는 전술한 바와 같다.

수 또는 수성 중합체에서 적합한 분산성을 얻기 위하여, 일반식(1),(2),(3) 및 (4)의 화합물은 친수성 분기를 함유하는 0.01 이상의 R^1 또는 R^3을 함유하는 것이 바람직하다. 친수성 분기가 없는 반응에 있어서, 수 또는 수성 고분자내에서의 분산을 위해서는 특정 유화제의 첨가가 필요하다.

일반식 (1),(2),(3) 및 (4) 화합물에서 카르보디이미드 작용기는[x+x(k+1)+ y+y(n+p)]의 양으로 존재한다. 조성물이 올리고머이기 때문에 다른 분자량 및 조성을 가지는 분자를 함유할 것이며, k,l,m,n,o 와 p, 가능하게는 x와 y까지 다른 분자에서 변할 수 있고, 조성물에 대한 평균값이다.

또한, 본 발명에 따라 이미 기술된 바와같이 일반식(1),(2),(3) 및 (4)의 올리고머 화합물은 카르복실기를 함유하는 수성 분산액, 유탁액 또는 용액을 위한 훌륭한 가교제로 이용될 수 있다. 이 가교제는 낮은 온도에서 경화된다.

생성물내에서 카르보디이미드 작용기와 몇가지 작용기의 결합은 폴리카르보디이미드 가교제의 가교능을 증가시킨다. 카르보디이아미드 작용기와 반응성 작용기는 모두 가교에 기여한다. 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)의 크르보디이아미드 작용기는 수계 중합체내의 카르복실기와 반응하므로써 중합체에 커플링이 일어난다.

반응성 작용기는 그 유형에 따라 다른 방식으로 가교에 기여한다.

-수성 중합체내의 반응성 작용기와의 반응에 의함.

본 발명에서 그에 대한 구체적인 실시예는 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)의 화합물이며, 반응성 작용기는 아지리딘, 아제티딘, 또는 에폭시드 고리와 같은 반응성 고리계이거나 알콕시실란이다. 아지리딘 및 아제티딘은 수성 중합체계의 카르복실기와 반응한다. 에폭시드 고리는 수성 중합체계내에 존재할 수 있는 아미노기와 반응한다. 가수분해후 알콕시실란기는 수성 중합체에 존재할 수 있는 실란 작용기와 융합 반응한다.

-자기(self) 축합 반응에 의함.

본 발명에서 구체적인 실시예는 일반식(1),(2),(3) 및 (4)의 화합물이며, 반응성 작용기는 알콕시실란이다. 카르보디이미드 작용기가 수성 중합체내의 카르복실기와 반응하는 한편, 동일한 중합체 분자의 알콕시실란 작용기는, 가수분해후에, 인접한 중합체 분자의 알콕시실란 작용기와 반응한다. 이는 가교된 중합체계 전체를 통해 Si-O-Si 결합의 망상구조를 부여하며, 생성물을 아주 우수한 가교제로 만든다.

-자기 첨가 반응에 의함.

본 발명에 따른 구체적인 실시예는 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)의 화합물이며, 반응성 작용기는 아지리딘 고리이다. 아지린딘 고리와 반응 경우, 수성 중합체내의 카르복실기에의 첨가와 자기첨가 사이에 경합이 일어난다. 이를 통해 커플링된 에틸렌아민 작용기의 망상구조가 형성되는데, 이는 전술한 알콕시실란 화합물보다는 덜 조밀하다.

폴리카르보디이미드 가교제에 관한 증가된 가교능이 관찰된다는 것은 아지리딘 고리 및 알콕시실란 작용기를 이용하여 커플링된 가교 망상구조를 형성할 수 있는 가능성을 부여하는 가장 중요한 요인이다. 가교능 증가의 또 다른 요인은 동일 분자량의 경우, 전체적으로 더 많은 작용기가 존재한다는데 있다.

이하, 본 명세서에서, 본 발명의 조성물에 존재하는 카르보디이미드 작용기와 다른 반응성 작용기 F^1 및/또는 F^2는 작용기로서 일괄적으로 명명될 것이다.

카르보디이미드 작용기와 다른 작용기를 함유하는 올리고머는 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)의 화합물이다.

R^1,R^2,R^3 및 R^4는 본 명세서에서 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2에 대한 반응성이 없는 작용기로 정의된다. 그러나, R^1,R^2,R^3 및 R^4는, 본 발명의 조성물이 가교제로 사용되는 경우, 카르보디이미드 작용기와 F^1 및 F^2의 작용을 현저히 방해하지 않는 임의 치환기를 함유할 수 있다. 그러므로, 예를 들어 R^1,R^2,R^3 및 R^4는 알킬 또는 알콕시 측쇄를 포함할 수도 있고, 주쇄에 우레탄기를 포함할 수도 있다. R^1,R^2,R^3 및 R^4는 방향족 작용기이거나 방향족 작용기를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 방향족또는 아릴이라는 용어는 융합(fused) 방향족 고리 및 전술한 유형의 비반응성 작용기로 치환된 방향족 고리를 포함하는 의미로 사용된다.

비반응성 작용기 R^1은 카르보디이미드 작용기 올리고머의 말단기이며, 전형적으로 임의 치환된 탄화수소기 및 바람직하게는 25개 이하의 탄소원자, 특히 20개이하의 탄소원자를 함유하는 탄화수소 작용기이다. 상기 R1은 하나 이상의 탄소원자를 함유하며, 통상 4개이상 탄소원자를 함유한다. 상기 R^1은 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알케닐 또는 아릴 작용기 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 카르보디이미드 작용기에 의하여 R^2,R^3 또는 R^5(존재하는 경우)에 연결된다. 상기 R^1은 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 모노이소시아네이트의 잔기일 수 있으며, 탄화수소기 또는 치환된 탄화수소기일 수도 있다. 선택적으로 R^1은 이소시아네이트 작용기중의 하나가 아미노 또는 히드록시 화합물로 캡핑(capping)되어 있는 반면, 다른 하나의 이소시아네이트가 카르보디이미드 형성에 기여하는 디이소시아네이트의 잔기로부터 유도될 수 있다. R^1은 또한 치환된 탄화수소인데, 그 치환기 또는 임의 치환기는 R^6이 -OR^7 또는 NHR^7인 -NH(C=O)R^6이다. 이때, R^7은 히드로카르빌기, 예를 들어, 10개이하, 특히 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 알킬기, 예를 들어 프로필기이다. 또한 R^7은 특히 에톡시 작용기가 존재하는 폴리알콕시기를 함유하는 친수성 분기일 수 있다.

알콕시 작용기의 수를 변화시켜 친수성 분기의 분자량을 100 내지 10000, 바람직하게는 500 내지 2500, 더욱 바람직하게는 1100 내지 1800으로 조정한다. 또한, 친수성 분기는 황산염과 같은 산성 잔기를 함유할 수도 있다.

R^2는 이가의 비반응성 유기 작용기, 특히 알킬렐, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 시클로알케닐렌 또는 아릴렌기 또는 이들의 혼합물일 수 있는 이가의 탄화수소기이며, 통상 카르보디이미드 결합을 형성하기 위해 사용된 디이소시아네이트의 탄화수소 잔기이다.

카르보디이미드 작용기 올리고머에 있어서, R^3은 친수성 분기를 함유하는 이가의 작용기이며, 수 또는 수성 고분자 분산액, 유탁액 또는 용액내에서 상기 생성물의 분산성을 개선시킨다. 친수성 분기는 통상 폴리(옥시알킬렌)기, 특히 폴리(옥시에틸렌)기이다. R^3는 폴리(옥시알킬렌)-디올, 폴리(옥시알킬렌)-디아민, 폴리(옥시알킬렌) 측쇄를 가진 디올 또는 디아민, 황산염 잔기를 함유한 폴리(옥시알킬렌) 측쇄를 가진 디올 또는 디아민을 가진 물질을 함유하는 두 개의 이소시아네이트의 첨가반응 생성물의 잔기일 수 있다. 일반적으로,. 상기 물질을 함유하는 이소시아네이트중의 적어도 하나, 통상 둘다는 디이소시아네이트이다. R^3을 형성하는 첨가 반응 생성물의 말단 NCO기(들)은 그 계에서 카르보디이미드 작용기의 형성에 기여한다. R^3은 통상 옥시알킬렌기, 특히 옥시에틸렌기인 찬수성 분기를 함유한다. 그 친수성 분기는 일반적으로 폴리(옥시알킬렌)기이며, 옥시알킬렌기의 수는 R^3이 2000이상 분자량을 가지기에 충분하다. R^3의 분자량이 큰 경우, 이는 생성물의 점도와 최종 조성물에 존재하는 작용기의 비율에 있어서 역효과를 유발시킨다. 그러므로, R^3의 분자량은 10000, 통상 5000을 넘지 않는 것이 바람직하다. R^3의 분자량이 500이상이고 2500을 넘지 않는, 특히 1000내지 1800인 경우 유용한 생성물이 얻어진다. R^3의 분자량은 평균 분자량으로 생각된다. R^3은 통상 폴리(옥시알킬렌)기가 주쇄 또는 측쇄일 수 있는 폴리(옥시알킬렌)

디올 또는 디아민으로부터 유도되며, 평균 분자량은 상기 화합물내이 반응성 수소 원자의 수를 결정하므로써, 예를 들어 R^3을 함유하는 디올 1g당 KOH(mg)로 측정되는 -OH수로서 유추할 수 있다.

R^4는 카르보디이미드 올리고머와 카르보디이미드 작용기이외의 반응성 작용기 사이의 연결을 형성한다. 통상 R^4는 탄화수소의 잔기 및 우레탄 작용기(-NH(C=O)O-)를 함유하며, 또한 추가 탄화수소 잔기를 포함할 수도 있다. R^4는 한 이소시아네이트기가 카르보디이미드 작용기의 형성에 기여하는 지방족, 지환족 또는 방향족 디이소시아네이트의 잔기이다. 제2이소시아네이트기는 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기에 연결되거나 그의 일부를 형성하는 이소아네이트 반응성 기와 함께 첨가 반응 생성물을 형성한다. 이소시아네이트 반응성 기는 직접 또는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기와 같은 임의 치환된 탄화수소기를 통해 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기에 연결된 히드록시 또는 아미노기일 수 있다. 선택적으로 이소시아네이트 반응성기는 다른 반응성 작용기, 예를 들어 티아졸리딘 고리의 일부분일 수도 있다.

R^5는 카르보디이미드 작용기 올리고머와 F^2사이의 연결을 형성한다. R^5 그 쇄 또는 측쇄에 반응성 작용기를 가지는 두 개의 지방족, 지환족 또는 방향족 디이소시아네이트 및 디히드록시, 디아미노 또는 아미노-히드록시 화합물일 수 있다. 선택적으로, R^5는 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기를 함유하는 물질 및/또는 화합물을 함유하는 이소시아네이트를 가지고 있고, 두 개 이상의 히드록시 및/또는 아미노기를 포함하는 화합물, 예를 들어 트리메틸올프로판으로 부터 유도할 수 있다. R^5를 형성하는 첨가 반응 생성물의 NCO 작용기는 최종 조성물에서 카르보디이미드 작용기의 형성에 기여한다.

R^2와 R^4는 이가 작용기이며, 통상 비반응성 치환기를 임의로 가진 탄화수소기를 포함한다. R^2와 R^4내에 존재하는 임의의 탄화수소기는 25개 이하의 탄소원자, 통상 20개 이하의 탄소원자를 함유한다. 이들 작용기는 통상 하나 이상의 탄소원자, 일반적으로 6개 이상의 탄소원자를 가지는 탄화수소기를 함유한다. 이 작용기들은 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알케닐 또는 아릴기 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 카르보디이미드 작용기들에 연결되거나 카르보디이미드 작용기와 카르보디이미드 이외의 반응성 작용기에 연결될 수 있다.

Q는 $-R^1$ 또는 $-R^4F^1$이거나, 분지 부위로서 작용하기 위해 채택된 유기 화합물의 잔기일 수도 있다. Q가 분지 부위로서 작용하기 위해 채택된 유기 화합물의 잔기인 경우, 이는 NCO 작용기가 그 계에서 카르보디이미드 작용기의 형성에 기여하는 폴리이소시아네이트의 잔기이거나, 잔류 NCO 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 디-또는 폴리이소시아네이트와 디올, 폴리올, 디아민, 폴리아민 또는 아미노-히드록시 화합믈의 첨가 반응 생성물의 잔기일 수 있다. Q는 부가적으로 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기를 함유할 수 있으며, 하나 이상의 그런 반응성 작용기를 함유할 수 있다.

F^1 및 F^2는 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기이거나 그 작용기를 포함할 수 있으며, 상이한 반응성 작용기들의 혼합물을 함유할 수도 있다. 반응성 작용기는 수성 고분자 분산액, 유탁액 또는 용액내의 작용기 또는 상응하는 작용기(예를들면, 자기융합 반응 또는 자기 첨가 반응에 의한)에 대한 반응성을 가진 임의의 작용기일 수 있다. 그 반응성 작용기는 할로겐, 알케닐, 아릴알켄, 알키닐, 아릴알킨, 알카디엔, 알데히드, 디알킬 아세탈, 케톤, 불포화 알데히드, 케톤 또는 카르복실 에스테르, 니트릴, 이민, 알킬알콕시실란, 알콕시실란, 안하이드라이드, 혼합 하이드라이드, 옥심-보호된 디이소시아네이트, 디케톤, 케토에스테르, 티오케토에스테르, 케토티오에스테르, 티오케토티오에스테르 또는 두 개 이상의 이런 반응성 작용기를 함유하는 혼합물일 수도 있다. F^1 및/또는 F^2는 반응성 고리계를 함유하거나 그 자체인 반응성 작용기일 수 있다. 반응성 고리계는 친전자성 또는 친핵성 공격에 개방되어 있는 임의의 고리일 수 있다. 반응성 고리계는 하나 이상의 질소 및/또는 산소 및/또는 황 원자 및/또는 케토 및/또는 티오케토 작용기를 포함하는 임의의 3,4,5,6,7 또는 8원 고리일 수 있다. 반응성 고리계의 예로는 아지리딘, 에폭시드 티이란, 아지린, 옥시렌, 티이렌, 아제티딘, 옥세탄, 티에탄, 베타-락탐, 베타-락톤, 티에타논, 퓨란, 피롤린, 디히드로퓨란, 디히드로티오펜, 피롤리딘, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로티오펜, 옥사졸리딘, 디옥솔란, 옥사티올란, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디티올란, 피라졸리딘, 피라졸린, 옥사졸린, 티아졸린, 이미다졸린, 디옥솔, 옥사졸론, 피롤리돈, 부티로락톤, 티오부티로락톤, 부티로티오락톤, 티오부티로티오락톤, 옥사졸리돈, 디옥솔란-2-온, 티아졸리디논, 디하이드로피리딘, 테트라하이드로피리딘, 피란, 디하이드로피란, 테트라하이드로피란, 석시닉 안하이드라이드, 석신이미드, 티오피란, 디하이드로티오피란, 테트라하이드로티오피란, 디하이드로피리미딘, 테트라하이드로피리미딘, 헥사하이드로피리미딘, 디옥산, 모르폴린, 티아모르폴린, 디티안 및 트리아진을 들 수 있다.

k, l, n 및 p의 값은 올리고머쇄의 길이를 결정한다. k 및 n의 값은 동일하거나 다를 수 있으며, 직쇄계에 대하여 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 4이다. 분지계에 있어서 그 값은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 4이다.

l 및 p의 값은 동일하거나 상이할 수 있으며, 0 내지 4, 바람직하게는 0.01 내지 2, 특히 0.1 이상 내지 0.8이하이다. m 및 o의 값은 동일하거나 상이할 수 있으며, 0내지 5 이하, 바람직하게는 0내지 1이하이다. q, r 및 s의 값은 1 내지 6이하, 바람직하게는 1 내지 3이다. y의 값은 1 이상이며, 10이하, 바람직하게는 4이하이다. x의 값은 0 내지 10이하, 바람직하게는 0내지 2 이하, 특히 0 또는 1이다.

l 및 p의 값이 (x+y) 미만인 경우, 모든 올리고머 또는 중합체쇄가 친수성 분기를 함유하는 것은 아니다. 그러나, 친수성 분기는 통상 폴리(옥시알킬렌)기이고, 따라서 상기 조성물은 친수성 분기 0 내지 30중량%, 바람직하게는 2중량%이상, 특히 10 내지 20중량%를 함유한다.

또한, 본 발명은 일반식 (1),(2),(3)및 (4)에 따른 올리고머 화합물의 제조방법을 제공한다. 이 방법에서, 반응은 디이소시아네이트들 사이에, 가능하게는 모노이소시아네이트들, 폴리이소시아네이트들, 친수

성 디올 및/또는 디아민들 및/또는 히드록실아민, 폴리올 및/또는 폴리아민들 및/또는 폴리히드록실아민들 사이에서 일어난다. 촉매의 영향 하에서 카르보디이미드가 형성되고, 상기 반응은 반응 매질에서 바람직한 NCO 중량%에 도달되는 경우 종료되며, 그후 하나 이상의 반응성 양성자 및 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기를 함유하는 생성물과 잔류 NCO작용기가 반응한다.

방법의 제1단계에서, 디이소시아네이트(필요에 따라 모노이소시아네이트와 함께), 친수성 디올 또는 아민, 및 분지된 폴리카르보디이미드가 요구되는 경우 폴리이소시아네이트 또는 이소시아네이트 작용기를 포함하는 첨가 반응 생성물 또는 이러한 첨가 반응 생성물의 전구물질은 함께 이산화탄소를 방출시키면서 카르보디이미드 작용기를 생성하기 위해 촉매 존재하에서 가열되는 한편, 수소 활성 화합물은 올리고머계내에 매립된다. 상기 반응용 촉매로서 포스폴렌, 포스폴렌 옥사이드 또는 산화된 포스폴렌 설파이드를 사용할 수 있다. 유용한 촉매는 2.5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드이다. 반응온도는 60℃ 내지 180℃에서 가변적이다. 지방족 이소시아네이트 또는 지환족 이소시아네이트를 사용하는 경우의 온도는 80 내지 120℃가 바람직하다. 가열은 반응 매질에서 바람직한 NCO 중량%에 도달할 때까지 계속한다. 최종 NCO 중량%를 이용하여 상기 올리고머의 쇄 길이를 측정한다. 냉각후에 하나 이상의 반응성 양성자 및 관련된 추가의 반응성 작용기를 함유하는 생성물 또는 반응성 양성자를 함유하는 반응성 작용기를 포함하는 생성물과 잔류 NCO 작용기와의 반응에 의하여 부가 반응성 작용기를 도입한다. 반응성 양성자는 히드록시 또는 아미노기에 존재하는 것이 바람직하다. 잔류 NCO 작용기와 반응성 양성자 및 부가 반응성 작용기를 함유하는 생성물과의 반응은 카르보디이미드기의 형성에 사용한 온도 보다 낮은 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 반응성 양성자가 히드록시기에 존재하는 경우, 반응 온도는 30℃ 이상 내지 100℃ 이하가 통상 사용되며, 80℃가 바람직하다. 반응성 양성자가 아미노기에 존재하는 경우, 반응은 주위 온도, 예를들면 15 내지 30℃에서 수행할 수 있다.

모노이소시아네이트를 사용하는 경우, 이는 R^1을 함유하는 생성물, 예를 들어 일반식 (1)~(4)의 조성물을 형성할 것이다. 모노이소시아네이트는 카르보디이미드 작용기 및 생성물에 존재하는 다른 반응성 작용기와 반응할 수 있는 작용기가 없는 임의의 모노이소시아네이트일 수 있으며, 이런 모노이소시아네이트의 예로는 부틸이소시아네이트, 옥틸이소시아네이트 및 페닐이소시아네이트를 들 수 있다.

선택적으로, 모노이소시아네이트는 디이소시아네이트와 아민 또는 특히 알칸올과 같은 반응성 수소 원자를 보유하는 화합물과의 반응에 의해 예비 단계에서 수득할 수 있다. 디이소시아네이트는 카르보디이미드 작용기를 형성하기 위하여 사용되는 것과 동일한 디이소시아네이트인 것이 편리하지만(필요적인 것은 아님), 단일 반응성 양성자를 함유하는 화합물은 바람직하게는 10개이하, 더욱 바람직하게는 6개이하의 탄소원자를 함유하는 화합물, 예를들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올등이 바람직하다. 임의의 예비 단계 또는 최종 단계에서 반응성 양성자를 포함하는 화합물과 이소시아네이트 함유 화합물과의 반응은 통상 금속 카르복실산 염, 예를 들어 주석 옥토에이트 또는 디부틸 주석 도데카노에이트인 촉매 존재 하에서 수행할 수 있다. 반응성 양성자가 아미노기에 존재하는 경우, 촉매의 사용은 통상 필요치 않다.

본 발명의 방법에서 사용된 디이소시아네이트는 포화 지방족 디이소시아네이트, 지환족 디이소시아네이트 또는 방향족 디이소시아네이트일 수 있으며, 특히 20개 이하의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 15개 이하의 탄소원자를 보유하는 탄화수소기를 함유한다. 적합한 디이소시아네이트의 예로는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트 및 이들의 혼합물, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트와 1,6-디이소시아네이트헥산을 들 수 있다.

친수성 디올 또는 친수성 디아민은 본 발명의 조성물내에 친수성 분기를 제공하는데, 이 친수성 분기는 통상 폴리(옥시에틸렌) 쇄를 혼입하며, 디올이나 디아민의 주쇄에 존재하거나 디올 또는 디아민의 측쇄에 존재할 수 있다. 전술한 바와 같이 상기 화합물은 산 잔기, 예를 들어 설폰산의 염을 함유하는 폴리(옥시알킬렌)을 포함할 수 있다. 친수성 디올 또는 친수성 디아민은 이소시아네이트 작용기와 반응하여 친수성기와 예를 들어, 디이소시아네이트 화합물의 잔기 사이에 -NH(C=O)O- 또는 -NH-(C=O)NH- 형태의 결합을 형성한다. 친수성 디올이 용이하게 사용된다. 특히, 적합한 친수성 디올은 분자량이 100내지 10000, 바람직하게는 500 내지 2500, 더욱 바람직하게는 1100 내지 1800인 폴리(옥시에틸렌)글리콜을 함유한다. 폴리(옥시알킬렌) 측쇄를 보유하는 화합물은 2-(히드록시메틸)-2-[(옥시알킬화된)히드록시메틸]-부탄-1-올을 포함하며, 여기서 옥시알킬화된 기는 폴리(옥시에틸렌)기 또는 폴리(옥시에틸렌)-폴리(옥시프로필렌) 블록 공중합체 작용기일 수 있는데, 이들 중 어느 하나는 산 잔기, 특히 나트륨 설포네이트 잔기일 수있다.

조성물이 분지된 물질인 경우, 반응 혼합물은 또한 폴리이소시아네이트 화합물을 포함한다. 여기서 폴리이소시아네이트 화합물이란 세개이상의 이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 화합물을 의미한다. 선택적으로, 반응 혼합물은 디폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물과 디올, 디아민, 히드록실아민, 폴리히드록실아민, 폴리올 또는 폴리아민과의 반응 생성물인 폴리이소시아네이트의 예비형성된 첨가 반응 생성물을 함유할 수 있다. 또 다른 선택으로서, 상기 반응 혼합물은 세 개 이상의 반응성 양성자, 예를 들어 폴리올, 폴리아민, 또는 폴리히드록시아민, 트리메틸올 프로판 및 에리트리톨인 이 형태의 적합한 화합물을 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 폴리아민은 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민 및 테트라에틸렌 펜타아민을 포함하며, 상기 폴리아민은 카르보디미니드 형성후에 주위 온도에서 첨가되어 타르 형성 및 반응 혼합물의 황색화를 방지해야 한다. 카르보디이미드 작용기를 형성하기 위한 반응은 잔류(미반응) 이소시아네이트기의 비율이 반응 혼합물의 20중량%미만으로 떨어질 때까지 계속한다. 이소시아네이트기의 비율은 적정, 예를 들어 과량의 2차 아민을 사용하고, 산에 대하여 과량의 아민을 적정함으로써 결정할 수 있다. 잔류 이소시아네이트기의 비율은 일어나는 반응의 정도에 의존하며, 잔류 이소시아네이트기의 비율이 낮아질수록 반응이 많이 일어나며, 올리고머화정도가 더 커진다. 일반적으로 잔류 이소시아네이트기의 비율은 반응 혼합물의 12중량%를 초과하지 않으며, 특히 8중량%를 초과하지 않는다. 잔류 이소시아네이트기의 비율이 바람직한 수준으로 감소되는 경우, 생성되는 화합물의 분자량은 바람직하지 않게 높아지게 되고, 그 결과 수용성이 감소되며, 생성물 용액의 점도

가 증가하게 된다. 따라서, 잔류 이소시아네이트기의 수준은 반응 혼합물의 1중량% 이하, 통상 2중량% 이하로 감소되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 잔류 이소시아네이트기의 비율이 바람직한 수준으로 감소되는 경우, 반응 혼합물을 냉각시켜 카르보디이미드기의 형성 반응을 종료시키거나, 실질적으로 그 형성을 감소시킨다.

상기 방법의 제2단계에서, 상기 반응성 작용기는 올리고머내에 존재하는 잔류 이소시아네이트기와 하나 이상의 반응성 양성자를 함유하는 화합물과의 반응에 의해 도입된다. 상기 화합물의 적어도 일부는 이미 상술한 바와 같이 반응성 작용기이거나 반응성 작용기를 함유한다. 이런 화합물의 혼합물을 사용하여 다른 작용기를 제공할 수도 있다.

반응성 양성자를 함유하는 화합물은 예를 들어, 2-메틸아지리딘, 4,4-디메틸옥사졸리딘, 티아졸리딘 등에서와 같이 이러한 고리를 구비한 반응성 고리계일 수 있다. 반응성 양성자는 예를 들어, 1,-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민, 글리시돌, N-시클로헥실-3-히드록시-아제티딘, 2-에틸-3-히드록시에틸-2-메틸옥사졸리딘, 4-에틸-4-히드록시메틸옥사졸린, 알릴 알코올, 메틸에틸케톤옥심, 1-아미노-3-(트리에톡시실릴)-프로판, 1-아미노-3-(트리메톡시실릴)-프로판에서와 같이 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기에 의하여 필요에 따라 반응성 작용기 또는 반응성 고리계에 결합된 아미노 또는 히드록실 화합물에 존재할 수 있다. 또한, 반응성 양성자는 알킬, 시클로 알킬 또는 아릴기에 의해 하나이상의 반응성 작용기에 필요에 따라 커플링된 히드록실 화합물 또는 아미노 화합물내에 존재할 수 있다. 그 예로는 디-(3-트리메톡시-실릴프로필)-아민을 들 수 있다. 역시 두 개 이상의 반응성 양성자를 보유하는 화합물은 상기 화합물에 R^5-F^2를 혼입시키기 위하여 제2단계에서 첨가할 수 있다. 그 예로는 N-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,2-디아미노에탄을 들 수 있다.

반응의 제2단계에서, R^1은 잔류 이소시아네이트 작용기의 일부와 히드록실 화합물 또는 아민과 같이 하나 이상의 반응성 양성자를 함유하는 생성물과의 반응에 의하여 도입할 수 있다. 그 예로는 메탄올, 프로판올, 부탄올, 디부틸아민, 디메틸아미노에탄올, 폴리알콕시아민을 들 수 있다.

잔류 이소시아네이트 작용기와 히드록실 화합물과의 반응은 카르복실릭 금속염, 예를 들어 주석 옥토에이트 또는 디부틸 주석 도데카노에이트와 같은 주석 염에 의하여 촉진될 수 있다.

반응 혼합물애에서 상기 성분유형의 화합물의 존재 및 비율에 따라 일반식 (1),(2),(3) 또는 (4)의 화합물 또는 이들 생성물들의 혼합물이 얻어진다.

전체 반응과정은 일부 반응성분의 높은 반응성 및 반응 과정 초기의 고온에 의해 불활성 조건하에서 수행된다. 그러므로, 반응 과정은 예를들어, 질소, 헬륨, 아르곤 기체하에서와 같은 불활성 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법은 용매 또는 용매계에 의해 또는 용매없이 수행할 수 있다. 또한, 초기에는 용매없이 수행하고, 카르보디이미드 형성후에 용매를 첨가하는 것도 가능하다. 이 용매 또는 용매계는 카르보디이미드 작용기 또한 그 반응성 작용기에 대해 반응성이 없을 수 있다. 용매 또는 용매계가 이미 초기에 사용되는 경우, 용매의 비등점 또는 비등 영역은 상대적으로 높아야 하는데, 그 이유는 반응 초기 온도가 120℃이상의 고온이기 때문이다. 카르보디이미드 형성후에 첨가하는 경우, 용매의 비등점 및 비등 영역은 더 낮을 수 있다. 본 발명의 혼합물은 수성 중합체계에서 사용되도록 제조되었기 때문에, 상기 용매 또는 용매계는 물과 혼화성이거나 적어도 부분적으로 혼화성인 것이 바람직하다. 적합한 용매의 예로는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 메톡시프로필아세테이트, 에톡시프로필아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 에톡시부틸아세테이트, 디글리콜디메틸에테르, 디글리콜디에틸에테르, 메틸글리콜아세테이트, 에틸글리콜아세테이트, 부틸글리콜아세테인, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 프로필렌카르보네이트 및 관련 용매를 들 수 있다.

본 발명의 조성물은 카르보디이미드 작용기, 친수성 분기 및 반응성 작용기 및/또는 반응성 고리계를 함유하며, 카르복실기를 함유하는 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 및 폴리메타크릴레이트를 포함하는 중합체의 수성 분산액, 유탁액 또는 용액과 같은, 카르복실기를 함유하는 계를 위한 저온 소성 가교제로 사용할 수 있다.

카르보디이미드와 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)에 따른 화합물의 하나 이상의 반응성 작용기와의 조합은 폴리카르보디이미드 가교제의 가교능을 증가시킨다. 카르보디이미드 작용기와 반응성 작용기 둘다는 전술한 바와 같이 가교에 기여한다.

본 발명의 조성물에 있어서, 반응성 작용기내 친수성 분기 및 극성 헤테로원자의 존재는 물 또는 수성 중합체 분산액, 유탁액 또는 용액에 대한 상기 계의 분산성을 증가시킨다. 일반식 (1),(2),(3) 또는 (4)에 따른 화합물이 가교제로서 적용되는 경우, 상기 반응성 작용기들은 대부분이 가수분해되기전에 중합체계의 작용기와 반응하거나 서로 반응할 수 있어야 한다. 그러나, 많은 경우에 가교 이전에 작용기와 물과의 반응이 일어난다. 이런 작용기의 예로는 니트릴, 디알킬아세탈, 디티오알킬아세탈, 알콕시실란 및 알킬알콕시실란을 들 수 있다. 용이한 반응성 작용기는 아지리딘 고리 또는 에폭시드 고리 또는 알콕시실란 작용기 또는 알킬알콕시실란 작용기이다. 반응성 고리계로서 아지리딘의 존재는, 카르보디이미드 작용기와 연합하여 카르복실기 함유 수성 중합체계에서의 가교를 위해 사용하는 경우, 개선된 효과를 준다. 상술한 바와 같이 이는 가교된 계를 통한 에틸렌-아민 작용기의 망상구조의 형성에 기인할 뿐만 아니라 더욱이 상당한 분자량의 많은 반응성 작용기가 존재한다는 사실에 기인한다. 알콕시실란 함유 생성물은 그 저독성 및 무돌연변이 유발성 때문에 선호된다. 가교 결합을 위한 알콕시실란 작용기를 가진 일반식 (1),(2),(3) 또는 (4)의 화학 조성을 가진 상기 생성물이 아지리딘 함유 생성물보다 훨씬 더좋다. 가교제로서 올리고머의 적용시, 카르보디이미드는 수성 중합체내의 카르복실기와 반응하는 반면에, 동일한 분자의 알콕시실란 작용기는 최초로 가수분해되고, 형성된 실란올의 융합 반응이 주위 분자의 형성한 Si-O-Si 결합을 생성한다.

본 발명에 따른 가교제를 적용하는 방법은 매우 간단하다. 작용기로서 아지리딘, 에폭시드, 아제티딘 또

는 알콕시실란을 가진 일반식 (1),(2),(3) 및 (4)에 따른 올리고머 화합물은 가교제로 사용되며, 카르복실기를 함유하는 중합체의 분산액, 유탁액 또는 용액 또는 물에 적절히 분산된다.

본 발명의 화합물을 가교제로 사용하는 경우, 그 화합물의 농도에 대한 기준은 엄격하지 않다. 적합한 농도는 0,5 내지 30중량%, 바람직하게는 2 내지 15중량%이다.

대부분의 경우, 특히 저분자량 생성물을 사용하는 경우, 가교제는 물 또는 수성 중합체 용액, 분산액 또는 유탁액 내에서 부가적인 계면활성제를 사용하지 않고 손으로 교반할 수 있다. 그러나, 다른 첨가제의 유화를 위한 추가 계면활성제나 용매의 존재는 조성물 내에 존재하는 작용기와 상호 작용이 없는한 어떤 문제도 야기하지 않을 것이다.

많은 부가 성분, 예를 들면 충전제, 착색제, 안료, 실리콘 등이 가교 단계에서 존재할 수 있다. 이러한 부가 성분들은, 가교를 방해하지 않거나 거의 방해하지 않을 경우, 본 발명의 조성물과 조합하여 사용할 수 있다. 부가 성분이 가교능을 방해하는 경우, 최적의 결과에 영향을 미칠 수 있다. 또한 본 발명의 조성물은 비수용성 용매 내에서 카르복실기를 함유하는 중합체 용액의 가교 결합을 수행하기 위하여 사용할 수 있으며, 그런 계에서의 가교는 일반적으로 수용성 시스템에서 보다 더 빨리 일어난다.

가교제로서 본 발명의 조성물들을 포함하는 중합체용액, 분산액 또는 유탁액은 중합체가 가교 결합을 하는 동안 액체 매질을 기재속에 침투시키고, 액상 용매 또는 현탁 매질을 증발시킴으로써 필름으로 형성할 수도 있다. 이런 방식의 피복은 가죽이나 인공 피혁과 같은 기재에 적용될 수 있다.

본 발명의 가교제는 접합체, 봉합제 인쇄 잉크 및 피막에 사용할 수 있다. 또한, 가교 중합체는 하기 기재에 사용할 수 있다. 금속(특히, 강 및 알루미늄), 목재, 플라스틱(특히, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르), 종이판 및 상기한 가죽.

본 발명의 조성물의 적용에 있어서, 본 발명의 가교제 및 중합체 분산액, 유탁액 또는 용액 뿐 아니라 어떤 문제도 발생시키지 않는 결합체, 착색제, 안료 또는 실리콘과 같은 다른 성분을 첨가할 수 있다. 그러나, 그것들이 가교에 영향을 주지 않거나 영향을 주는 경우, 최적의 결과가 얻어질 수 있어야 한다는 조건이 따른다.

본 발명의 여러 가지 유형이 하기 실시예를 통하여 예시된다. 하기 모든 실시예에서, 일반식(1),(2),(3), 및 (4)에 따른 올리고머 화합물들의 제조는 질소 분위기 하에서 수행하였다. 이들 실시예는 단지 발명을 예시하며, 발명의 범주를 제한하는 것은 아니다.

[실시예 1]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기와 반응성 작용기로서 2-메틸아지리딘을 포함하는 일반식(4)에 따른 화합물의 제조를 예시한다.

3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트[휼즈(Huls)에서 이소포론디이소시아네이트로 시판되고, 이하 IPDI로 칭함] 77.7g(0.35몰)과 주석 옥토에이트 0.01g에 질소 분위기 및 20～25℃에서 6 내지 8시간 동안 교반하면서 1-프로판을 21.0g(0.35몰)을 첨가하였다. 하룻밤 정치시킨 후, IPDI 233.1g(1.05몰), 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐-포스폴-1-옥사이드(머크에서 시판됨) 2.4g과 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 122.4g을 첨가하고, 이 혼합물을 교반하면서 150℃까지 가열하였다.

교반 및 가열은 반응 혼합물내의 이소시아네이트 함량이 3.6-4%에 도달될때까지 150℃에서 계속 수행하였다. 그 후, 반응 혼합물은 20℃로 냉각하였다. 다시 이소시아네이트 함량을 측정한 후, 교반하면서 1 당량의 2-메틸아지리딘을 첨가하고, 여분의 디에틸렌글리콜 디메틸에테르를 첨가함으로써 고체 함량이 50%인 혼합물을 수득하였다.

상기 혼합물은 상온에서 15분 동안 더 교반하였다.

[실시예 2]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기와 반응성 작용기로서 두 개의 2-메틸아지리딘을 포함하는 일반식(3)에 따른 화합물의 제조를 예시한다.

메톡시프로필 아세테이트 189g내의 IPDI 222g(1.00몰)과 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드 2.4g의 혼합물은 교반하면서 150℃로 가열하였다. 가열 및 교반은 반응 혼합물내의 이소시아네이트 함량이 5.5～6%에 도달할 때까지 150℃에서 계속 수행하였다. 이 반응 혼합물은 20℃로 냉각하였다. 이소시아네이트 함량을 다시 측정한 후, 교반하면서 1 당량의 2-메틸-아지리딘을 첨가하고, 메톡시프로필 아세테이트를 더 첨가하므로써 고체 함량이 50%인 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물은 상온에서 15분 동안 교반하였다.

[실시예 3]

본 실시예는 반응성 작용기로서 두 개의 2-메틸아지리딘을 포함하는 일반식(3)에 따른 화합물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 2의 방법을 반복하였으나, 용매는 사용하지 않았으며, 반응은 이소시아네이트 함량이 12～13중량%로 될 때까지 150℃에서 수행하였다.

[실시예 4]

본 실시예는 반응성 작용기로서 4개의 트리메톡시실란을 포함하는 일반식 (3)에 따른 화합물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 2의 방법을 반복하였으나, 프로필렌이민 대신에 1당량의 디-(3-메톡시실릴프로필)-아민[유

니온 카바이드사(Union Carbide Corporation)에서 실란(Silane) Y-9492로 시판됨]을 사용하였다.

[실시예 5]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기, 친수성 분기 및 말단 작용기로서 아지리딘 고리를 포함하는 일반식 (4)에 따른 화합물의 제조를 예시한다.

3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실-이소시아네이트(IPDI) 78.7g(0.355몰)과 주석 옥토에이트 0.01g에 질소 분위기 및 20~25℃에서 6내지 8시간 동안 1-프로판올 21.3g(0.355몰)을 교반하면서 첨가하였다. 하룻밤 정치한 후, IPDI 196.3g(0.883몰), 티에이취 골드 슈미트사에서 테고머(Tegomer)D3403로 시판되며, 분자량이 약 1180인 2-(히드록시메틸)-2-[(옥시에틸화된)히드록시메틸]-부탄-1-올(이하, 테고머 D3403으로 칭함) 74.1g(0.063몰) 및 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드(머크에서 시판됨) 2.4g을 첨가하고, 반응 혼합물은 교반하면서 150℃까지 가열하였다. 교반 및 150℃에서의 가열은 반응 혼합물의 이소시아네이트 함량이 6.5~7중량%로 될 때까지 계속 수행하였다. 그 다음 메톡시프로필 아세테이트 333g을 첨가하고, 이 혼합물은 80℃로 냉각하였다. 이소시아네이트 함량을 다시 측정한 후, 1 당량의 1-(2-히드록시메틸)-에틸렌이민을 첨가하고, 이어서 디부틸 주석 도데카노에이트 0.075g을 첨가하였다. 메톡시프로필 아세테이트를 더 첨가하여 혼합물의 고체함량을 50%로 조정하였다. 상기 혼합물은 80℃에서 1시간 동안 교반한 후, 냉각하였다. GLC에 의한 분석 결과, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 잔량은 50ppm이하로 확인되었다. 적외선 스펙트럼에 있어서 작은 잔류 이소시아네이트 신호가 관찰되었는데 7일 이내에 사라졌다. 가교 특성의 시험 결과는 실시예 37 및 39에 나타냈으며, 반응성 시험 결과는 실시예 8에 나타냈다.

[실시예 6]

본 실시예는 실시예 5에 따른 일반식 (4)의 혼합물의 제조를 예시한다.

실시예 5의 방법을 반복하였으나, 메톡시프로필아세테이트 대신에 디에틸렌글리콜 디메틸에테르를 사용하였다. 반응성 안정성이 거의 동일한 생성물을 수득하였다.

[실시예 7]

본 실시예는 일반식 (4)에 따른 생성물의 제조를 예시한 것으로, 이때의 일반식 (4)에 따른 생성물은 카르보디이미드 작용기와 친수성 분기는 포함하고 있으며, 추가의 반응성 작용기 또는 고리 시스템은 포함하고 있지 않다. 이 비교 생성물은 실시예 5, 10, 11, 12, 18, 19, 29, 30, 31, 35 및 36의 시험에서 비교 물질로서 제조하였다.

상기 실시예5와 유사한 방법을 사용하였으나, 디메틸에탄올아민 대신에 1-(2-히드록시메틸)-에틸렌이민을 사용하였다. 생성물의 가교 특성 시험결과는 실시예 37, 38, 40 및 41에 나타냈고, 반응성 시험 결과는 실시예 8에 나타냈다.

[실시예 8]

실시예 5 및 7의 생성물의 반응성을 평가하였다.

실시예 5 및 7의 생성물 및 아지리딘 가교제[아이씨아이 레진 비. 브이.(ICI RESIN B.V.)에서 CX-100로 시판됨]의 반응성은 초산 내에서 카르복실기산 기와 상기 생성물과의 반응에 의해 비교되었다.

실시예 5 및 7의 생성물과 CX-100(50g)은 물(5g) 또는 물(5g)을 함유한 초산 70% 용액과 21℃에서 혼합하였다. 3분후, 상기 혼합물의 반응 온도를 측정하고, 카르보디이미드 작용기의 감소는 IR-분광광도법으로 관찰하였다. 그 결과는 표 1에 나타냈다.

[표 1]

가교제	첨가	3분후의 온도	하기시간 후의 카르보디이미드 상대량			
			5분	15분	30분	100분
5	H_2O	22	100	100	100	100
5	HAc	60	19	12	4	2
7	H_2O	22	100	100	100	100
7	HAc	32	30	18	7	2
CX-100	H_2O	21				
CX-100	HAc	28				
실시예 7+CX-100	H_2O	22	100	100	100	100
실시예 7+CX-100	HAc	40	28	16	7	2

(a) 5는 실시예 5의 생성물이다.

7은 실시예 7의 생성물이다.

CX-100은 아지리딘 가교제 CX-100이다.

실시예 7+CX-100은 실시예 7의 생성물 및 CX-100을 동일 중량 비율로 혼합한 것이다.

(b) HAc는 70중량% 수성 초산이다.

(c) 카르보디이미드 감소는 IR 스펙트럼 2140cm에서 결정되는 흡수 신호의 감소로 확인하였다. 100%는 메톡시프로필아세테이트 불활성 용매 내에서 실시예 5 및 7의 생성물의 동일 농도에 상응하는 신호이다.

표 1의 결과로 확인할 수 있는 바와 같이, 동일 생성물(실시예 5)내에서 카르보디이미드 작용기와 아지리딘 작용기의 존재는 후술하는 바와 같이 상기 생성물의 반응성에 개선된 효과를 부여한다.

- 초산 첨가후, 한 분자내에 두 작용기가 모두 존재하는 경우, 한 종류의 작용기만을 가지고 있는 생성물 또는 아지리딘 가교제(CX-100)와 폴리카르보디이미드 가교제(실시예 7)의 혼합물과 비교할 때 더 높은 온도 증가가 나타난다.

- 두 작용기가 한 분자내에 존재하는 경우, 한 종류의 작용기만을 가지고 있는 생 성물 또는 아지리딘 가교제(CX-100)와 폴리카르보디이미드 가교제(실시예 7)의 혼합물과 비교할 때, 카르보디이미드 작용기의 더 빠른 감소를 나타낸다.

[실시예 9]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기, 친수성 분기 및 반응성 작용기로서 아지리딘 고리로 구성된 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

IPDI 78.7g(0.355몰) 및 주속 옥토에이트 0.01g에 질소 분위기 및 20～25℃에서 6～8시간 동안 1-프로판올 21.3g(0.355몰)을 첨가하였다. 하룻밤 정치한 후, IPDI 240.1g(1.082몰), 훽스트사에서 PEG-1500S로 시판되며, 분자량이 약 1,500(OH기의 수로 유추함)인 폴리(옥시에틸렌)-글리콜 72g(0.048몰) 및 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드 2.4g을 첨가하였다. 이 혼합물은 교반하면서 150℃까지 가열하였다. 150℃에서의 가열 및 교반은 이소시아네이트 양이 반응 혼합물의 4.5～5 중량%로 될 때까지 계속 수행하였다. 그 후, 상기 혼합물은 메톡시프로필 아세테이트 376g을 첨가하고, 80℃로 냉각하였다. 이소시아네이트의 양을 다시 측정한 후, 1 당량의 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 0.95g을 첨가하고, 이어서 디부틸 주석 도데카노에이트 0.075g을 첨가하고, 메톡시프로필 아세테이트를 더 첨가하므로써 혼합물내의 고체 함량을 50%로 조정하였다. 이 혼합물은 80℃에서 1시간 동안 교반한 후, 냉각하였다. GLC에 의한 분석 결과, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민의 잔량은 50ppm 미만임을 확인하였다. 적외선 스펙트럼에서 작은 잔류 이소시아네이트 신호가 관찰되었으며, 그 신호는 7일내에 사라졌다.

[실시예 10]

본 실시예는 반응성 작용기가 에폭시드 고리인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 글리시돌을 사용하였다. 가교 특성의 시험 결과는 실시예 37에 나타났다.

[실시예 11]

본 실시예는 반응성 작용기가 2-메틸아지리딘인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 번복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 2-메틸아지리딘을 사용하고, 2-메틸아지리딘과의 반응은 25～30℃에서 수행하였다.

2-메틸아지리딘과의 반응을 위한 촉매로서 주석 도데카노에이트의 첨가는 불필요하다. 가교 특성의 시험 결과는 실시예 37에 나타냈다.

[실시예 12]

본 실시예는 반응성 작용기가 N-시클로헥실 아제티딘 고리인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 N-시클로헥실-3-히드록시 아제티딘)을 사용하였다. 가교 특성에 대한 실험 결과는 실시예 37에 나타냈다.

[실시예 13]

본 실시예는 반응성 작용기로서 아지리딘 고리를 사용하는 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-프로판올과 IPDI의 반응후, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 233.7g(0.892몰)을 IPDI 대신에 사용하였으며, 테고머 D3403의 사용량은 74.1g(0.063)이었다.

[실시예 14]

본 실시예는 반응성 작용기가 2-에틸-2-메틸옥사졸리딘인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 2-에틸-3-히드록시에틸-2-메틸옥사졸리딘을 사용하였다.

[실시예 15]

본 실시예는 반응성 작용기가 4,4-디에틸옥사졸리딘인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 4,4-디에틸옥사졸리딘을 사용하고, 촉매로서 주석 도데카노에이트를 첨가하지 않고, 25~30℃에서 4,4-디에틸옥사졸리딘을 첨가하였다.

[실시예 16]

본 실시예는 반응성 작용기가 4-에틸옥사졸리딘인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 4-에틸-4-히드록시메틸옥사졸린을 사용하였다.

[실시예 17]

본 실시예는 반응성 작용기가 티아졸리딘 고리인 일반식 (4)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 5의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 티아졸리딘을 사용하고, 촉매로서 주석 도데카노에이트를 첨가하지 않고, 25~30℃에서 티아졸리딘을 첨가하였다.

[실시예 18]

본 실시예는 두 개의 반응성 작용기가 모두 아지리딘 고리인 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

메톡시프로필아세테이트 260g내의 IPDI 222g(1.00몰), 테고머 D3404 81.4g(0.069몰) 및 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드의 혼합물은 교반하면서 150℃로 가열하였다. 가열 및 교반은 이소시아네이트 함량이 반응 혼합물의 3.5~4 중량%가 될 때까지 계속한 후, 반응 혼합물은 80℃로 냉각하였다. 이소시아네이트 함량을 다시 측정한 후, 등몰의 95% 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민을 첨가하고, 이어서 디부틸 주석 도데카노에이트 0.075g을 첨가하였다. 메톡시프로필 아세테이트를 첨가하여 상기 혼합물의 고체 함량을 50%로 조정하였다. 상기 혼합물은 80℃에서 1시간 동안 교반하고, 냉각하였다. GLC에 의한 분석 결과, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민의 잔량이 50ppm미만인 것을 확인하였다. 적외선 스펙트럼에서는 작은 이소시아네이트 신호가 관찰되었으며, 7일 이내에 사라졌다. 가교 특성의 시험 결과는 실시예 37에 나타났다.

[실시예 19]

본 실시예는 실시예 18의 생성물의 긴 사슬 개질물인 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18과 유사한 방법을 수행하였으나, 카르보디이미드 생성은 이소시아네이트 함량이 반응 혼합물의 1.8~2.2 중량%로 될 때까지 계속하였다. 가교특성의 시험결과는 실시예37에 나타냈다.

[실시예 20]

본 실시예는 두 개의 반응성 작용기가 모두 메틸아지리딘인 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 2-메틸아지리딘을 사용하고, 촉매로서 주석 도데카노에이트를 첨가하지 않고, 25~30℃에서 고리 시스템을 첨가하였다.

[실시예 21]

본 실시예는 두 개의 반응성 작용기가 모두 알릴 작용기인 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 알릴 알코올을 사용하였다.

[실시예 22]

본 실시예는 두 개의 케토옥심-보호된 이소시이아네이트 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 메틸에틸케톤 옥심을 사용하였다. 상기 메틸에틸케톤 옥심은 20℃에서 첨가하였으며, 이어서 55~60℃에서 1시간 동안 더 교반하였다.

[실시예 23]

본 실시예는 두 개의 반응성 작용기가 모두 트리에톡시실란인 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 1 당량의 1-아미노-3-(트리에톡시실릴프로필)-아민(유니온 카바이드사에서 실란 A-1100로 실판됨)을 사용하였다. 촉매로서 디부틸주석 도데카노에이트를 첨가하지 않았으며, 실란 A-1110과의 반응은 25~30℃에서 수행하였다.

[실시예 24]

본 실시예는 두 개의 트리메톡시실란 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 23의 방법을 반복하였으나, 실란 A-1100 대신에 1 당량의 1-아미노-3-(트리메톡시실릴)-프로판(유니온 카바이드사에서 실란 A-1100로 시판되며, 이하 실란 A-1110이라 칭함)을 사용하였다.

[실시예 25]

본 실시예는 각각 두 개의 트리메톡시실란 작용기를 함유한 두 개의 반응성 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 23의 방법을 반복하였으나, 1-아미노-3-(트리메톡시실릴)-프로판 대신에 1 당량의 디-(3-트리메톡시실릴프로필)-아민(유니온 카바이드사에서 실란 Y-9492로 시판됨)을 사용하였다.

[실시예 26]

본 실시예는 트리에톡시실란기와 트리메톡시실란기의 혼합물인 두 개의 반응성 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 23의 방법을 반복하였으나, 1 당량의 실란 A-1100 대신에 0.5당량의 실란 A-1100과 0.5 당량의 실란 A-1110을 사용하였다.

[실시예 27]

본 실시예는 R-F기가 트리메톡시실릴프로필 치환된 디아민으로부터 유도되고, 말단 작용기가 모두 트리메톡시실란기인 일반식(2)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 카르보디이미드 형성은 이소시아네이트 함량이 초기량의 5.5~6%로 될 때까지 계속하였으며, 등몰의 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민 대신에 N-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,2-디아미노에탄(유니온 카바이드사에서 실란 A-1120으로 시판되며, 이하 실란 A-1120이라 칭함) 0.5 당량 및 실란 A-1110 0.5 당량을 사용하고, 촉매로서 디부틸 주석 옥토에이트를 첨가하지 않고 25~30℃에서 실란을 첨가하였다.

[실시예 28]

본 실시예는 설포네이트 말단화된 폴리(옥시알킬화된) 측쇄와 모두 아지리딘 고리인 두 개의 반응성 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 18의 방법을 반복하였으나, 테고머 D3403 대신에 분자량이 약 1340이고, 티에이티 골드슈미트 아게(Th Goldschmidt AG)에서 DS-3117로 시판되는 2-히드록시메틸-2-(나트륨설포네이트 말단화된 옥시알킬화된 [EO/PO 중량비 85/15]-히드록시메틸-부타-1-올(이하, 테고머 DS-3117이라 칭함) 등몰을 사용하였다.

[실시예 29]

본 실시예는 설포네이트 말단화된 폴리(옥시알킬화된) 측쇄와 모두 트리메톡시실란기인 두 개의 반응성 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 24의 방법을 반복하였으나, 테고머 D3403 대신에 등몰의 테고머 DS-3117을 사용하였다.

가교 특성의 시험 결과는 실시예 38에 나타냈다.

[실시예 30]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기 : 산염 기에 의해 말단화된 폴리알콕시실화된 측쇄로 된 친수성 작용기 : 모두 트리메톡시실란기인 네 개의 반응성 작용기를 포함하는 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 25의 방법을 반복하였으나, 테고머 D3403 대신에 1 당량의 테고머 DS-3117을 사용하였다.

생성물의 가교 특성의 시험 결과는 실시예 38,40 및 41에 나타냈다.

[실시예 31]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기 : 설폰삼염기에 의해 말단화된 폴리알콕실화된 측쇄로 된 친수성 분기 : 및 반응성 작용기로서 2개의 트리에톡시실란기를 포함하는 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

상기 실시예 23의 방법을 반복하였으나, 테고머 D3403 대신에 1 당량의 테고머 DS-3117을 사용하였다.

생성물의 가교 특성의 시험 결과는 실시예 40에 나타냈다.

[실시예 32]

본 실시예는 방향족 작용기 및 모두 2-메틸아지리딘 고리인 두 개의 반응성 작용기를 가진 일반식 (3)의 조성물의 제조를 예시한다.

메톡시프로필아세테이트 293g내의 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트의 시판되는 혼합물(아메리칸 사이나미드사에서 시판됨) 174g(1.0몰)에 온도를 40℃이하로 유지하고, 교반하면서 한 시간동안 에탄디올 18.6g(0.3몰)을 첨가하였다. 15분간 교반한 후, 테고머 D3403 118g(0.1몰)을 첨가되고, 온도는 90℃로 상승시켰다. 90℃에서 1.5시간 동안 교반한 후, 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드 0.3을 첨가하자, 이산화탄소가 발생되기 시작했다. 90℃에서의 가열 및 교반은 이소시아네이트 함량이 반응 혼합물의 2.9~3.2 중량%가 될 때까지 계속 수행하였다. 디메틸포름아미드 146g을 첨가하고, 반응 혼합물은 20℃로 냉각하였다. 이소시아네이트 함량을 재측정한 후, 1 당량의 2-메틸아지리딘을 첨가하고, 15분 동안 교반하였다. 적외선 스펙트럼에서 작은 이소시아네이트 신호가 관찰되었으며, 7일 이내에 사라졌다.

[실시예 33]

본 실시예는 반응성 작용기로서 아지리딘을 가진 일반식 (1)의 조성물의 제조를 예시한다.

메톡시프로필아세테이트 300g내의 트리메틸올프로판 13.4g(0.1몰), IPDI 144.3g(0.65몰) 및 테고머 D3404 59g(0.05몰)의 혼합물은 90℃에서 교반하면서 한 시간 동안 가열되었다. 2,5-디히드로-3-메틸-1-

페닐포스폴-1-옥사이드 1.2g을 첨가한 후, 온도를 150℃로 상승시켰다. 가열 및 교반은 150℃에서 이소시아네이트 함량이 반응 혼합물의 2.0~2.2 중량%가 될 때까지 계속 수행한 후, 반응 혼합물은 80℃로 냉각하였다. 이소시아네이트 함량을 재측정한 후, 1 당량의 95% 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌아민을 첨가하고, 이어서 디부틸 주석 도데카노에이트 0.075g을 첨가하였다. 혼합물은 추가량의 메톡시프로필 아세테이트를 첨가하여 고체 함량을 30%로 조정하였다. 이 혼합물은 80℃에서 한 시간 동안 교반한 후, 냉각하였다. GLC에 의한 분석 결과, 1-(2-히드록시에틸)-에틸렌이민의 잔량은 50ppm 미만인 것으로 확인되었다. 적외선 스펙트럼에 작은 잔류 이소시아네이트 신호가 관찰되었으며, 7일 이내에 사라졌다.

[실시예 34]

본 실시예는 R-F가 트리메톡시실릴프로필기로 치환된 디아민으로부터 유도되고, 말단기로서 트리메톡시실란기를 가지는 일반식 (1)의 분지 생성물의 제조를 예시한다.

메톡시프로필아세테이트 157g내의 트리메틸올프로판 4g(0.03몰), IPDI 122.1g(0.55몰) 및 테고머 D-3117 66.7g(0.05몰)의 혼합물은 교반하면서 90℃로 가열하였다. 한 시간 동안 교반한 후, 온도를 150℃로 상승시켰다. 그 다음 2,5-디히드로-3-메틸-1-페닐포스폴-1-옥사이드 1.2g을 첨가하였고, 이소시아네이트 함량이 반응 혼합물의 3.6 중량%가 될 때까지 150℃에서 계속 가열한 후, 반응 혼합물을 20℃로 냉각시켰다. 이소시아네이트 함량을 재측정한 후, 0.5당량의 실란 A-1120과 0.5당량의 실란 A-1110을 첨가하였다. 메톡시프로필아세테이트를 첨가하여 혼합물의 고체 함량을 30%로 조정하였다. 이후 30분 동안 교반하였다.

[실시예 35]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기를 가지지 않고, 말단기로서 트리메톡시실란 작용기를 함유하고 있는 화합물의 제조를 예시한다. 이 생성물은 실시예 40에서 실시예 30 및 31의 생성물을 시험하기 위한 비교용으로 제조하였다.

메톡시프로필아세테이트 110g내의 IPDI 199.8g(0.9몰), 디메틸올프로피온산 40.2g(0.3몰) 및 보라놀(Voranol)로부터 PPG-1025로 시판되며 평균 분자량이 1000인 폴리프로폭시디올 200g(0.2몰)의 혼합물은 교반하면서 100℃로 두시간 동안 가열하였다. 이 혼합물은 20℃로 냉각하였고, 이소시아네이트 함량 측정 후, 20℃에서 1당량의 실란 Y-9492를 첨가하였다. 메톡시프로필아세테이트를 첨가하여 반응혼합물의 고체 함량을 50%로 조정하였다. 이후, 30분 동안 교반하였다.

수득한 생성물은 실시예 30의 생성물과 평균 분자량 및 트리메톡시실란 농도가 동일하였다. 가교 특성의 시험 결과는 실시예 40에 나타냈다.

[실시예 36]

본 실시예는 카르보디이미드 작용기가 없고, 말단 트리에폭시실란 작용기가 있는 화합물의 제조를 예시한다. 이 생성물은 실시예 40에서 실시예 30 및 31의 생성물을 시험하기 위해 비교용으로 제조하였다.

상기 실시예 35의 방법을 반복하였으나, 실란 Y-9492 대신 1 당량의 실란 A-1100을 사용하였다.

수득한 생성물은 실시예 31의 생성물과 평균 분자량과 트리에폭시실란 농도가 동일하였다. 생성물의 시험 결과는 실시예 40에 나타냈다.

[실시예 37]

본 실시예는 폴리우레탄 분산액에서 실시예 5, 7, 10, 11, 12, 18 및 19의 생성물의 가교 특성을 평가한다.

실시예 5, 7, 10, 11, 12, 18 및 19의 생성물은 동일 부피의 물로 희석하였다. 상기 분산액은 스탈 홀란드 비.브이.(Stahl Holland B.V)에서 RU-4385로 시판되는 수용성 카르복실기를 함유하는 폴리우레탄 분산액(이하, RU-4385로 칭함)과 함께 손으로 저으면서 몇가지 농도로 혼합하였다. 두께 200㎛ 및 60㎛의 필름을 제조하고 주위 온도에서 경화하였다. 필름의 기계적 성질, 융점 및 에탄올 내에서의 팽창율(swelling percentages)을 측정하였다. 비교 시험에서 아지리딘 가교제 CX-100(ICI 레진) 및 역시 폴리카르보디이미드 가교제 베이덤 픽스(Bayderm Fix) PCL(바이엘) 및 우카(Ucar) 티 25SE(유니온 카바이드사)를 사용하였다.

특성에 대해 얻어진 모든 결과는 두 실험의 평균치이며, 표 2에 나타냈다.

이들 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 표준 폴리카르보디이미드 가교제에 비해 RU-4385 필름에 가교에 효과가 있었다.

- 동량의 가교 작용기에서, 필름 장력이 증가하였다.
- 동량의 가교 작용기에서, 에탄올의 수득율이 낮아졌다.
- 동량의 가교 작용기에서, 융점이 증가되었다.

[표 2]

가교제		기계적 특성 (MPA) (d)				신장률	융점	중량 증가
중량 %	형태 (a)(c)	M100	M200	M300	M400	(%) (e)	(℃) (f)	(%) (g)
-	—	1.8	2.5	3.3	3.8	560	200	d
1	CX-100	2.9	4.8	7.2	-	290	245	140
6	XL 25SE	2.7	3.7	4.9	6.9	450	230	260
6	픽스 PCL	2.5	3.4	4.5	6.2	420	215	270
7	실시예 7 c)	2.7	3.5	4.6	6.3	450	230	230
9	실시예 5	4.2	6.2	-	-	300	245	140
6	실시예 5 c)	3.8	5.5	8.1	12.9	340	240	180
3	실시예 5	2.9	4.1	5.5	6.2	400	225	290
1.5	실시예 5	2.4	3.4	4.3	5.1	500	215	540
6	실시예 10 c)	3.0	4.4	6.3	9.1	450	235	270
6	실시예 11 c)	3.4	4.6	6.2	8.3	510	235	200
6	실시예 12 c)	3.7	5.4	7.9	12.7	360	235	170
6	실시예 18 c)	4.0	6.2	9.3	-	280	240	166
6	실시예 19 c)	4.3	7.2	11.6	-	350	240	177

(a) 표 1의 주석과 같다.

(c)사용한 수준 c)에서 전체 작용기는 폴리우레탄 분산액 RU-4385(스탈홀란드 비. 브이.에서 시한됨)내에 있는 카르복시기 농도와 동일하다. XL 25SE는 유니온 카바이드사에서 시판되는 폴리카르보디이미드 가교제 우카 XL 25SE이다. 픽스 PCL은 바이엘에서 시판되는 폴리카르보디이미드 가교제 베이덤 픽스 PCL이다.

(d) MPA는 메가파스칼(10NM)이다. 기계적 특성 및 신장률은 인스트론(Instron) 1025 인장시험기를 이용하여 600㎛의 두께로 신장된 필름에 대해 측정하였다. M100, M200, M300 및 M400에서의 값은 그들이 각각 100, 200, 300 및 400%로 신장되는 경우, 필름의 인장강도를 나타낸다. -로 표시된 점에서 필름은 파열된다.

(e) 신장률은 인스트론 1026 인장시험기에서 측정한 필름의 파열전 최대 신장률이다.

(f) M.Pt. 는 코플러 뱅크형(Kofler bank type) WME로 측정한 필름의 융점이다.

(g) Wt는 200㎛로 신장되고 건조 및 경화후에 20℃에서 20분동안 방치한 필름이 중량증가이다.

d는 필름이 용해되는 것을 의미한다.

[실시예 38]

본 실시예는 폴리우레탄 분산액에서 실시예 7, 29 및 30의 생성물의 가교특성 평가에 관한 것이다.

실시예 7, 29 및 30의 생성물은 동일 부피의 물로 희석하였다. 분산액은 수용성 카르복실기 함유 RU-4385와 함께 손으로 교반하여 몇가지 농도로 혼합하였다.

두께 200㎛ 및 600㎛의 필름을 제조하고, 주위 온도에서 경화하였다. 경화된 필름의 기계적 특성, 융점 및 에탄올내에서의 팽창률을 측정하였다. 특성에 대해 얻어진 모든 결과는 두 실험치의 평균값이며, 표 3에 나타냈다.

[표 3]

가교제		기계적 특성 (MPA) (d)				신장률 (%) (e)	융점(℃) (f) (i)	중량 증가 (%) (g)
중량%	형태 (h)	M100	M200	M300	M400			
7	실시예 7 c)	2.8	3.6	4.8	6.5	420	230	230
12	실시예 29	5.2	7.8	12.7	19.3	350	b&b	161
10	실시예 29 c)	4.7	6.9	10.5	16.0	500	b&b	176
6	실시예 29	3.4	4.9	7.1	8.5	550	b&b	219
12	실시예 29 c)	4.6	7.9	-	-	273	b&b	127
-	-	2.2	2.9	3.9	4.5	700	200	d

(c), (d), (e), (f) 및 (f)는 표 2의 주석에서 설명한 바와 같다.

(h) 7, 29 및 30은 실시예 7, 29 및 30의 생성물이다.

(i) b&b는 필름이 220℃내지 260℃에서 갈변되고 굳어져 용융되지 않는 것을 의미한다.

이 결과는 동일 분자(실시에 29 및 30의 생성물)내 카르보디이미드 작용기 및 트리메톡시실릴 작용기 모두의 존재는 RU-4385 필름에 있어서 폴리카르보디이미드 가교제(실시예 7의 생성물)에 비해 하기 하는 바와 같이 가교 특성을 개선시켰다.

- 높은 카르보디임드 농도에서 필름의 응력은 증가되었다.

- 실시예 29 및 30의 생성물을 함유하는 RU-4385 필름은 융점을 나타내지 않으나, 220℃ 이상의 온도에서 갈변되고 경화되었다.

[실시예 39]

본 실시에는 폴리아크릴레이트/폴리메타크릴레이트 유탁액 내에서 실시예 5의 생성물의 가교 특성 평가에 관한 것이다.

실시예 5의 생성물은 동일 부피의 물로 희석하였다. 분산액은 RA-38 또는 Ri-193(스탈 홀란드 비.브이.에서 시판되는 카르복실기를 함유하는 수용성 폴리아크릴레이트/폴리메타크릴레이트 유탁액)과 함께 손으로 교반하면서 혼합하였다. 두께 200㎛ 및 600㎛의 필름은 제조, 건조 및 주위 온도에서 경화하였다. 필름의 기계특성, 융점, 에탄올내에서의 팽창률을 측정하였다. 아지리딘 가교제 CX-100은 비교용으로 시험하였다. 결과는 표 4에 나타냈다.

[표 4]

중합체	가교제 중량 %	형태(a)	기계적 특성 MAP (d) M100	M200	M300	M400	M500	신장률(e)	(%융점(℃)/ 연화점(j))	중량 증가 (g) (k)
RA-38	-	-	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	>3000	165/95	Y
RA-38	6	실시예 5	0.59	0.89	1.28	1.75	2.23	600	>260/185	97
RA-38	1	CX-100	2.26	6.20	-	-	-	240	>260/220	60
Ri-193	-	-	0.28	0.31	0.36	0.42	0.46	1100	>260/220	Y
Ri-193	6	실시예 5	0.74	1.19	1.87	-	-	340	>260/>260	41
Ri-193	1	CX-100	1.48	-	-	-	-	80	>260/>260	20

(a) 표 1의 주석에서 설명한 바와 같다.

(d), (e) 및 (g)는 표 2의 주석에서 설명한 바와 같다.

(j) M.Pt. 및 S.Pt.는 각각 융점과 연화점을 나타내며 하이츠뱅크 코플러 시스템형(Heizbank Kofler System type) WME로 측정한다.

(k) Y는 필름이 에탄올을 흡수하여 겔화된 물질을 형성함을 의미한다.

표 4에서의 결과는 실시예 5의 가교제가, 아지리딘 가교제 CX-100 보다는 다소 덜 효과적이지만, 아크릴레이트 유탁액에서 효과적으로 사용되어질 수 있다는 것을 보여준다.

신장률 증가, 융점 증가 및 내용매성 향상은 표준 아크릴레이트 분산액보다 더 컸다.

[실시예 40]

본 실시예는 실시예 7, 30, ,31, 35 및 36의 생성물의 가교 특성 평가를 예시한다.

본 실시예에서 카르보디이미드 작용기를 가지지 않고, 말단 아콕실란 작용기를 가진 올리고머와 카르보디이미드 및 알콕시실란 작용기를 모두 가진 올리고머를 비교하였다.

실시예 7, 30, 31, 35 및 36의 생성물은 동일 부피의 물로 희석하였다. 분산액은 카르복실기 함유 수용성 폴리우레탄 분산제 RU-4385와 함께 몇가지 농도로 교반하였다. 200㎛의 필름은 제조, 건조 및 주위 온도에서 경화하였다. 경화된 필름의 에탄올내에서 팽창률은 표 5에서 나타냈다.

[표 5]

가교제		중량 증가 %
중량 %	형태(a)	(g)(h)
7	실시예 7	220
10	실시예 31	204
10	실시예 36	g
20	실시예 36	g
12	실시예 30	167
12	실시예 35	g
24	실시예 35	g

(a) 실시예 7, 31, 36, 30 및 35는 각각 실시예 7, 31, 36, 30 및 35의 생성물을 나타낸다.

(g) 및 (h)는 표 4에 정의된 바와 같다.

표 5의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 카르보디이미드 작용기가 없고, 말단 알콕시실란 작용기를 가지는 올리고머가 크르복실기를 가진 폴리우레탄을 가교시킬 수 없었다. 이는 카르보디이미드 작용기가 없는 생성물(실시예 35 또는 36에서의 생성물)을 가진 폴리우레탄 필름이 에탄올 내에서 많은 알코올을 흡수하여 거의 점착성이 없는 겔화된 물질을 형성하는 것으로 확인할 수 있다. 그러나 필름에서 카르보디이미드 및 알콕시실란 작용기를 모두 함유하는 생성물을 사용하는 경우, 이 필름은 단지 조금만 팽창하였다.

[실시예 41]

본 실시에는 폴리메타크릴레이트 분산액 내에서 실시예 7 및 30의 생성물의 가교 특성 평가를 예시한다.

실시예 7 및 30의 생성물은 동일 부피의 물로 희석하였다. 분산액은 카르복실 작용기(스탈 홀란드 비.브이.에서 시판됨)내에서 손으로 교반하였다. 200㎛ 및 600㎛의 필름을 제조하고, 건조하고, 주위 온도에서 경화하였다. 경화된 필름은 기계적 특성, 융점 및 에탄올내에서의 팽창률을 측정하였다. 또한, 아지리딘 가교제 CX-100는 참고로 시험하였다. 결과는 표 6에 나타냈다.

표 6에 나타낸 결과는 카르보디이미드기의 유사한 전체 농도를 사용하면서 동일 분자(실시예 30의 생성물)내의 트리메톡시실릴 작용기의 카르보디이미드 작용기의 존재는 폴리카르보디이미드 가교제에 비해 Ri-193 필름에 있어서 가교 효과를 증진시킨다는 것을 보여준다.

이것은 하기 하는 사항으로부터 확인할 수 있다.

- 카르보디이미드의 작용기의 유사한 농도에서, 필름의 보다 높은 신장 장력이 측정되었다.

- 등량의 카르보디이미드 작용기에서, 더 낮은 에탄올의 흡수가 얻어졌다.

이 증가된 가교 활성은 가교된 중합체계 전체에 Si-O-Si 결합의 망상구조가 형성되는 것으로 설명할 수 있다.

[표 6]

가교제		기계적 특성 (MPA)				신장률(%) (d)	용점/We. Pt.(f)	중량 증가(%)
중량 %	형태 (a)	M100	M200	M300	M400	(e)		(g)
-	—	0.5	0.7	1.1	1.5	740	)260/220	g
1c)	CX-100	1.7	—	—	--	180	)260/)260	27
4	실시예 7	1.0	1.5	2.3	3.5	400	)260/)260	100
7c)	실시예 7	1.5	2.5	3.6	--	335	)260/)260	88
4	실시예 30	0.6	1.1	1.9	2.9	460	)260/)260	133
7	실시예 30	1.2	1.9	2.9	--	360	)260/)260	64
12c)	실시예 30	2.1	4.0	—	--	240	)260/)260	44

(a) 실시예 7 및 30은 실시예 7 및 30의 생성물을 나타낸다.

(b) 이들 농도에서 카르보디이미드 작용기는 Ri-193에 있어서 카르복실기의 농도는 0.75 당량이다.

(d), (e), (f) 및 (g)는 표 2의 주석에서 설명한 바와 같다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

카르보디이미드 작용기 및 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기를 함유하는 올리고머성 가교제.

청구항 2

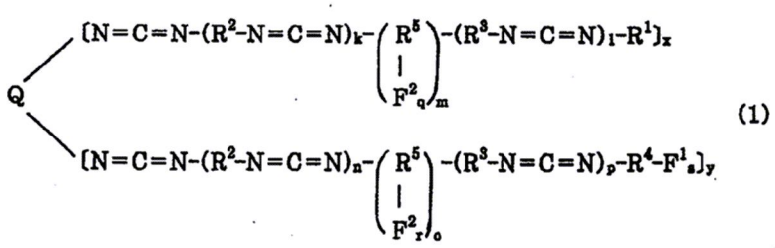
제1항에 있어서, 친수성 분절기도 함유하는 가교제.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 친수성 분절이 2중량% 이상인 가교제.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식(1)의 가교제.



(1)

상기식에서, R^1은 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2에 대한 반응성이 없는 일가 유기 반응기이고 : R^2는 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2에 대한 반응성이 없는 이가 유기 작용기이고 : R^3는 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2에 대한 반응성이 없고, 친수성 분절을 함유하는 이가 유기 작용기이고 : R^4는 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2에 대한 반응성이 없는 이가 유기 작용기이고 : R^5는 카르보디이미드 작용기와 F^2 사이에 분지 부위로서 작용하기 위해 채택된 유기 화합물의 잔기이고, Q는 분지 부위로서 작용하기 위해 채택된 유기 화합물의 잔기 또는 $-R^1$ 또는 $-R^4-F^1$s이고 : F^1은 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기이고 : F^2는 카르보디이미드 작용기 이외의 반응성 작용기이고 : k는 0 내지 10 이하이며 : l은 0 내지 4 이하이며 : m은 0 내지 5 이하이며 : n은 0 내지 10 이하이며 : o는 0 내지 5 이하이며 : p는 0 내지 4 이하이며 : q는 1 내지 6 이하이며 : r은 1 내지 6 이하이며 :s 는 1 내지 6 이하이며 : x는 0 또는 양수이며 : y는 1 이상인데, 이때 (x+y)는 작용기 Q의 원자가에 상응하므로써 (x+y)가 1 보다 클 때 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, k, l, m, n, o 및 p는 작용기 Q에 커플링된 각각의 작용기에서 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (R^2-N=C=N), (R^3-N=C=N) 및 R^5-F^2는 동일한 유형의 작용기로 된 블록 또는 개별적인 작용기의 임의의 배열로 존재하거나, 이들의 혼합물로 존재하는 가교제.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 Q는 일가 작용기 -R^1 또는 -R^4-F^1S인, 하기 일반식 (2)의 가교제.

$$Q^1-[N=C=N-(R^2-N=C=N)_n-\left(\begin{array}{c}R^5\\|\\P^2_r\end{array}\right)_o-(R^3-N=C=N)_p-R^4-F^1_s \quad (2)$$

상기식에서, R^2, R^3, R^4, R^5, F^1, F^2, n, o, p, r 및 s는 모두 전술한 바와 같으며 :

Q-1은 반응기 -R^1 또는 R^4-F^1s이고, 이때 R^1은 전술한 바와 같다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 Q는 -R^4-F^1s이고, o은 0인, 하기 일반식(3)의 가교 조성물 : F^1s-R^4-N=C=N-(R^2-N=C=N)n-(R^3-N=C=N)p-R^4-F^1s 상기 식에서 R^2, R^3, R^4, F1, n, p 및 s는 모두 전술한 바와 같으며, R^2, R^3, R^4 및 F^1은 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 Q는 -R^1이고, o는 0인, 하기 일반식 (4)의 가교 조성물 : R^1-N=C=N-(R^2-N=C=N)n-(R^3-N=C=N)p-R^4-F^1s 여기서 R^1, R^2, R^3, R^4, F^1, n, p 및 s는 제4항에서 정의된 바와 같으며, R^1, R^2, R^3, R^4 및 F^1은 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 R^4가 동일하며, 상기 R^1이 동일한 가교제.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 R^1은 카르보디이미드 작용성 올리고머 또는 중합체의 말단기이며, 임의로 치환된 탄화수소기인 가교제.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 R^1은 25개 이하의 탄소원자를 함유하는 가교제.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 R^1은 4개 이상의 탄소원자를 함유하는 가교제.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 R^1은 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알케닐 또는 아릴 작용기이고, 카르보디이미드 작용기 또는 F^1및 F^2를 방해하지 않는 치환체에 의해 선택적으로 치환되는 가교제.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 R^1은 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 모노이소시아네이트의 잔기인 가교제.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 R^1은 한 이소시아네이트가 아미노 또는 히드록시 화합물에 의해 캡핑되어 있고, 제2 이소시아테이트가 카르보디이드 형성에 기여하는 디이소시아네이트의 잔기인 가교제.

청구항 16

제4항에 있어서, 상기 R^1이 디이소시아네이트와 폴리알콕시알킬아민의 단일 부가 반응 생성물, 폴리알콕시알칸올 또는 설폰산 염을 함유하는 폴리알콕시알칸올의 잔기이고, 제2 이소시아네이트는 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 17

제4항에 있어서, 상기 R^1는 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알케닐 또는 아릴 작용기이고, 카르보디이미드 작용기 또는 F^1 및 F^2와 반응하지 않는 작용기로 치환될 수 있는 가교제.

청구항 18

제4항에 있어서, 상기 R^2는 두 개의 이소시아네이트 작용기 모두가 카르보디이미드 형성에 기여하는 디이소시아네이트로부터 유래한 탄화수소 잔기의 가교제.

청구항 19

제4항에 있어서, 상기 R^3는 두 개의 디이소시아네이트와 폴리알콕시디올의 부가 반응 생성물, 폴리알콕시디아민, 폴리알콕시 측쇄를 가진 디올 또는 디아민, 설폰산 염 잔기를 함유하는 폴리알콕시 측쇄를 가진 디올의 잔기 또는 디아민의 잔기이고, 두 개의 말단 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 20

제4항에 있어서, 상기 R^4는 지방족, 지환족 또는 방향족 디이소시아네이트와 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기에 의해 반응성 작용기 또는 반응성 고리계에 연결된 또는 고리계에 직접 연결된 히드록시 또는 아미노 작용기와의 부가 반응 생성물의 잔기이고, 제2 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 21

제4항에 있어서, 상기 R^5는 두 개의 디이소시아네이트와 주쇄 또는 측쇄에 반응성 작용기 또는 반응성 고리계를 가진 디히드록시, 디아미노 또는 아미노-히드록시 화합물의 부가 반응 생성물의 잔기이고, 또는 말단 이소시아네이트 작용기들이 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 22

제4항에 있어서, 상기 R^5는 디이소시아네이트와 폴리아민 또는 폴리히드록실 화합물의 부가 반응 생성물의 잔기이고, R^4와 유사한 반응성 작용기와 연결된 일부분 및 잔류 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 23

상기 Q는 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 폴리이소시아네이트 잔기인 가교제.

청구항 24

제4항에 있어서, 상기 Q는 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 디올, 폴리올, 디아민, 폴리아민 또는 아미노-히드록시 화합물의 부가 반응 생성물의 잔기이고, 잔류 이소시아네이트 작용기가 카르보디이미드 형성에 기여하는 가교제.

청구항 25

제4항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 할로겐 : 알케닐 : 아릴렌 : 알키닐 : 아릴린 : 알카디엔 : 알데히드 : 디알킬아세탈 : 디티오아세탈 : 케톤 : 불포화 알데히드 : 캐톤 또는 카르복실산 에스테르 : 니트릴 : 이민 : 알킬알콕시실란 : 알콕시실란 : 안하이드라이드 : 혼합된 안하이드라이드 : 옥심-보호된 디이소시아네이트 : 디케톤 : 케토에스테르 : 티오케토에스테르 : 케토티오에스테르 또는 티오케토티오에스테르 또는 이들 두 개 이상의 혼합물인 가교제.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 트리메톡시실란 또는 트리에폭시실란의 가교제.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 비닐 작용기인 가교제.

청구항 28

상기 F^1 및 F2가 케토옥심-보호된 이소시아네이트 작용기인 가교제.

청구항 29

제4항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 하나 이상의 질소 및/또는 산소 및/또는 황 원자 및/또는 케토 작용기 및/또는 티오케토 작용기를 함유하는 임의의 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 고리인 가교제.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 아지리딘, 에폭시드, 티이란, 아지린, 옥시렌, 티이렌, 아제티딘, 옥세탄, 티엔탄, 베타-락탐, 베타-락톤, 티에타논, 퓨란, 피롤린, 디히드로퓨란, 디히드로티오펜, 피롤리

딘, 테트라히드로퓨란, 테트라히드로티오펜, 옥사졸리딘, 디옥솔란, 옥사티올란, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디티올란, 피라졸리딘, 피라졸린, 옥사졸린, 티아졸린, 이미다졸린, 디옥솔, 옥사졸론, 피롤리돈, 부티로락톤, 티오부티로락톤, 부티로티오락톤, 티오부티로티오락톤, 옥사졸리돈, 디옥솔란-2-온, 티아졸리디논, 디히드로피리딘, 테트라히드로피리딘, 피란, 디히드로피란, 테트라히드로피란, 석신산 무수물, 석신이믿, 티오피란, 디히드로티오피란, 테트라히드로티오피란, 디히드로피리미딘, 테트라히드로피리미딘, 헥사히드로피리미딘, 디옥산, 모르폴린, 티아모르포린, 디티안, 트리아진 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물인 가교제.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 아지리딘, 아제티딘 또는 에폭시드 고리인 가교제.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 F^1 및 F^2가 옥사졸린, 옥사졸리딘 또는 티아졸리딘 고리인 가교제.

청구항 33

제4항에 있어서, 상기 k 및 n 각각의 평균값이 미분지계에서 1 내지 4이며, 분지계에서 0 내지 4 인 가교제.

청구항 34

제4항에 있어서, 상기 l 및 p 각각은 0.05 내지 2 이하인 가교제.

청구항 35

제4항에 있어서, 상기 m 및 o 각각은 0 내지 1 이하인 가교제.

청구항 36

제4항에 있어서, 상기 q, r 및 s 각각은 1 또는 2 인 가교제.

청구항 37

제4항에 따른 조성물을 함유하는 수용액 유탁액.

청구항 38

가교제로서 제4항에 따른 조성물 0.5 내지 30중량 %를 함유하는 수성 중합체 용액, 분산액 또는 유탁액을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 가교제 2 내지 15중량 %를 함유하는 중합체 조성물.

청구항 40

제4항에 따른 조성물인 가교제를 이용하여 가교를 수행하는 단계를 포함하는 중합체 가교 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 카르복실기를 함유하는 중합체가 가교되는 중합체 가교 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 중합체가 폴리우레탄, 폴리아클릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 또는 이의 혼합물인 중합체 가교 방법.

청구항 43

카르보디이미드 작용기, 친수성 분절 및 카르보디이미드 이외의 반응성 작용기를 함유하는 제4항에 따른 올리고머성 가교제의 제조 방법으로서, 이 방법은 카르보디이미드 작용기를 형성하기 위한 조건하에서 디이소시아네이트, 친수성 디올 또는 친수성 디아민 및 선택적으로 모노이소시아네이트를 서로 반응시키는 단계 : 및 이어서, 하나 이상의 반응성 양성자 및 하나 이상의 카르보디이미드 이외의 반응성 작용기를 함유하는 생성물과 NCO기를 반응시키는 단계를 포함하는 방법.