(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08G 63/44

(45) 공고일자 2002년06월22일
(11) 등록번호 10-0325508
(24) 등록일자 2002년02월07일

(21) 출원번호 10-1994-0013174
(22) 출원일자 1994년06월11일

(65) 공개번호 특1995-0000759
(43) 공개일자 1995년01월03일

(30) 우선권주장 075.448 1993년06월11일 미국(US)
235.585 1994년04월29일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하스 캄파니
마크 에스. 아들러
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자 워드토마스브라운
미국19454펜실바니아,노스웨일즈,바바라즈코트1203
제임스크래런스데이
미국19454펜실바니아,노스웨일즈,아파트에이3,빌딩5,잉글리쉬빌리지아파트먼트

(74) 대리인 김종윤
손원
전준항

심사관 : 백승준

(54) 코팅바인더중합체교차결합방법및이에사용되는폴리카보디이미드교차결합제

요약

특정방향족 폴리카보디이미드가 개시된다.

카복실기를 갖는 코팅바인더 중합체에 대한 교차 결합제로써 오직 방향족 카보디이미드기만을 함유한 방향족 폴리카보디이미드의 용도가 또한 개시된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 카보디이미드 교차결합제에 관한 것이며, 보다 상세히는 방향족 폴리카보디이미드(polycarbodiimide) 교차결합제 및 이 교차결합제를 필름형성 코팅배합물 특히 수성 코팅 배합물에 사용하는 것에 관한 것이다.

필름형성 코팅 배합물로는 페인트, 밀폐제, 부직포 바인더, 피혁코팅제 및 접착제들을 들 수 있다.

필름형성 공정은 코팅산업계에서 잘 알려져 있으며 그 자세한 공정내용은 J.Bentley의 Paint and Surface Coatings내의 " Organic Film Formers" (R.Lambourne (편집자), John Wiley and Sons, New York, N.Y, 1987)에 나와있다.

특히 필름형성기술 분야에서는 필름형성코팅 배합물에 교차 결합제(cross- linker)를 첨가함으로써 경도, 내약품성(용매에 대한 저항성) 및 흠집저항성(mar resistance)과 같이 형성된 코팅제의 몇가지 중요한 성질을 개선시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

그러나 필름 형성도중이나 필름 형성후에 작용가능한 교차 결합 메카니즘을 갖는 것이 바람직한 것이다. 만일 교차 결합메카니즘이 필름형성이 실질적으로 완료되기 전에 물질적으로 진행되었다면 그 전체 필름형성공정은 훼손되고 그 결과물인 필름은 약하고 다공성이 됨으로써, 그 결과 필름의 보호적 기능은 심각할 정도로 저하될 것이다.

몇몇 적용에 있어서 필름형성후에 교차결합을 돕기 위해 가열할 수 있으나, 많은 경우에 있어서 열은 사용하지 않기 때문에 교차 결합 메카니즘은 필름형성이 완료되기 전에 주위온도에서 개시되는 것이 바람직한 것이다.

코팅배합물에 대하여 양호한 성능을 갖는 공지의 교차결합제의 한가지 예로서 EIT에서 생산되는 상표 XAMA-7을 들 수 있다.

XAMA-7은 본질적으로 3가지 연결된 아지리딘기(aziridine group)들로 이루어져 있다.

이 XAMA-7은 양호한 교차 결합 성능을 나타내나 아주 독성이 강하다는 중대한 결점을 갖고 있다.

따라서 이 제품은 아주 조심해서 다루지 않으면 안되는 것이다.

그렇다고 모든 상업적 교차 결합제가 아지리딘-기초 제품만큼 독성이 강하다는 것은 아니다.

예를들어 일반식 r-N=C=N-r'(여기서 최소 r'는 지방족기이다)을 갖는 카보디이미드(carbodiimide)가 교차결합제로써 사용되었었다.

이에 관련하여 US-A-4977219, EP-A-0277361 및 EP-A-0241805는 r 및 r' 모두가 지방족기인 지방족 폴리카보이미드 교차결합제에 대하여 개시하고 있다.

상기 EP-A-0277361은 r이 방향족기이고 r'가 지방족기인, 혼합된 형태의 폴리카보디이미드 교차결합제에 대하여 개시하고 있다.

이들 지방족 폴리카보디이미드 교차 결합제들은 상업적으로 이용되고는 있으나 이들 역시 몇몇 문제점을 갖고 있다.

특히, 교차 결합이 너무 쉽게 이루어지기 때문에 필름형성이 완료되기 전에 교차 결합메카니즘이 거의 끝나버린다는 것이다.

따라서 신속한 교차결합이 일반적으로 교차 결합밀도를 증대시키고 내약품성(용매저항성)을 개선시킨다는 사실에도 불구하고 바람직하다고 볼 수 없는 것이다.

예를들어 이경우 중요한 물성중 흠집저항성이 저하되는 것이다.

따라서 신속한 교차 결합결과 코팅제가 잘 밀착되지 않아 조악하고 부스러지기 쉽게 되는 것이다.

이에 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래의 교차 결합제가 갖는 문제점을 해결하는데 있다.

특히, 본 발명의 목적은 코팅제, 특히 수성코팅제에서 양호한 성질을 갖고 비교적 독성이 없는 교차결합제를 제공하는데 있다. 본 발명의 제1 견지에 의하면 오직 방향족 카보디이미드기들만을 함유하는 방향족 폴리카보디이미드를 혼합함으로써 최소 2개의 카복실산기를 갖는 코팅바인더 중합체를 교차 결합시키는 방법이 제공된다.

본 발명의 제2 견지에 의하면 일반식

$$E\text{-}O\text{-}\{\text{-}Z\text{-}O\}_m\text{-}G\text{-}C(O)N(A)\text{-}[R\text{-}N{=}C{=}N\text{-}]_n\text{-}R'\text{-}N(A)C(O)\text{-}G\text{-}\{O\text{-}Z'\text{-}\}_p\text{-}O\text{-}E'$$

혹은

$$E\text{-}O\text{-}\{\text{-}Z\text{-}O\text{-}\}_m\text{-}G\text{-}C(O)N(A)\text{-}[(R\text{-}N{=}C{=}N\text{-})_q\text{-}R'\text{-}N(A)C(O)\text{-}B\text{-}C(O)N(A)\text{-}]_t\text{-}R''\text{-}N(A)C(O)\text{-}G\text{-}\{O\text{-}Z'\text{-}\}_p\text{-}O\text{-}E'$$

를 갖는 방향족 폴리카보디이미드가 제공된다.

단, 상기 식에서 m은 1-15, 바람직하게는 1-10, 보다 바람직하게는 5-10, 가장 바람직하게는 7인 정수이며;

n은 2-15, 바람직하게는 2-10, 보다 바람직하게는 2-7, 가장 바람직하게는 7인 정수이며;

p는 1-15, 바람직하게는 1-10, 보다 바람직하게는 5-10, 가장 바람직하게는 7인 정수이며,

q는 1-15, 바람직하게는 1-10, 보다 바람직하게는 1-5, 가장 바람직하게는 3인 정수이며;

t는 1-15, 바람직하게는 1-10, 보다 바람직하게는 1-5, 가장 바람직하게는 3인 정수이며;

A는 수소 혹은 C_1-C_6 알킬에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 모두가 수소인 것이 좋으며;

B는 카보디이미드기를 함유하지 않는 적절한 공간기(Spacer group)로써 에테르 혹은 에스테르 공간기인 것이 바람직하며;

E와 E'는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬기와 같은 알킬기, 바람직하게는 CH_3이며, 이들은 같거나 다르며;

G는 g'-N(g)(여기서 g는 수소 및 알킬기로부터 선택되고 g'는 본드(bond) 및 C_1-C_6 알킬기로 부터 선택된다)와 같이 카보디이미드기를 함유하지 않은 임의의 공간기이며;

R,R' 및 R"는 아릴렌(arylene), 치환된 아릴렌, 바이아릴렌알킬렌(biarylene alkylene) 및 치환된 바이아릴렌 알킬렌으로 부터 독립적으로 선택되며;

Z,Z'는 같거나 다른 C_1-C_6 알킬기, 바람직하게는 CH_2CH_2와 같은 알킬기; 이다.

본 발명의 제3 견지에 의하면 본발명의 제2 견지에 의한 방향족 카보디이미드의 수성분산물이 제공된다.

본 발명의 제4 견지에 의하면 물분산가능한, 폴리에테르-종결된 방향족 폴리카보디이미드가 제공된다.

본 발명의 제5 견지에 의하면 같거나 다른 방향족 이소시아네이트, 바람직하게는 폴리이소시아네이트, 보다 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트를 적절한 반응물과 반응시켜 방향족 폴리카보디이미드를 형성시킴을 포함하는 상기한 바와같은 방향족 폴리카보디이미드 제조공정이 제공된다.

본 발명의 잇점은 상기 방향족 폴리카보디이미드가 비교적 독성이 없다는 것이다. 또 다른 잇점은 교차 결합과정이 종래의 지방족 카보디이미드시스템 보다 훨씬 천천히 이루어진다는 것이다.

이 교차결합과정은 약 50배 천천히 이루어지는 것으로 믿어진다.

이 교차결합과정은 실질적으로 모든 교차 결합이 필름형성도중 또는 필름형성후에 일어날 수 있을 정도로 느리기 때문에 흠집저항성과 같이 코팅제가 필요로 하는 여러가지 주요 성질을 크게 개선시킬 수 있는 것이다.

그러나 이 교차결합은 전형적인 산업용이나 건축용으로의 사용에 있어서 주위온도에서 경화된 필름으로 사용되기에는 충분할 정도로는 빠른 것이다.

본 발명의 다른 잇점은 예를들어 계면활성기를 편입시키던지하여 방향족 폴리카보디이미드의 물용해도를 각각의 필요성에 맞도록 조절할 수 있다는 것이다.

뿐만 아니라 예를들어 적절한 혼화성기(compatibilising group)를 편입시키던지 하여 방향족 폴리카보디이미드와 특정 중합체(혹은 수지) 시스템과의 혼화도를 필요에 따라 조절할 수 있다는 것이다.

예를들어 펜덴트(pendent) 혹은 말단(terminal) 페닐기는 상기 방향족 폴리카보디이미드로 하여금 폴리에스테르 기초 중합체와 함께 사용하기에 적합하게하며, 반면 펜덴트 혹은 말단 폴리에테르기는 방향족 폴리카보디이미드로 하여금 아크릴 중합체와 함께 사용하기에 적합하게 한다.

본 발명은 새로운 방향족 폴리카보디이미드의 제조뿐만 아니라 그 방향족 폴리카보디이미드의 새로운 사용을 발견하고 인식하는데 그 근거를 두고 있다.

이에 관하여, 몇몇 방향족 폴리카보디이미드물(즉 r-N=C=N-r'의 r 및 r' 모두가 방향족기인 것)이 US-A-5126422, EP-B-0231509, US-A-3450562 및 US-A-2941983과 같은 간행물에 개시되어 있으나, 이들중 어느 것도 본 발명의 범위에 속하지 않는 것이다.

더욱이 이들 간행물중 어느것도 방향족 폴리카보디이미드를 교차결합제로 사용하는 것을 제시하거나 보고한 바 없는 것이다.

이같은 점은 수지코팅 조성물을 위한 카보디이미드 건조제를 개시하는 US-A-4612054에 대하여도 마찬가지이다.

폴리카보디이미드를 나타내는 상기 일반식은 방향족 폴리카보디이미드를 포함하기는 하나, 이 방향족 폴리카보디이미드를 본 발명에 따라 교차 결합제 및 방향족 폴리카보디이미드 양자 모두로써 사용하는 것에 대한 언급은 없는 것이다.

본 발명에 의한 방향족 폴리카보디이미드는 수용성이나 물의 존재하에 쉽게 에멀션화될 수 있다.

특히, 이것은 카복실 함유한 물기초(water borne) 중합체나 수지(예를들어 에멀션-중합된 아크릴 중합체)에 대한 교차 결합제로써 아주 효과적이다.

상기 카복실 함유 중합체는 적절한 염기로 전부 또는 일부 중화될 수 있다.

상기 폴리카보디이미드는 또한 에폭시드, 폴리에스테르 및 폴리우레탄에 기초한 다른 중합체에 대한 교차 결합제로서도 효과적이다.

이론적으로는, 본 발명의 방향족 폴리카보디이미드는 어떠한 종류의 물-기초(water-borne) 혹은 용매-기초(solvent-borne) 열 경화성 코팅제 적용에 있어서 교차 결합제로써 사용될 수 있는 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드가 코팅배합물내에서 혹은 코팅배합물로써 상기 방향족 폴리카보디이미드와 어느 중합체를 혼화시키기 위해 최소 하나의 펜덴트 혹은 말단기를 포함하는 것이 좋으며, 상기 중합체는 아크릴 중합체인 것이 바람직하며, 상기 혼화기는 에테르기인 것이 바람직하다.

임의로, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드가 공간기에 의해 분리된 최소 2개의 방향족 카보디이미드기를 포함하며, 상기 공간기는 최소 하나의 에테르 혹은 에스테르기를 포함하는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드가 최소 하나의 치환된 아릴렌기(arylene group)를 포함하는 것이 좋으며, 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 것이 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드가 4-10의 카보디이미드기를 갖는 것이 좋으며, 5-7을 갖는 것이 바람직하다.

보다 바람직한 것은 상기 방향족 폴리카보디이미드가 약 7개의 카보디이미드기를 갖는 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드가 일반식 X-[R-N=C=N]n-R'-Y 를 갖는 것이다.

단, 상기 식에서 X는 말단기이며; Y는 임의의 말단기이고;

R 및 R'는 아릴렌, 치환된 아릴렌, 바이아릴렌 알킬렌 및 치환된 바이아릴렌 알킬렌으로부터 선택되며; n은 1보다 큰 정수이다.

바람직하게는, 본 발명의 방법에 있어서, R 및 R' 각각은 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 것으로 같거나 다를 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트가 좋으며, 가장 바람직한 것은 톨루엔 디이소시아네이트이다.

바람직하게는 X 혹은 Y는 아크릴중합체에 대한 혼화성기이다.

바람직하게는 X 및 Y 모두가 같거나 다른 에테르기이며,

바람직하게는 X 및 Y 가 비슷한 에테르기이다.

임의적으로, 사용에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드는 본 발명의 제2 견지에 대하여 전술된 바와같은 일반식을 가진다.

바람직하게는 q와 t의 곱(q ×t)이 4-10인 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 6-9, 더욱더 바람직하게는 9가 좋다.

바람직하게는, 상기 방향족 폴리카보디이미드의 일반식에서, m은 약 7 및/혹은 n은 약 7 및/혹은 P는 7 및/혹은 q는 약 3 및/혹은 t는 약 3 및/혹은 A는 수소 및/혹은 R,R' 및 R" 는 아릴렌, 치환된 아릴렌, 바이아릴렌 알킬렌과 치환된 바이아릴렌 알킬렌에서 독립적으로 선택되고 및/혹은 Z는 CH_2CH_2 및/혹은 q ×t는 약 9인 것이 좋다.

바람직하게는 R, R' 및 R" 각각은 같거나 다를 수 있으며 방향족 폴리이소시아네이트의 잔류물인 것이 좋으며, 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트인 것이 좋다.

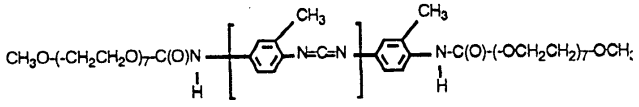
B는 $-O-(-CH_2CH_2O)_{1-6}-$ 와 같은 에테르기 혹은 $-O-CH\{C(O)OCH_3\}-CH\{C(O)OCH_3\}-O-$ 와 같은 펜덴트 에스테르를 갖는 에톡시기일 수 있다.

바람직하게는 상기 방향족 폴리카보디이미드는 다음 식을 갖는다.

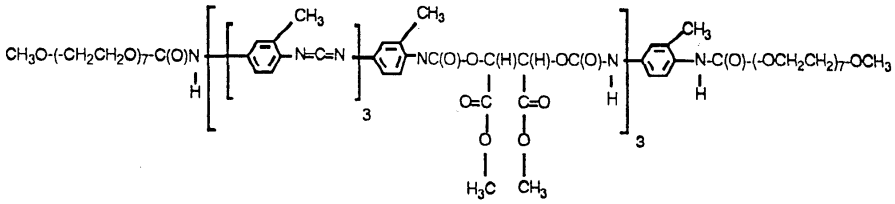
$CH_3O-(-Z-O)_m-C(O)N(A)-[R-N=C=N-]_n-R'-N(A)C(O)-(O-Z-)_p-OCH_3$

단, 상기 식에서 m은7; n은7; p는 7; A는 수소; R 및 R'는 치환된 아릴렌이며; Z는 CH_2CH_2이다.

따라서, 상기 방향족 폴리카보디이미드는 다음 식을 가질 수 있다.



본 발명에 의한 다른 방향족 폴리카보디이미드는 다음식을 갖는다.



바람직하게는 본 발명에 의한 방향족 폴리카보디이미드는 방향족 모노-, 디-, 혹은 트리- 관능성 이소시아네이트를 중합시켜 제조한다.

포스포렌옥사이드(phospholene oxide)를 촉매로 하여 디이소시아네이트를 축중합시켜 제조된 것은 시간의 경과에 따라 농화되기 쉽다.

이 농화(thickening)로 인해 폴리카보디이미드를 함유한 배합물을 제조하는 것이 점차 어렵게 되고 급기야는 그 산물은 몇몇 목적을 위해 사용할 수 없게 된다.

방향족 폴리카보디이미드의 제조에 있어서 특정 안정화제를 방향족 폴리카보디이미드가 농화하는 경향을 감소시키기에 효과적인 량으로 포함시켜 그 유효 수명을 신장시킬 수 있다는 것이 발견되었다.

이같은 안정화제의 예로서는 테트라키스(메틸렌 3-(3',5'-디-3차-부틸-4'-히드록시페닐)프로포네이트)메탄(IRGANOX 1010으로 판매됨; IRGANOX는 Ciba-Geigy Corp.의 상표이다) 및 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀(Ciba-Geigy Corp. 에서 AO-30으로 판매됨)과 같은 힌더페놀; 및 4-히드록시-2,2-6,6-테트라메틸피페리디닐-1-옥시와 같은 힌더 니트록실;을 포함한다.

상기 코팅 배합물은 유기용매가 없을 수 있다. 혹은 상기 코팅 배합물은 복합용매(coalescing solvent)를 함유할 수 있다.

상기 코팅 배합물은 바인더, 충전제, 소포제, 다른 교차 결합제, 촉매, 계면활성제, 안정화제, 응고방지제, 안료와 같은 전형적인 첨가제 및 물-혼화성 용매나 물과 같은 적절한 용매를 함유할 수 있다.

이 코팅제는 접착제내의 점착제와 같이 특정최종목적을 위해 사용되는 전형적인 첨가제를 또한 함유할 수 있다.

코팅 바인더 중합체(혹은 수지)는 코팅 조성물 분야에서 숙련된 자라면 선택할 수 있을 것이다.

바람직하게는 이 코팅제는, (메트)아크릴산과 같은 에틸렌계-불포화된 모노카복실산;

메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 2차 부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 네오펜틸(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 도데실 펜타데실(메트)아크릴레이트, 세틸-에이코실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 보닐(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 미리스틸(메트)아크릴레이트, 펜타데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 등과 같은 긴사슬(메트)아크릴레이트를 포함하는 (메트)아크릴에스테르 단량체;

히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트;

(메트)아크릴아미드 혹은 치환된(메트)아크릴아미드;

스티렌 혹은 치환된 스티렌;

부타디엔;

비닐아세테이트 혹은 기타 비닐에스테르;

(메트)아크릴로니트릴;

알릴(allyl)(메트)아크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 1,4-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올-디(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리(메틸)아클리레이트,와 같은 멀티-에틸렌계 불포화 단량체;

이타콘산, 퓨마르산, 말레산, 모노메틸이타코네이트, 모노메틸퓨마레이트, 모노부틸 퓨마레이트, 말레익안하이드리드, 등과 같은 에틸렌계-불포화된 디카복실산 혹은 그 하프(half)에스테르 혹은 그 무수물(안하이드리드);

부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디(메틸)아미노에틸(메트)에크릴레이트;

퓨마레이트, 말레이트, 신나메이트 및 크로토네이트등과 같은 a,b-불포화된 카보닐관능성기를 함유한 단량체; 혹은 기타 앞에서 언급되지 않은 소수성 혹은 친수성 중합 가능 단량체; 중 최소하나로부터 제조된 중합체(수지)를 포함한다.

상기 코팅 바인더 중합체는 최소 2개의 카르복실산기를 포함한다.

바람직하게는, 상기 중합체의 산값 5-100, 바람직하게는 10-85, 보다 바람직하게는 15-45, 가장바람직하게는 20-40이 좋다.

가장 바람직하게는, 상기 바인더 중합체가 스티렌 아크릴중합체이고, 바람직하게는 산 값이 10-85, 더욱 바람직하게는 15-45, 보다 더 바람직하게는 20-40인 것이 좋다.

바람직하게는, 상기 방향족 폴리카보디이미드는 목재코팅제, 특히 물-기초(water-borne)목재코팅제에 대한 교차결합제인 것이 좋다.

그러나, 이 방향족 폴리카보디이미드는 유지코팅제, 금속프라이머 및 코팅제, 직물 및 부직섬유 코팅제, 피혁코팅제, 코일 코팅제, 건축 코팅제, 마스틱, 밀폐제, 콜크, 보드코팅제, 종이코팅제, 플라스틱 코팅제 및 접착제에 대한 교차 결합제일 수도 있다.

따라서 본 발명은 필름 형성도중이나 필름 형성후 코팅 배합물을 교차 결합함으로써 필름의 품질을 물질적으로 저하시키지 않는 방향족 폴리카보디이미드 교차 결합제를 제공한다.

이하 실시예는 본 발명에 의한 방향족 폴리카보디이미드 및 이를 함유한 코팅제를 예시하는 것이다.

이하 본 발명의 실시예를 설명한다.

실시예 A : 방향족 폴리카보디이미드의 제조

실시예 A_1 : 말단페닐기를 갖는 방향족 폴리카보디이미드(" PCD7")의 제조

가열망태, 교반기, 온도계, 컨덴서 및 질소스파즈가 달린 둥근바닥 플라스크내에 페닐이소시아네이트 9.39g, 톨루엔 디이소시아네이트 20.61g, 아밀 아세테이트 27.0g 및 크실렌에 용해새킨 10중량% 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 용액 3.0g을 넣었다.

그 혼합물을 5시간동안 140℃까지 가열한 후 냉각시켰다.

그 결과 교차 결합제는 평균이동관능도 4이고 고형분 43.3% 였다.

실시예 A_2 : 디에틸-3-히드록시글루타레이트로부터 유도된 말단기를 갖는 방향족 폴리카보디이미드(" PCD6")의 제조

실시예 A_1 의 장치에 톨루엔 디이소시아네이트 21.1g 및 디에틸-3-히드록시글루타레이트 8.2g을 넣었다.

그 혼합물을 75℃까지 7시간 동안 가열한 후 냉각시켰다.

아밀 아세테이트 25.0g과 크실렌에 용해시킨 16중량% 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 용액 1.06g을 첨가하였다.

그 혼합물을 60℃까지 6시간동안 가열한 후 80℃까지 2시간 더 가열한 후 냉각시켰다.

그 결과물인 교차 결합제는 고형분 50% 였고 이론적 평균관능도는 5 였다.

실시예 A_3 : Carbowax MPEG 350으로부터 유도된 메틸에테르 종결된 폴리에틸렌 옥사이드 말단기를 갖는 방향족 폴리카보디이미드(" PCDO")의 제조

온도계, 전자교반기 및 버블러가 달린 콘덴서가 장착된 100㎖ 둥근바닥 플라스크내에서 톨루엔 2,4-디이소아네이트(17.1g, 0.098몰)을 폴리(에틸렌 글리콜) 모노에틸에테르 Carbowax 350(Union Carbide 제품)(Carbowax 350, 11.5g, 0.033mole, 디이소시아네이트/Carbowax 몰비=3/1)로 처리하였다.

그 혼합물을 교반하면서 75℃까지 1시간 동안 가열하여 알콜-이소시아네이트 반응을 완료시켰다.

그후 혼합물을 냉각시킨 후 아밀아세테이트 용매 25g을 첨가하고 나서 크실렌에 용해시킨 16중량%의 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 촉매 용액 0.83g을 첨가하였다.

그 혼합물을 교반하고 60℃까지 2시간 가열한 후 다시 80℃에서 4.5시간 가열하였다.

이 반응과정에는 이산화탄소 유출에 따른 중량손실이 뒤따랐다.

반응은 관측된 중량손실이 계산된 값과 일치되었때 완결된 것으로 판단하였다.

산물은 아밀 아세테이트내에 50% 고형분을 함유하였다.

폴리카보디이미드사슬당 카보디이미드 결합의 계산된 평균값은 5이다.

실시예 A_4: Carbowax MPEG 350으로부터 유도된 메틸에테르 종결된 폴리에틸렌 옥사이드 말단기를 갖는 방향족 폴리카보디이미드와 함께 힌더페놀안정화제의 사용

톨루엔 2,4-디이소시아네이트(79.3g, 0.456mole)과 폴리(에틸렌 글리콜) 모노에틸에테르 Carbowax 350(Union Carbide 제품)(Carbowax 350, 38.5g, 0.11moles)을 교반하고 75℃로 1시간동안 교반하였다.

프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 100g을 첨가한 후 크실렌에 용해시킨 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 촉매 10중량% 수용액 6.1g을 첨가하였다.

그 혼합물을 교반하고 120℃로 2시간동안 가열하였다.

그동안 이산화탄소 유출로 인한 중량손실 17.6g이 발생하였다.

최종산물 시료 5g을 70℃ 오븐내의 밀폐된 바이알내에 놓고 주기적으로 관찰하였다.

3일후 그 혼합물은 겔화되어 맑은 부동체로 되었다.

톨루엔 2,4-디이소시아네이트(19.8g, 0.114moles), 폴리(에틸렌 글리콜)모노에틸에테르 Carbowax 350((Union Carbide 제품)(Carbowax 350, 9.6g, 0.027moles) 및 0.05g(최종산물의 중량기준으로 1000ppm) 힌더 페놀(IRGANOX 1010)을 교반하고 75℃로 1시간 가열하였다.

프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트 25g을 가한 후 크실렌에 용해시킨 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 촉매 10중량% 용액 1.53g을 첨가하였다.

그 혼합물을 교반하고 120℃로 2시간 가열하였으며, 그동안 이산화탄소 발생으로 인한 4.4g 중량손실이 있었다.

최종산물 시료 5g을 70℃ 오븐내에 있는 밀폐된 바이알에 놓고 주기적으로 관찰하였다.

6일 후 그 혼합물은 겔화되어 맑은 부동체로 되었다.

힌더 페놀 안정화제는 본 발명의 방향족 폴리카보디이미드의 유효수명을 연장시켰다.

실시예 A_5: Carbowax MPEG 350에서 유도된 메틸에테르 종결된 폴리에틸렌옥사이드 말단기를 갖는 방향족 폴리카보디이미드의 제조

온도계, 자기 교반기, 콘덴서 및 습기측정기가 달린 11 둥근바닥 플라스크에서 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(205.2g, 1.179mole)을 폴리(에틸렌 글리콜) 모노에틸에테르 Carbowax 350(Union Carbide 제조)(Carbowax 350, 138.0g, 0.394mole, 디이소시아네이트/Carbowax 몰비 = 3/1)로 처리하였다.

그 혼합물을 교반하고 75℃로 1시간 가열하여 알콜-이소시아네이트 반응을 완료하였다.

그 혼합물을 냉각시킨 후 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 300g을 첨가하였다.

상기 반응기 내용물을 통해 질소 가스를 20cc/min로 주입하여 스퍼즈한 후 그 혼합물을 120℃까지 가열하였다.

120℃에서 크실렌에 용해시킨 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 촉매 10중량% 용액 4.44g(촉매 0.44g, 디이소시아네이트 상에 0.175몰%)을 적정 펀넬을 통해 첨가하였다.

초기 발열 반응후, 그 혼합물을 2시간 동안 120℃에서 교반하였다.

이 반응후 스퍼즈된 질소량에 대한 보정후의 습윤시험기를 판독하여 얻은 방출된 이산화탄소의 체적을 관찰하였다.

산물은 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트내에 50% 고형분을 함유하였다.

폴리카보디이미드 사슬당 카보디이미드 결합의 계산된 평균값은 5이다.

실시예 B : 코팅제 시료의 제조

본 발명에 따라 다음 일련의 코팅제 시료를 제조하였다.

REF.	수지	방향족 폴리카보디이미드 교차결합제
IA.1	Crylcoat 2680	PCD 7
IA.2	스티렌/아크릴수지; 산값 = 65.1	PCD 6
IA.3	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 97.7	PCD 0
IA.4	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 48.8	PCD 0
IA.5	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 32.6	PCD 0

다음 일련의 규준시료를 제조하였다.

REF.	수지	지방족 폴리카보디이미드 교차결합제
IA.1	Crylcoat 2680	Ucarlnk XL-20
IA.2	스티렌/아크릴수지; 산값 = 65.1	Ucarlnk XL-27HS
IA.3	-	-
IA.4	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 48.8	Ucarlnk-25SE
IA.5	-	-

REF.	수지	아리지딘(Aziridine)교차결합제
IA.1	Crylcoat 2680	XAMA-7
IA.2	스티렌/아크릴수지; 산값 = 65.1	XAMA-7
IA.3	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 97.7	XAMA-7
IA.4	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 48.8	XAMA-7
IA.5	-	-

최종 일련의 규준으로써 아무런 교차결합제 없이 상기 수지에 대한 시험을 하였다.

이들 다른 규준시료들은 다음과 같다.

REF	수지
CC.1	Crylcoat 2680
CC.2	스티렌/아크릴수지; 산값 = 65.1
CC.3	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 97.7
CC.4	스티렌/아크릴중합체; 산값 = 48.8
CC.5	아크릴에멀션 중합체; 산값 = 32.6

상기에서 Crycoat 2680(CC.1)은 산값 = 50.8이고 UCB에서 제조되는 방향족 폴리에스테르(고체)이다.

CC.2는 용매-기초(Solvent borne) 중합체이다.

CC.3는 물에 중합체를 분산시킨 분산물이다.

CC.4는 에멀션-중합된 중합체이다.

CC.5는 아크릴에멀션 중합체이다.

Ucarlnk XL-20, XL-27HS와 XL-25SE 모두는 지방족 폴리카보디이미드로써 Union Carbide로부터 공급되며, XAMA-7은 EIT Inc에서 공급된다.

이들 코팅시료들은 다음과 같이 배합되었다.

전체적으로 혼합순서는 좌측에서 우측으로 진행되었다.(주어진 량은 g 이다)

REF	수지	N-메틸피롤리돈	PCD7	UCARLNK XL-20	XAMA-7 PM ACETATE내에서 50%
CC.1	.625	1.875			
IA.1	.625	1.875	.21		
CP.1	.625	1.875		.20	
CA.1	.625	1.875			.17

REF	수지	부틸셀로졸브	톨루엔	PCD6	UCARLNK XL-27HS PM ACETATE 내에서 66.7%	XAMA-7 PM ACETATE 내에서 50%
CC.2	1.35	.14	1.01			
IA.2	1.35	.14	1.01	.43		
CP.2	1.35	.14	1.01		.39	
CA.2	1.35	.14	1.01			.26

REF	수지	물	14% NH_3	PCD0	XAMA-7(PM ACETATE)내에서 50%
CC.3	7.0	2.7	.30		
IA.3	7.0	4.7	.30	2.68	
CA.3	7.0	2.7	.30		1.32

REF	수지	물	14%NH_3	부틸셀로졸브	부틸카비톨	PCDO	UCARLNK 25SEIN	XAMAZ (50 PMACETATE)	FLUORAD FC135 물내에 1%
CC.4	8.19	.40	.02	1.31	.14				
IA.4	8.19	1.6	.02	1.31		.14^A		1.2	15
CP.4	8.19	.40	.02	1.31	.14		1.19		
CA.4	8.18	.40	.02	1.31	.14			.59	

FEF	수지	물	14%NH_3	부틸셀로졸브	부틸카비톨	PCDO	PLUORAD FC-135 물내에서 1%
CC.5	77.19	15.44	1.1	4.71	1.57		
IA.5	77.19	15.44	1.1	4.71	1.57	4.36	1.54

(BUTYL CELLOSOLVE는 Union Carbide에서 판매되는 에틸렌글리콜 모노부틸에테르이며, BUTYL CARBITOL은 Union Carbide에서 판매되는 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르이며,

PM ACETATE는 ICI Americas에서 판매되는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트이다.

FLUORAD는 3M Corp. 에서 판매되는 습윤제이다.

실시예 C : 시험용 코팅필름의 제조

제조된 코팅제 시료필름을 알루미늄패널상에 주로 하거나 목재패널상에 분사하였다.

알루미늄 패널에 대하여 필름은 0.0025cm(1mil) DFT(dried film thickness, 건조필름두께)로 주조되었다.

목재패널에 대하여는 필름은 0.0025cm(1mil) DFT 실코트(seal coat) 및 0.0025cm(1mil) DFT 탑코트(top coat)로 공기분사되었다.

이들 필름들은 시험전 1주간 건조되었다.

그후 시료들에 대하여 다음 시험절차에 따라 시험하였다.

실시예 D : 시험절차

D1 : 흠집저항성(mar resistance) 시험

이시험은 손톱으로 긁었을 때 유기코팅에 행해진 손상의 정도를 측정하는 것이다.

이 시험에 있어서 패털은 시료로 코팅된 후 경화되었다.

경화된 시료는 그후 2가지 방법으로 흠집저항성에 대하여 시험되었다.

첫번째 방법(" 표면흠집")은 손톱 뒷면으로 피막을 여러번 격렬하게 두드리고, 두번째 방법(" 파헤침흠짐" , " dig-in-mar")은 손톱으로 피막내부를 파헤치는 것이다.

각 피막은 그후 각 방법에 대한 결과를 0-10 단계(10=마크가 없음)로 평가되었다.

그 결과는 각각의 방법에 대한 평가에 상응하게 2가지 값(x/y)으로 기록하였다.

1의 개선은 중요한 잇점이다.

D2 : MEK 마찰저항성 시험

이 시험은 피막을 메틸에틸케톤(MEK)에 노출시켰을 때 패널상의 피막에 가해진 손상의 정도를 측정하는 것이다.

먼저 치즈크로스를 MEK로 적신 다음 Crockmeter(Atlas Electric Devices Inc. 제품)를 사용하여 그 천을 패널상의 피막에다 문지른다.

이 시험에서는 x/y 2가지 값이 기록된다.

첫째는 패널이 들어났을 때이며, 두번째는 피막손상률이 80%에 이를때이다.

시험 데이타는 2중 마찰(전후)로 보고된다.

마찰수가 많을수록 피막은 우수한 것이다.

D3 : 경도시험(Sward Hardness Test)

이시험은 필름을 가소제로 유연화시키지 않은 것을 제외하고는 ASTM D2134-66의 방법에 따라 수행되었다.

즉, 평량된 바퀴를 패널상의 피막위에 진자와 같이 구르게하여 그 운동이 특정량만큼 쇄하기 전에 흔들림의 수를 측정하는 것으로써, 흔들림의 수가 클수록 그 피막은 단단한 것이다.

D4 : 연필경도시험

이시험은 경도를 알고 있는 연필심으로 기질상의 유기피막의 경도를 측정하는 아주 신속하고 경제적인 측정법이다.

이 시험방법은 ASTM D3363-74에 따라 수행된다.

패널을 코팅하고 경화시킨 후 기계적 지지구를 사용하여 연필경도를 시험한다.

여러가지 경도를 갖는 심을 그 일단을 납작하게 한 후 심이 부러지거나 피막이 기질까지 절단될때까지 45° 각도로 피막을 압압한다.

피막경도는 다음 경도가 증가되는 순서에 따라 피막이 찢어지지 않는 가장 단단한 심으로 평가한다: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H

D5 : 크누우프 경도 시험(Knoop Hardness Test)

이시험은 견고한 패널판에 적용했을 때 페인트와 같은 유기물질의 압흔경도(indentation hardness)를 측정하는 것이다.

이 시험은 ASTM D1474-85에 따라 수행된다.

먼저 25g 하중을 다이아몬드 철필을 이용하여 건조된 피막상에 놓는다.

이 다이아몬드 철필에 의해 피막상에 남은 압흔을 현미경으로 측정한다.

측정된 압흔이 적을수록 코팅피막은 단단한 것이다.

D6 : 고온 프린트 시험

이시험은 하중을 가한 치즈크로스가 피막에 프린트(각인)되는 정도를 측정함으로써 피막의 경도를 측정하는 것이다.

이 시험에서는, 시료를 패널상에 코팅하고 경화시킨 후, 치즈크로스를 그 패널상의 피막면에 놓고 1406kg/m^2 (2파운드/in^2 압력)으로 4시간 동안 60℃(140°F)에서 유지시킨 다음 치즈크로스를 제거한다.

그후 피막면에 치즈크로스 자욱이 프린트되었는지 여부를 검사하여 0-10등급(0은 치즈크로스가 각인되어 움직이지 못한 것이며 10은 각인이 없는 것이다)으로 등급을 매긴다.

D7 : 복합오염시험

이 시험은 오염용액에 노출시 패널상의 피막이 오염되는 정도를 측정한다.

복합오염물은 물, 50% EtOH, 1% 식초(Dreft, Formula 409)및 7% NH_3 였다.

이 오염제를 필름과 16시간 접촉시킨 후 증발을 막기 위해 피막을 덮었다.

각 오염물은 따로따로 시험되었으며 그 결과를 평균하였다.

이 데이타는 초기등급/24시간 회복후 등급으로 나타내었으며, 그 데이타는 0-10(10:최상)으로 등급을 매겼다.

D8 : 아세톤 또는 DMF 스폿시험

이시험은 상기 복합오염 시험과 비슷하나 오염용액을 아세톤 또는 DMF(디메틸포름아미드)를 사용하고 피막을 오염물에 10분 혹은 1시간 노출시켰다.

데이타는 이들에 대한 2개의 값을 각각 나타낸다.

하기 결과는 본 발명에 의한 방향족 폴리카보디이미드가 흠집저항성 및 MEK 마찰성과 같은 성질이 종래의 지방족 폴리카보디이미드보다 나으며 최소한 독성이 있는 아지리딘 교차 결합제와 대등하다는 것을 보여준다.

실시예 1

기질 : 알루미늄

시료 성질	CC.1	IA.1	CP.1	CA.1
흠집저항성	2/1	5/3	2/1	4/3
MEK 마찰	1/1	10/15	2/3	25/35
연필강도	3B	B	B	HB
스워드경도(Sward Hardness)	10	25	18	15

실시예 2

기질 : 알루미늄

시료 성질	CC.2	IA.2	CP.2	CA.2
흠집저항성	1/1	4/3	겔화됨	4/3
MEK 마찰	2/2	5/10	"	30/80
스워드경도	22	34	"	32
크누우프경도	0.9	5.2	"	2.0

실시예 3

기질 : 알루미늄

시료 성질	CC.3	IA.3	CA.3
흠집저항성	2/1	5/4	6/5
MEK 마찰	5/5	35/60	>500/>500
스워드경도	55	56	55
크누우프경도	4.6	8.4	9.5
고온프린트	1	5	8
복합오염	0/1	4.5/5	7.5/9

실시예 4

기질 : 알루미늄

시료 성질	CC.4	IA.4	CP.4	CA.4
흠집저항성	3/2	4/3	2/1	4/3
MEK 마찰	5/5	25/60	10/25	150/>500
고온프린트	2	4	3	4

실시예 5

기질 : 알루미늄

시료 성질	CC.5	IA.5
흡집저항성	3/2	4/4
고온프린트	4	7
복합오염	2/5.5	7/8
10min AST	7/6	8/8
1hr AST	4/4	7/7

(AST = 아세톤 스폿시험)

실시예 6 : 방향족 카보디이미드와 교차결합 폴리우레탄 분산물

최소 2개의 카복실기를 갖는 폴리우레탄 분산물을 함유한 코팅 조성물을, 하기 표 6.1에 개시된 성분을 순서대로 첨가하여 제조하였다.

표 6.1 폴리우레탄 분산 조성물의 제조

코팅조성물	6-1	6-2	6-3	6-4
폴리우레탄분산물 (SANCURE 825)	25.0	25.0	25.0	25.0
물	1.5	9.1	3.05	-
아지리딘(XAMA-7)	0.75	-	-	-
지방족 카보디이미드 (UCARLINK XL-29SE)	-	4.1	-	-
방향족 폴리카보디이미드 (EXAMPLE A.5)	-	-	3.05	-

코팅조성물 6-1~6-4를 알루미늄 패널상에 건조두께 1mil로 칠하고 공기 건조시켰다.

시험결과를 하기표 6.2에 나타내었다.

표 6.2 경화된 폴리우레탄 분산조성물의 시험

코팅조성물	6-1	6-2	6-3	6-4
스워드경도	28	-	29	28
1hr. AST	8/8	6/7	8/8	7/7
1hr. DMF 스폿시험	8/10	1/1	8/9	2/3
복합오염시험	5/8	3/8	5/9	3/5

상기 표 6.2에 의하면 본 발명의 코팅 조성물 6-3은 경화되지 않은 분산물(6-4)보다 우수한 경화코팅성을 나타내었으며 비교코팅제 6-1 및 6-2에 비하여 균형을 이루는 개선된 코팅성을 나타냄을 알 수 있다.

실시예 7 : 외부 하드보드 프라이머로서 사용하기 위해 방향족 카보디이미드로서 스티렌화된 아크릴라텍스를 교차결합

트리에틸아민-중화된 아크릴안료 분산물(23.7% 고형분 ACRYSOL I-62; ACRYSOL은 Rohm and Haas Co.의 상표이다) 5.29g, 탈이온수 12.5g 및 소포제(BALAB 3056A; BALAB는 Witco Chem. Co.의 상표이다) 0.45g을 천천히 저으면서 혼합하여 외부 프라이머를 제조하였다.

이 혼합물을 강하게 저으면서 분산된 카울(Cowles)내에 부었다.

그후 다음 안료들을 혼합하였다.

이산화티타늄(TIPURE R-960; TIPURE는 Dupont Corp.의 상표이다) 10g, 실리카(NEOSIL A; NEOSIL은 Tamm sco Co.,의 상표이다) 44.2g, 점토(ASP-400; Engelhard Co.) 4.0g, 벤토나이트(BENTON LT; BENTON은 NL Ind.의 상표이다) 0.1g, 및 Aurasperse W-7012(Harshaw Corp.) 0.1g, 연마물의 분말도(fineness)는 6-7 Hegman으로 측정되었다.

그 결과 혼합물을 최소 2개의 카복실기를 갖는 스티렌화된 아크릴라텍스 49.7g, 방향족 카보디이미드(50% 고형분; 실시예 A.5) 12.7g, 레올로지 조절제(ACRYSOL RM-825; ACRYSOL은 Rohm and Haas Co.의 상표이다) 0.6g 및 탈이온수 18.4g과 혼합하였다.

상기 코팅조성물을 습윤두께 8mil로 X-90 하이보드(Masonite Corp.의 복합목재제품)에 적용하고 실온에서 2.5분간 경화시킨 후 오븐내에서 300°F에서 3분 그리고 405°F에서 3.5분간 경화시켰다.

오븐으로부터 제거 즉시의 상기 하드보드 표면온도는 325°F 였다.

피막에 대하여 시험하였으며 178MEK 마찰 및 왁스이동없이 양호한 내블록성을 나타내었다.

실시예 8 : 부직포에 대한 바인더로 사용하기 위하여 방향족 카보디이미드로 아크릴라텍스를 교차결합

시료 8의 제조 :

최소 2개의 카복실기를 갖는 아크릴라텍스(48.2 에틸아크릴레이트/48.2 부틸아크릴레이트/3.6메타크릴산) 152.6g에 물 328g 및 암모니아 4.6g을 첨가하였다.

그후 방향족 폴리카보디이미드(고형분 50%; 실시예 A.5) 4.75g을 물 10g으로 희석시키고 교반하여 희석된 라텍스를 만들었다.

그 바인더 조성물의 최종 배합물 고형물 함량은 9% 였다.

상기 방향족 폴리카보디이미드를 사용하지 않은 비교실시예를 제조하였다.

DACRON 730W(DACRON은 Du Pont Co.의 상표이다) 폴리에스테르 부직포, 1.5 데니어, 1.5인치 스테플길이, 머즈 613-D3H, 부직포 웹, 명목상 1oz/yd ^{2} 예비 열결합된 것을 인장 시험 및 드레이프 휨(drape flex) 시험에 사용하였다.

세척내구성 및 드라이크리닝 시험을 위하여는 열접착되지 않은 DACRON 371W 섬유로 된 카딩(carding)된 부질포 웹(1oz/yd^2)을 사용하였다.

상기 웹들을 상기 바인더 조성물로 채운 유리섬유 스크림 사이에 지지시키고 40psig로 Birch Bros. padder를 통과시켰다.

상기 유리섬유 스크림을 제거하고 각 웹을 150℃ Mathis 오븐내에 5분간 놓아 바인더 조성물을 건조 및 경화시켰다.

인장시험 : 시료를 건조상태 및 0.1% TRITON X-100(TRITON은 Union Carbide Corp.의 상표이다) 0.1% 수용액(" 물-습윤"), 이소프로판올(" 이소프로판올 습윤"), 혹은 퍼클로로에틸렌(DOWPER CS; DOWPER는 Dow Chemical Co.의 상표이다.)(" 퍼클로르-습윤")에 30분간 침지시킨 후 습윤상태에서 시험하였다.

각 평가에 대하여, 표 8.1에 나타낸 바와같이, 5개의 시료를 2가지 복제품 각각으로 부터 절단하였으며 그 평균값을 기록하였다.

표 8.1 방향족 폴리카보디이미드로 교차결합된 아크릴바인더를 함유한 부직포 웹의 인장시험

시료	인장강도(g./in.)			
	건조	물-습윤	이소프로판올습윤	퍼클로르-습윤
8	2009	1327	671	707
비교예	1010	501	너무약함	너무약함

세척내구성 : 결합된 9인치 ×10인치 부직포 시료를 예비 열처리하지 않은 웹에서 절단하였다.

이들을 가정용 세탁기로 고온의 물(50-60℃), 1/2컵 TIDE ULTRA 파우더(TIDE는 Procter and Gamble의 상표이다)를 사용하여 8개의 테리크로스타월과 함께 고속으로 세탁하였다.

각 사이클 끝에서 직물을 검사하고 이들이 2조각 이상으로 분리되거나 꼬이면 실패한 것으로 등급을 매겼다.

그결과를 하기표 8.2에 나타내었다.

직물경직도 : ASTM D 1388 직물의 경직도 측정방법, Option A-Cantilever Test(Drape Test), FRL Cantilever Bending Tester(모터구동되는 뉴욕 Testing Machines Inc. 제품)을 일정속도로 사용하였다.

직물 기계방향을 가로질러 구부러진 6시료의 평균값을 표 8.2에 나타내었다.

표 8.2 방향족 폴리카보디이미드로 교차결합된 아크릴바인더를 함유하는 부직포웹의 세탁 및 드레이프-프렉스 시험

시 료	남은 세탁물	드레이프-프렉스(㎜)
8	> 85	87
비교예	11	72

상기와 같이 본 발명의 시료 8은 비교시료에 비하여 부직포 바인더로서 우수한 성능을 나타낸다.

실시예 9 : 피혁기초코팅용 바인더로 사용하기 위하여 방향족 카보디아미드로써 아크릴 라텍스를 교차결합

비교예 9의 제조 : 최소 2개의 카복실산기를 갖는 아크릴 에멀션 중합체 59g에 점토 분산물(LA Neutral, Rohm and Haas Co.) 12g, 왁스분산물(PRIMAL C-7; PRIMAL은 Rohm and Haas Co.,의 상표이다) 8g 및 안료분산물(LA Black P, Rohm and Haas Co.) 21g를 첨가하였다.

시료 9-1 및 9-2의 제조 : 비교예 9의 아크릴 에멀션에 방향족 폴리카보디이미드(실시예 A.5)를 첨가하고 다른 성분을 첨가하기 전에 잘 혼합하였다.

시료 9-1에서는, 3.5phr. 방향족 폴리카보디이미드를 사용하였으며, 실시예 9-2에서는 7.0phr. 방향족 폴리카보디이미드를 사용하였다.

상기 비교예 9 및 시료 9-1, 9-2를 가압 공기분사총을 사용하여 스프링피혁에 분사하였다.

엠보싱 : 상기 코팅된 피혁에 무늬를 프린트하기 위하여 100℃ 가열프레스를 이용하여 엠보싱 처리를 하였다.

코팅된 피혁이 개구된 프레스에 달라붙는 경향을 측정하였다.

달라붙는 것은 바람직하지 않은 것이다.

그 결과를 하기표 9.1에 나타내었다.

밸리 프렉스 시험(Bally Flex Test) :

습윤 밸리프렉스 시험은 코팅된 피혁이 하부로부터 피혁섬유가 뚫고 올라오는 경향에 저항하면서도 그 자체의 유연성을 지키는 성질을 평가하는 것이다.

건조 밸리프렉스 시험 역시 피막의 유연성을 평가하기 위해 수행된다.

코팅된 시료는 100000번 휨, 건조 또는 습윤에 대한 시험을 거친다.

그 결과를 하기표 9.1에 나타내었다.

블록(Block)시험 ;

500g 하중하에서 275°F에서 1시간 동안 코팅 접촉에 대하여 블록킹 경향을 평가하였으며, 그 결과로 하기표 9.1에 나타내었다.

표 9.1 기초-코팅된 피혁에 대한 시점

	비교시료 9	시료 9-1	시료 9-2
엠보싱(플레이트 달라붙음)	보통	아주 경미함	없음
습윤 밸리프렉스 발생	약간의 핀 홀	손상없음	손상없음
건조 밸리프렉스 발생	약간의 균열	손상없음	아주경미한 균열
블록시험(달라붙음)	심함	보통	경미함

상기 표에 의하면 본 발명의 시료 9-1 및 9-2는 비교예 9와 비교해볼때 피혁 기초 코팅을 위한 교차결합된 코팅 바인더로써 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

실시예 10 : 피혁탑코팅용(표면코잉용) 바인더로 사용하기 위하여 방향족 카카보디이미드로 아크릴/폴리우레탄 혼합물을 교차결합

비교예 10의 제조 :

물 120g에 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 50g, 평준화/유동제(MA-65, Rohm and Haas Co.) 30g, 실리카 수성분산물(PRIMAL Duller 6; PRIMAL은 Rohm and Haas Co. 의 상표이다) 210g, 아크릴에멀션 중합체/폴리우레탄 분산물 혼합물 71/29 혼합물(각 중합체는 최소 2개의 카복실산기를 가진 572g, 실리콘 에멀션(LA-2229, Rohm and Haas Co.) 20g, 및 농조화제(ACRYSOL RM-1020; Acrysol은 Rohm and Haas Co. 의 상표이다) 45g을 첨가혼합하였다.

시료 10-1의 제조

비교예 10에 방향족 폴리카보디이미드(실시예 A.5) 50g을 기계적으로 교반하면서 첨가하였다.

비교예 10 및 실시예 10-1을 가압공기 분사총을 사용하여 기초 코팅된 피혁에 분사하였다.

이 표면코팅된 피혁을 120°F에서 5분간 건조시킨 후 실온에서 16시간동안 경화시켰다.

시험전에, 12시간후, 상기 표면 코팅된 피혁을 4시간 동안 분쇄하였다.

습윤 베스릭시험(Wet Veslic Test)

표면코팅된 피혁의 방수성을 평가하기 위하여 Veslic 시험기(습윤패드, 1kg 하중, 원통형 마찰운동)를 사용하였다.

그 시험 데이타를 하기표 10.1에 나타내었다.

표 10.1 : 표면코팅된 피혁의 시험

시료	비교예 10	시료 10-1
습윤 베스릭 등급	267사이클; 10% 손상	1000사이클; 손상없음

상기 표 10.1에 의하면 본 발명의 시료 10-1은 비교예 10에 의하여 피혁 표면 코팅용 교차 결합된 코팅바인더로써 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

실시예 11 : 피혁표면코팅용 바인더로 사용하기 위해 방향족 카보디이미드로써 폴리우레탄 분산물을 교차결합

비교예 11의 제조

최소 2개의 카복실산기를 갖는 폴리우레탄 분산 중합체, 물, 농조화제 및 유동조제를 투명한 피혁 표면 코팅제로 사용하였다.

시료 11-1, 11-2의 제조

비교예 11에 폴리우레탄 고형분기준으로 1.5%(시료 11-1), 폴리우레탄 고형분기준으로 3%(시료 11-2)의 방향족 폴리카보디이미드(실시예 A.5)를 첨가전, 첨가도중 및 첨가후에 기계적으로 교반하면서 첨가하였다.

비교예 101 및 시료 11-1 및 11-2를 가압 공기분사총을 사용하여 기초 코팅된 피혁상에 분사하였다.

그 표면 코팅된 피혁은 120°F에서 5분간 건조시킨 후 실온에서 24시간 동안 경화시켰다.

투실 스커프 시험(Toothill Scuff Test);

Toothill Scuff Tester를 사용하여 1000 사이클후 표면코팅된 피혁의 스커프 저항성을 측정하였다.

습윤 베스릭 시험 : 실시예 10에서와 동일함

블록시험 : 조건은 300F/2psi/1시간 이었다.

습윤 크록(Crock) 시험 : 41b 하중으로 AATCC Crockmeter를 사용하여 사이클 시켰다.

표 11.1 : 표면코팅된 피혁의 시험

	비교에 11	시료 11-1	시료 11-2
블록시험(달라붙음)	심각함 100% 손상	보통 60% 손상	보통 70% 손상
투실스커프시험	불량	양호	양호
습윤베스릭등급	115 사이클	155 사이클	125 사이클
습윤크록시험	60 사이클	350 사이클	170 사이클

상기 표 11.1에 의하면 비교예 11에 비하여 본 발명의 시료 11-1 및 11-2는 교차결합된 폴리우레탄 코팅 바인더로써 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

E-O-{-Z-O-}m-C(O)N(A)-[(R-N=C=N-)n-R'-N(A)C(O)-{O-Z'-}p-O-E'

또는

E-O-{-Z-O-}m-C(O)N(A)-[(R-N=C=N-)q-R'-N(A)C(O)-B-C(O)N(A)-]t-R"-N(A)C(O)-{O-Z'-}p-O-E'

식을 갖는 방향족 폴리카보디이미드를 코팅바인더 중합체와 혼합함을 포함하는,

최소 2개의 카르복실산기를 갖는 코팅 바인더 중합체의 교차 결합방법.

단, 상기 식에서

m은 5-10의 정수; n은 2-7의 정수; p는 5-10의 정수; q는 1-5의 정수; t는 1-5의 정수; q×t는 4-10이고; A는 수소; B는 카보디이미드기를 함유하지않는 기; E 및 E'는 수소 혹은 C_1-C_{10} 알킬기; R, R' 및 R" 는 아릴렌, 알킬-치환된 아릴렌, 바이아릴렌(biarylene) 알킬렌 또는 알킬-치환된 바이아릴렌 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 Z 및 Z'는 C_1-C_6 알킬렌기이다.

청구항 2.

E-O-{-Z-O}m-C(O)N(A)-[(R-N=C=N-)n-R'-N(A)C(O)-{O-Z'-}p-O-E'

또는

E-O-{-Z-O-}m-C(O)N(A)-[(R-N=C=N-)q-R'-N(A)C(O)-B-C(O)N(A)-]t-R"-N(A)C(O)-{O-Z'-}p-O-E'

식을 갖는 방향족 폴리카보디이미드

단, 상기 식에서

m은 5-10의 정수; n은 2-7의 정수; p는 5-10의 정수; q는 1-5의 정수; t는 1-5의 정수; q×t는 4-10이고; A는 수소; B는 카보디이미드기를 함유하지않는 기; E 및 E'는 수소 혹은 C_1-C_{10} 알킬기: R, R' 및 R" 는 아릴렌, 알킬-치환된 아릴렌, 바이아릴렌(biarylene) 알킬렌 또는 알킬-치환된 바이아릴렌 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 Z 및 Z'는 C_1-C_6 알킬렌기이다.

청구항 3.

2항에 있어서, 상기 m은 5-10의 정수; n은 2-7의 정수; p는 5-10의 정수; q는 1-5의 정수; t는 1-5의 정수; A는 수소이며; B는 카보디이미드기를 함유하지 않은 공간기이며; E 및 E'는 CH_3이며; R,R' 및 R" 는 아릴렌, 알킬-치환된 아릴렌, 바이아릴렌 알킬렌 또는 알킬-치환된 바이아릴렌 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며; Z는 CH_2CH_2; 임을 특징으로 하는 방향족 폴리카보디이미드.

청구항 4.

2항에 있어서, 상기 R,R' 및 R" 각각은 방향족 이소시아네이트로부터 유도되며, 이는 같거나 다를 수 있으며, 바람직하게는 모두가 방향족 디이소시아네이트로부터 유도된 것임을 특징으로 하는 방향족 폴리카보디이미드.

청구항 5.

2항에 있어서, 상기 방향족 폴리카보디이미드는 수성분산물 형태로 되어 있음을 특징으로 하는 방향족 폴리카보디이미드.

청구항 6.

2항에 있어서, 상기 폴리카보디이미드는 폴리에테르-종결된 것임을 특징으로 하는 방향족 폴리카보디이미드.

청구항 7.

제2항의 방향족 폴리카보디이미드와 그 폴리카보디이미드의 안정성을 증대시키는데 효과적인 량의 안정화제를 포함하고,

상기 안정화제는 힌더 페놀, 힌더 니트록실 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 안정화된 조성물.

청구항 8.

방향족 이소시아네이트를 방향족 폴리카보디이미드를 형성시키는데 적절한 반응물과 반응시킴을 포함하는,

청구범위 2항의 방향족 폴리카보디이미드 제조공정.

청구항 9.

제1항의 방법에 의해 제조된 교차 결합된 중합체를 갖는 기질.

청구항 10.

9항에 있어서, 상기 기질은 목재, 피혁 및 부직포로 구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 기질.