

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 281/06	(45) 공고일자 2000년03월 15일
(21) 출원번호 10-1999-0019266(분할)	(11) 등록번호 10-0230629
(22) 출원일자 1999년05월27일	(24) 등록일자 1999년08월24일
(62) 원출원 특허 특1997-0700020 원출원일자 : 1997년01월04일	(65) 공개번호 특0000-0000000
	(43) 공개일자 0000년00월00일
(30) 우선권주장 94-151889 1994년07월04일 일본(JP)	심사청구일자 1997년01월04일
(73) 특허권자 아사히 가세이 교교 가부시킴가이샤 야마모토 카즈모토 일본 오오사카후 오오사카시기다구 도오지마하마 1-2-6	
(72) 발명자 나카바야시아끼라 일본 가나가와켄 요코하마시 고우난꾸오오꾸보 3-1-1 아사이가세이-가미오오 까-샤따꾸1-302 무라까미데쓰야 일본 가나가와켄 가나가와시 나카하라꾸 가미오다나까 181아사이가세이-샤따 꾸511	
(74) 대리인 박해선, 조영원	

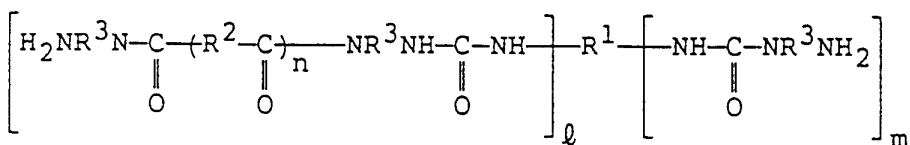
심사관 : 박창희

(54) 세미카르바지드 유도체를 함유하는 피복용 조성물

요약

본 발명은 폴리카르보닐화합물 (γ), 그의 경화제이며 하기 화학식 1:

화학식 1



[식중, R^1 은 말단 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트잔기, 또는 말단 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트잔기를 나타내고; R^2 는 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 또는 아릴렌기를 나타내고; R^3 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고; n 은 0 또는 1 이고; ℓ 및 m 은 각각 0 또는 양의 정수이고, 단 $3 \leq (\ell + m) \leq 20$ 이다] 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단 봉쇄체 (α), 또는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체 (α) 와 친수성기 함유 화합물 및 그의 말단봉쇄체 (β) 를 함유하는 세미카르바지드 조성물 (δ) 를 함유하는 피복용 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 피복용 조성물은 저온경화성 및 저장안정성이 월등할 뿐만 아니라, 이를 사용하여 내수성, 내오염성, 경도 등과 같은 우수한 특성을 갖는 피막을 비교적 저온에서 형성할 수 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1 은 참조예 3 에서 얻어지는 세미카르바지드 조성물의 적외선 흡수 스펙트럼이고;
 도 2 는 참조예 4 에서 얻어지는 세미카르바지드 조성물의 적외선 흡수스펙트럼이고;
 도 3 은 참조예 5 에서 얻어지는 친수성기 함유화합물의 적외선 흡수스펙트럼이고;
 도 4 는 참조예 5 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수

스펙트럼이고;

도 5 는 참조예 6 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수스펙트럼이고;

도 6 은 참조예 7 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수스펙트럼이고;

도7 은 참조예 8 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수스펙트럼이고;

도 8 은 참조예 9 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수스펙트럼이고;

도 9 는 참조예 10 에서 얻어지는 세미카르바지드 유도체의 적외선 흡수스펙트럼이고;

도 10 은 비교예 3 에서 얻어지는 세미카르바지드기 함유 올리고우레탄의 적외선 흡수스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세미카르바지드 유도체와 폴리카르보닐 화합물을 함유하는 피복용 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 1 분자중에 이소시아네이트기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시킴으로써 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체로부터 선택되는 적어도 하나 (α)와 폴리카르보닐 화합물 (γ)을 함유하는 피복용 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 선택되는 적어도 하나, 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로부터 선택되는 적어도 하나, 및 폴리카르보닐 화합물 (γ)을 함유하여 이루어지는 피복용 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 피복용 조성물은 상온 경화성 및 저장안정성에 뛰어날 뿐만아니라, 내수성, 내오염성, 경도, 강인성, 내후성, 안료분산성, 광택유지성, 밀착성, 방청성, 내투수성, 내열성, 내약품성 등의 특성에 뛰어나고, 특히 내수성, 내오염성 및 경도에 매우 뛰어난 피막을 형성하기 때문에, 도료, 건재의 언더코팅재 또는 마무리코팅재, 접착제, 감압성 점착제, 종이 가공제 및 편직포의 마무리제로서 유용하다.

최근, 코팅분야에서 수성에멀전은 유기용제계로부터 수 (水) 계로의 전환소재로서 주목되고 있는데, 유기용제계 코팅재와 비교하여 내수성, 내오염성, 경도 등의 점에서 아직 충분한 물성을 나타내고 있지않다.

이들의 물성을 향상시키는 목적에서, 수성에멀전중에 관능기를 도입하여, 가교중합체로 이루어지는 도막 (이하, 자주 '가교도막' 이라 함)을 형성시키는 것이 일반적으로 행하여지고 있다.

이 가교도막을 형성하는 수성에멀전으로서는, 시공성, 작업성등으로부터, 경화제와 폴리머를 혼합한 형이고, 또한, 도포되면 가열하지 않아도 수성매체의 증발에 따라 경화피막을 형성할 수 있는, 즉 저온경화형 (cold-curing, one-pack type)에 대한 요구가 크고, 그 요구에 대하여 최근 카르보닐기와 히드라지드기의 탈수축합반응을 이용한 히드라진 가교계 수성에멀전이 주목되고 있다.

예를들면, 일본국특개소 46-20053 호 공보, 일본국특개소 57-3850 호 공보, 일본국특개소 57-3857 호 공보, 일본국특개소 58-96643 호 공보, 일본국특개평 4-249587 호 공보에서는, 카르보닐기 함유 공중합체 수분산액에, 경화제로 디카르복실산디히드라지드를 첨가함으로써, 저온경화성 (cold-curing ability)과 저장안정성을 겸비하고, 경도, 내오염성 등에 뛰어난 피복용 조성물을 제공하는 것이 제안되고 있다. 그러나, 이 방법에서는, 경화제로 이용하는 디카르복실산디히드라지드가, 그의 피복용 조성물 저장시에 가수분해하여 가교능력 (즉, 경화특성)이 저하하여, 뛰어난 경도, 내오염성, 내용제성 등을 갖는 가교도막을 형성하는 능력이 경시적으로 저하될뿐만아니라, 상기 공보에서는 디카르복실산디히드라지드로서 아디핀산디히드라지드와 같이, 카르보닐기 함유공중합체와의 상용성 (相溶性)이 낮고 또한 친수성이 높은 화합물을 이용하고 있으므로, 얻어지는 가교피막은 내수성이 현저히 떨어진다는 결점이 있었다.

이와 같이, 종래의 경화제와 폴리카르보닐 화합물을 함유하는 종래의 수성 피복용 조성물은, 경화특성이 경시적으로 저하되기 때문에, 이 피복용 조성물을 기재표면에 도포했을 때에 충분한 경화성능을 발휘할 수 없었다. 또 더욱 폴리카르보닐 화합물에 대한 상용성에 떨어지는 디카르복실산디히드라지드를 경화제로 이용하고 있기 때문에, 도포하여 얻어진 가교피막의 내수성이 매우 나빠진다는 문제가 있다. 따라서, 저온경화성과 저장안정성에 뛰어나고, 내수성, 내오염성, 경화 등에 뛰어난 가교피막을 얻을 수 있는 수성 피복용 조성물의 개발이 요망되고 있다.

발명의개요

본 발명자들은, 상기와 같은 문제점을 해결하기위해 예의연구를 거듭한 결과, (α)이소시아네이트기 (이하, 자주 'NCO기'라 칭함)를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 및 (δ) 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나와, 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하여 이루어지는 세미카르바지드 조성물이 놀랍게도 폴리카르보닐 화합물과 높은 상용성을 나타내는 것을 알았다. 또한 본 발명자들은 상기의 (α) 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나나, 또는 (δ) 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나와, 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하여 이루어지는 세미카르바지드 조성물을 경화제로서 폴리카르보닐 화합물과 조합하여 조제한 수성 피복용 조성물이 놀랍게도 저온경화성 및 저장안정성에 뛰어날뿐만아니라, 가교도가 매우 높고, 경도, 강인성, 내수성, 내오염성 등을 함유하는 여러 가지 특성에 뛰어나 있고, 특히 내수성에 관해서는 종래의 유기용제계의 코팅재와 거의 동등한 피막을 비교적 저온 (주위온도)에서

형성할 수 있는 것을 알았다. 본 발명은, 상기의 견지에 근거하여 완성한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 상기의 세미카르바지드 유도체 및/또는 그의 말단봉쇄체와 폴리카르보닐 화합물을 함유하여 이루어지는 피복용 조성물로서, 저온경화성 및 저장안정성에 뛰어날 뿐만아니라, 내수성, 내오염성, 경도, 강인성, 내후성, 안료분산성, 광택유지성, 밀착성, 방청성, 내투수성, 내열성, 내약품성(예를들면 내용제성) 등의 특성에 뛰어나고, 특히 내수성, 내오염성, 경도 및 강인성에 매우 뛰어난 피막을 비교적 저온에서 형성할 수 있는 피막조성물을 제공하는 것에 있다.

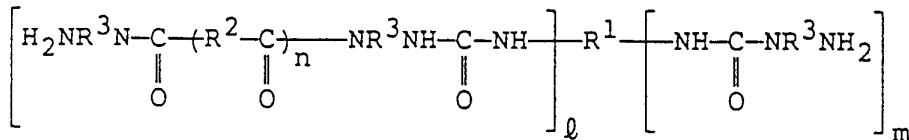
본 발명의 상기 및 그외의 모든 목적, 모든 특성 및 모든 이익은, 첨부도면을 참조하면서 행하는 아래의 상세한 설명 및 청구범위의 기재로부터 명확해진다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 하나의 양태에 의하면, 하기 (α) 및 (γ) 를 함유하는 피복용 조성물이 제공된다:

(α) 하기 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나:

[화학식 1]



[식중, R¹ 은 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아릴알킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R¹ 은 탄소수 1~8 의 이소시아나토알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R² 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고;

R³ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고;

n 은 0 또는 1 이고;

l 및 m 각각은 0 또는 양의 정수이고,

단 3 ≤ (l + m) ≤ 20 이고,

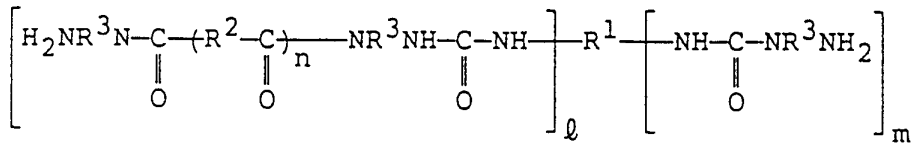
이때, 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는 화학식 1 내 말단기 H₂NR³N - 로부터 유래되는 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고, 이때 상기 봉쇄말단기는 식 R⁸R⁹C = NR³N - 로 나타내어진다 (식중, R⁸, R⁹ 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R⁸ 과 R⁹ 는 경우에 따라서 함께 환상구조를 형성한다)].

(γ) 카르보닐기함유 폴리우레탄, 아세토아세틸화 폴리비닐알코올, 아세토아세틸화 히드록시알킬셀룰로스 와 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1 내지 30 중량% 및 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70 내지 99.9 중량% 의 카르보닐기함유 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리카르보닐화합물 적어도 하나.

본 발명의 다른 하나의 양태에 의하면, (δ) 세미카르바지드 조성물과 (γ) 폴리카르보닐 화합물을 함유하는 피복용 조성물이 제공되며, 이때 상기 세미카르바지드 조성물 (δ) 는 하기 (α) 및 (β) 를 함유하며, 여기에서 성분 (β) 에 대한 성분 (α) 의 중량비는 10/90 내지 99/1 이다.

(α) 하기 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나:

[화학식 1]



[식중, R^1 은 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아랄킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3량체~20량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R^1 은 탄소수 1~8의 이소시아나토알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R^2 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10의 아릴렌기를 나타내고;

R^3 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고;

n 은 0 또는 1이고;

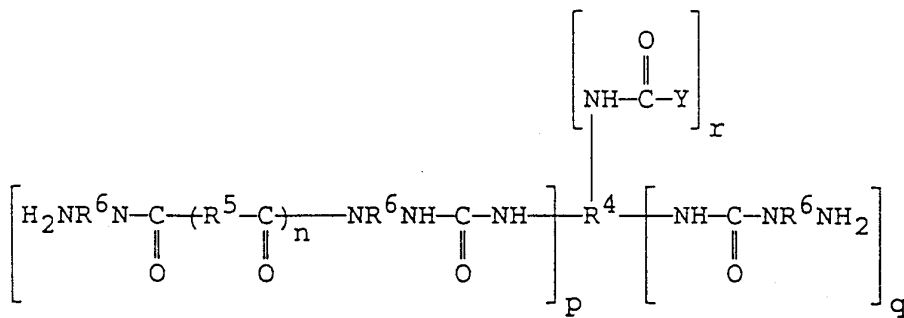
ℓ 및 m 각각은 0 또는 양의 정수이고,

단 $3 \leq (\ell + m) \leq 20$ 이고,

이때, 화학식 1로 나타내어지는 세미카르바이드 유도체의 말단봉쇄체는 화학식 1내 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}$ - 로부터 유래된 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고, 이때 상기 봉쇄말단기는 식 $\text{R}^8\text{R}^9\text{C} = \text{NR}^3\text{N}$ - 로 나타내어진다 (식중, R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 5~20의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서 함께 환상구조를 형성한다).

(β) 하기 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나:

화학식 7



[식중, R^4 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아랄킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3량체~20량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R^4 는 상기 이소시아네이트로부터 유래되고 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 디이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R^4 는 탄소수 1~8의 이소시아네이트알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R^5 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어

있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고;

R^6 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고;

Y 는 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계 친수성기로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 유기기를 나타내고;

n 은 0 또는 1 이고;

p 및 q 는 각각 독립적으로 0 또는 양의 정수이고, r 은 양의 정수이고,

단, $0 \leq (p + q)$ 이고, 또한 $2 \leq (p + q + r) \leq 20$ 이고,

이때, 상기 화학식 7 로 나타내어지는 화합물의 말단봉쇄체는 화학식 7 내의 말단기 H_2NR^6N - 로부터 유래된 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고, 이때 상기 봉쇄말단기는 식 $R^8R^9C = NR^3N$ - 로 나타내어진다 (식중, R^8, R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서는 공동으로 환상구조를 형성하고 있어도 좋다).

상기 폴리카르보닐 화합물 (γ) 는 카르보닐기함유 폴리우레탄, 아세토아세틸화 폴리비닐알코올, 아세토아세틸화 히드록시알킬셀룰로스와 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1 내지 30 중량% 및 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70 내지 99.9 중량% 의 카르보닐기함유 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리카르보닐화합물 적어도 하나를 함유한다.

본 발명에서, 상기의, 그리고 후술하는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체, 친수성기함유화합물, 비스세미카르바미드, 모노케톤, 모노알데히드, 히드라진 및 그의 유도체중의 말단기 및 폴리메틸렌글리콜 모노알킬에테르의 식중의 $R^1 \sim R^{11}, A^1 \sim A^3, X^1 \sim X^3$ 로 나타내는 기를 치환하고 있는 알킬기, 및 알콕시기의 알킬부는 직쇄상이어도 좋고 측쇄상이어도 좋다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체는, 1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트를 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

이것에 대해, NCO 기를 2 개 갖는 디이소시아네이트를 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시킴으로써 얻어지는 화합물은, 피복용 조성물의 경화제로서 이용한 경우, 가교능력이 낮기 때문에, 강인하고 또한 내수성에 뛰어난 피막을 얻을 수 없다.

1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트로서는, 예를들면, 디이소시아네이트를 뷰렛결합, 요소결합, 이소시아누레이드결합, 우레탄결합, 알로파네이트결합, 우레트디온결합 등을 형성함으로써 올리고머화하여 3 량체~20 량체로 한 것을 들 수 있다. 이들의 폴리이소시아네이트의 제조방법이나, 폴리이소시아네이트중의 결합에 관해서는 예를들면, 문헌[G. Oertel 편, Polyurethane Handbook, 독일 Hanser Publishers 출판, 1985년] 을 참조할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 제조에 이용할 수 있는 디이소시아네이트는, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아릴렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 디이소시아네이트이다.

상기의 디이소시아네이트류의 예로서는, 핵사메틸렌, 디이소시아네이트 (HD1) 등의 알킬렌디이소시아네이트; 4,4'-메틸렌비스시클로헥실디이소시아네이트 (물첨가 MD1), 이소포론디이소시아네이트 (IPD1), 디메틸시클로헥산디이소시아네이트 (물첨가 XD1) 등의 시클로알킬렌디이소시아네이트; 2,4-트릴렌디이소시아네이트, 2,6-트릴렌디이소시아네이트 및 그의 혼합물 (TD1s), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 (MD1), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트 (ND1), 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌디이소시아네이트 (TOD1), 조제 (粗製) TD1s, 폴리메틸렌폴리페닐디이소시아네이트, 조제 MD1, 페닐렌디이소시아네이트 등의 아릴렌디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트 (XD1) 등의 아릴알킬렌디이소시아네이트등 및 이들의 병용을 들 수 있다.

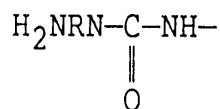
이들 디이소시아네이트중, 이들 디이소시아네이트로부터 얻어지는 세미카르바지드 유도체를 경화제로서, 폴리카르보닐화합물과 함께 함유하는 피복용 조성물로부터 얻어지는 피막의 내열황변성, 내후성 등의 향상점으로부터 알킬렌디이소시아네이트, 시클로알킬렌디이소시아네이트가 바람직하다.

상기의 바와 같이, 이들의 디이소시아네이트류의 적어도 1 종의 3 량체~20 량체 올리고머인 폴리이소시아네이트를 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시켜 본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체를 얻는다. 이 경우, 화학식 1 에서의 R^1 은 말단이소시아네이트기를 갖지 않는상기 폴리이소시아네이트잔기이다.

또한, 본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체는, 상기의 폴리이소시아네이트 이외에도, 1,8-디이소시아나트-4-이소시아나트메틸옥탄 등의 탄소수 1~8 의 이소시아나트알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트를, 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시켜 얻을 수도 있다. 이 경우, 화학식 1 에서의 R^1 은, 상기의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래하는, 말단이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트잔기이다.

본 발명에서는, 폴리카르보닐화합물과의 상용성의 관점으로부터, 디이소시아네이트를 올리고머화하여 얻어지는, 1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트를 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서, 상기의 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체와의 반응에 의해 얻어지는 세미카르바지드 유도체는, 다관능이 되기 때문에, 이 세미카르바지드 유도체를 경화제로 이용한 피복용 조성물은, 높은 가교능력을 갖고, 강인한 피막을 부여할 수 있다. 폴리이소시아네이트 1 분자중의 NCO 기의 수

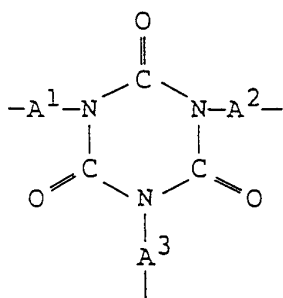


가 20을 넘으면, 생성하는 세미카르바지드가 [여기에서는, 편의상, 식 (식중, R 은, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타낸다) 로 나타나는 기를 「세미카르바지드기」 라 함] 의 수가 과다로 되어 세미카르바지드 유도체의 점도가 높아지므로 취급이 곤란해진다. 따라서, 본 발명에서 이용하는 폴리이소시아네이트의 1 분자중의 NCO 기의 수는 3~20 개 이고, 바람직하게는 3~10 개다.

이들의 폴리이소시아네이트중, 바람직한 것으로서는, 예를들면, 디이소시아네이트를 촉매의 존재하에 환상 3 량화 반응을 행하고, 또한, 그 전환율이 약 5~약 80 중량%, 바람직하게는 약 10~약 60 중량% 가 된 때에 반응을 정지한 후, 남은 디이소시아네이트를 제거정제하여 얻어지는, 이소시아누레이드결합을 갖는 폴리이소시아네이트 (이소시아누레이드형 폴리이소시아네이트) 를 들 수 있다. 이들의 이소시아누레이드형 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 일본국특개소 55-38380 호 공보에 기재된 바와 같은, 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 유래하는 폴리이소시아네이트, 일본국특개소 57-78460 호 공보에 기재된 바와 같은 이소포론디이소시아네이트 와 헥사메틸렌디이소시아네이트를 공중합하여 얻어지는 폴리이소시아네이트, 일본국특개소 57-47321 호 공보에 기재된 바와 같은 다관능알코올로 변성된 폴리이소시아네이트, 일본국특개소 64-33115 호 공보에 기재된 바와 같은 저점도 폴리이소시아네이트, 일본국공개특허 평 6-16688 호 공보에 기재된 바와 같은 고분기형 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

본 발명에서는, 이들의 이소시아누레이드형 폴리이소시아네이트와, 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체로서는, 화학식 1 의 화합물에서 R¹ 로 나타내어지는 폴리이소시아네이트의 잔기가 상기한 적어도 1 종의 디이소시아네이트의 3 량체~20 량체 올리고머의 골격중에서, 적어도 하기 화학식 2b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 함유하는 구조를 갖는 것이 바람직하다 (히드라진 또는 그의 유도체와 세미카르바지드 유도체의 각각의 말단봉쇄체에 대해서는 다음에 설명한다):

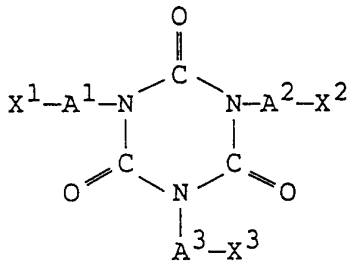
화학식 2b



[식중, A¹, A², A³ 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기로 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아릴알킬렌기를 나타낸다].

예를들면, 상기 화학식 2b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 갖는 디이소시아네이트의 이소시아누레이드 결합에 의한 3 량체와, 히드라진 또는 그 유도체, 또는 그 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그 말단봉쇄체는 하기 화학식 2a 로 나타내어진다:

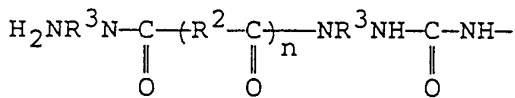
화학식 2a



[식중, A¹, A², A³ 은 화학식 2b 에서 정의한 바와 같고; 그리고

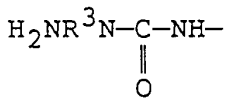
X¹, X², X³ 은 각각 독립적으로 화학식 3 또는 화학식 4 로 나타내어지는 기를 나타낸다],

화학식 3



[식중, R² 는, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고; 각 R³ 은, 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고; n 은 0 또는 1 이다),

화학식 4



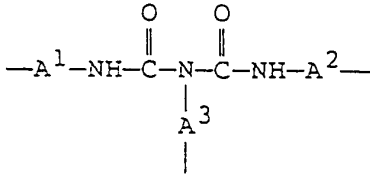
(식중, R³ 은 상기 정의한 바와 같다).

상기 화학식 2a 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는, 화학식 3 또는 4 에서의 말단기 H₂NR³N - 에서 유래하는 식 R⁹R⁸C = NR³N - 로 나타나는 적어도 하나의 봉쇄말단기를 갖고 있다 (식중, R⁸, R⁹ 는 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R⁸ 과 R⁹ 는 경우에 따라서는 공동하여 환상구조를 형성하고 있어도 좋다).

또, 폴리이소시아네이트의 다른 바람직한 예로서는, 물, t-부탄올, 요소 등의 모든 뷰렛화제와 디이소시아네이트를 뷰렛화제/디이소시아네이트의 몰비를 약 1/2~약 1/100, 바람직하게는 약 1/3~약 1/50 으로 반응시킨후, 남은 디이소시아네이트를 제거정제하여 얻어지는 뷰렛결합을 갖는 폴리이소시아네이트 (뷰렛형 폴리이소시아네이트) 를 들 수 있다. 이들의 뷰렛형 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 일본국특개소 53-106797 호 공보, 일본국특개소 55-11452 호 공보 등에 기재된 바와 같은, 핵사메틸렌디이소시아네이트에서 유래하는 폴리이소시아네이트, 일본국특개소 59-95259 호 공보에 기재된 바와 같은 이소포론디이소시아네이트 와 핵사메틸렌디이소시아네이트를 공중합하여 얻어지는 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

본 발명에서는, 이들의 뷰렛형 폴리이소시아네이트와, 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체로서는, 화학식 1 의 혼합물에서 R¹ 으로 나타내어지는 폴리이소시아네이트의 잔기가 상기한 적어도 1 종의 디이소시아네이트의 3 량체~20 량체 올리고머의 골격중에서, 적어도 하기 화학식 5b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 함유하는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

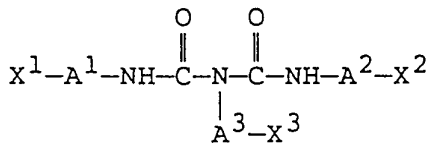
화학식 5b



[식중, A^1 , A^2 , A^3 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌기를 나타낸다].

예를들면, 상기 화학식 5b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 갖는 디이소시아네이트의 뷰렛 결합에 의한 3 량체와, 히드라진 또는 그 유도체, 또는 그 말단봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그 말단봉쇄체는 하기 화학식 5a 로 나타내어진다:

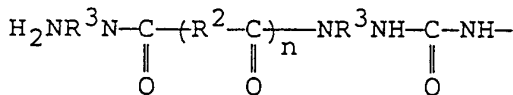
화학식 5a



[식중, A^1 , A^2 , A^3 은, 화학식 5b 에서 정의한 바와 같고; 그리고

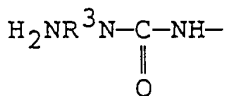
X^1 , X^2 , X^3 은, 각각 독립적으로, 화학식 3 또는 화학식 4 로 나타나는 기를 나타낸다),

[화학식 3]



[식중, R^2 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고; 각 R^3 은, 각기 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고; n 은 0 또는 1 이다),

[화학식 4]



(식중, R^3 은 상기 정의한 바와 같다),

상기 화학식 5a 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는, 화학식 3 또는 4 내 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}^3\text{---}$ 에서 유래되는 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고 있고, 상기 봉쇄말단기는 식 $\text{R}^8\text{R}^9\text{C} = \text{NR}^3\text{N}^3\text{---}$ 로 나타내어진다 (식중, R^8 , R^9 는 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서는 공동하여 환상구조를 형성하고 있어도 좋다).

상기의 이소시아누레이트형 폴리이소시아네이트 및 뷰렛형 폴리이소시아네이트를 이용하여 얻어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체는, 폴리카르보닐화합물과의 상용성이 양호하다. 따라서, 폴리카르보닐화합물 및 경화제로서 이 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하여 이루어지는 피복용 조성물을 기재표면에 도포한 때에는, 경도, 내수성, 내약품성, 내후성, 내열성 및 외관 등에 뛰어난 피막을 얻을 수 있다.

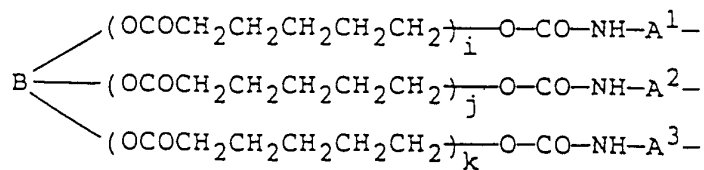
또 본 발명에 이용하는 폴리이소시아네이트의 또 다른 바람직한 예로서는, 일본국특개소 61-28518 호 공

보나 일본국특개평 4-50277 호 공보 등에 기재되어 있는 바와 같은, 폴리카프로락톤폴리올과 디이소시아네이트를 NCO/-OH 의 몰비를 약 3~약 50, 바람직하게는 약 5~약 40 으로 반응시킨후, 남은 디이소시아네이트를 제거정제하여 얻어지는, 우레탄결합을 갖는 폴리이소시아네이트 (우레탄형 폴리이소시아네이트) 를 들 수 있다.

상기의 우레탄형 폴리이소시아네이트를 이용하여 얻어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄제는, 폴리카르보닐화합물과의 상용성이 양호하다. 따라서, 폴리카르보닐화합물 및 경화제로서 이 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 함유하여 이루어지는 피복용 조성물을 기재표면에 도포한 때는, 유연성에 뛰어난 피막을 얻을 수 있다. 이 경우, 특히 세미카르바지드 유도체의 중량평균분자량이 2,000 미만 및 이 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체의 중량평균분자량이 3,000 미만의 경우에는, 경도, 유연성, 내수성, 내열성 등에 뛰어난 피막을 얻을 수 있다.

본 발명에서는 이들의 우레탄형 폴리이소시아네이트와, 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체로서는, 화학식 1 의 혼합물에서 R¹ 으로 나타내어지는 폴리이소시아네이트의 잔기가 상기한 적어도 1 종의 디이소시아네이트의 3 량체~20 량체 올리고머의 골격중에서, 적어도 하기 화학식 6b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 함유하는 구조를 갖는 것이 바람직하다:

화학식 6b



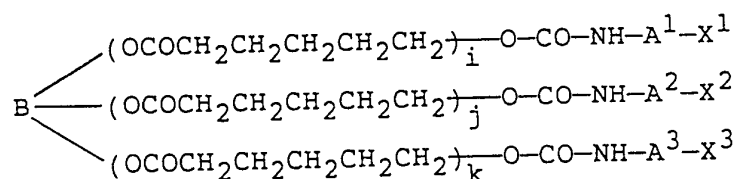
[식중, A¹, A², A³ 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아릴렌기를 나타내고;

B 는 탄소수 1~20 의 지방족트리올, 탄소수 5~20 의 지방족트리올 또는 탄소수 6~20 의 방향족트리올에서 유래하는 수산기를 갖지 않는트리올잔기를 나타내고; 그리고

i, j 및 k 는 각각 0~50 의 정수이고, 단 i, j 및 k 는 (i + j + k) ≥ 1 의 관계를 만족한다].

예를들면, 상기 화학식 6b 로 나타내어지는 3 량체 골격을 갖는 디이소시아네이트의 우레탄결합에 의한 3 량체와, 히드라진 또는 그 유도체, 또는 그 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 세미카르바지드 유도체 또는 그 말단봉쇄체는 하기 화학식 6a 으로 나타내어진다:

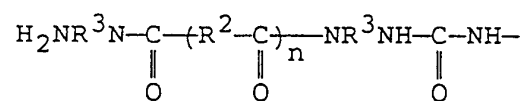
화학식 6a



[식중, A¹, A², A³, B 및 i, j, k 는, 화학식 6b 에서 정의한 바와 같고; 그리고

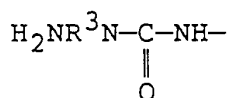
X¹, X², X³ 은, 각각 독립하여, 화학식 3 또는 화학식 4 로 나타나는 기를 나타낸다],

[화학식 3]



[식중, R² 는, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고; 각 R³ 은, 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고; n 은 0 또는 1 이다),

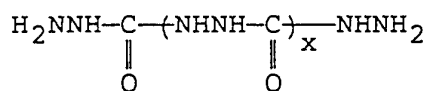
[화학식 4]



(식중, R^3 은 상기 정의한 바와 같다),

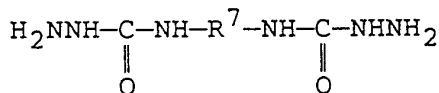
상기 화학식 6 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는, 화학식 3 또는 4 에서의 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ 에서 유래하는 식 $\text{R}^9\text{R}^8\text{C} = \text{NR}^3\text{N}-$ 로 나타나는 적어도 하나의 봉쇄말단기를 갖고 있다 (식중, R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서는 공동하여 환상구조를 형성하고 있어도 좋다).

본 발명에 이용하는 히드라진 또는 그의 유도체로서는, 예를들면 히드라진 및 그의 수화물; 모노메틸히드라진, 모노에틸히드라진, 모노부틸히드라진 등의 모노알킬치환 히드라진화합물; 에틸렌-1,2-디히드라진, 프로필렌-1,3-디히드라진, 부틸렌-1,4-디히드라진 등의 디히드라진화합물; 옥살산디히드라지드, 말론산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 글루타르산디히드라지드, 아디핀산디히드라지드, 세바신산디히드라지드, 말레인산디히드라지드, 프말산디히드라지드, 이타콘산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드, 프탈산디히드라지드 등의 디카르복실산디히드라지드; 트리메리트산트리히드라지드 등의 트리카르복실산트리히드라지드; 하기 화학식 8 로 나타내어지는 탄산디히드라지드:

화학식 8

(식중, x 는 0 또는 1 의 정수를 나타낸다);

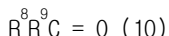
하기 화학식 9 로 나타내어지는 비스세미카르바지드류:

화학식 9

(식중, R^7 은, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타낸다)

및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

본 발명에서는 세미카르바지드 유도체가, 히드라진 또는 그의 유도체의 사슬 (鎖) 연장에 의해 고분자화하는 것을 방지하는 목적으로부터, 히드라진 또는 그의 유도체를, 하기 화학식 10 으로 나타나는 모노케논 (예를들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논등) 또는 모노알데히드 (예를들면 아세트알데히드) 등과 반응시킴으로써, 히드라진 또는 그의 유도체의 분자의 일부의 하나의 말단기를 봉쇄하고, 히드라진 또는 그의 유도체로서 이용할 수도 있다:

화학식 10

(식중, R^8 , R^9 는 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서는 공동하여 환상구조를 형성하여도 좋다).

상기의 히드라진 또는 그의 유도체의 말단봉쇄체를 사용한 경우는, 적어도 하나의 말단세미카르바지드기가 봉쇄되어 세미카르바지드로 되어 있는, 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체, 또는 세미카르바지드 유도체와 그의 말단봉쇄체의 혼합물이 얻어진다.

즉, 본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는 화학식 1 에서의 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ 의 적어도 하나가 식 $\text{R}^9\text{R}^8\text{C} = \text{NR}^3\text{N}-$ (R^3 , R^8 및 R^9 는 위에 정의한대로임) 로 나타나는 적어도 하나의 봉쇄말단

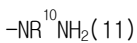
기를 갖고 있다.

본 발명에서는 폴리카르보닐화합물 및 그 경화제로서의 세미카르바지드 유도체를 함유하는 피복용 조성물을 기재표면에 도포했을 때, 세미카르바지드 유도체의 세미카르바지드기와 폴리카르보닐화합물의 카르보닐기의 사이의 가교가 진행되는 것이 필요하다. 따라서, 가교도가 높은 도막을 형성하기 위해서는, 세미카르바지드 유도체의 말단부의 가수분해에 의한, 봉쇄제로서 이용한 모노알데히드 또는 모노케톤에서 유래하는 말단봉쇄기 ($R^9R^8C=$)의 모노알데히드 또는 모노케톤으로서의 이탈이 필요하다.

상기의 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체 및 그 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체와의 혼합물로부터의, 말단부의 가수분해에 의한 말단봉쇄기 ($R^9R^8C=$)의 모노케톤 또는 모노알데히드로서의 이탈은 폴리카르보닐화합물과 혼합하기 전에, 가수분해 및 유거에 의해 행하여도 좋고, 또는 그들을 그대로 경화제로서 이용한 피복용 조성물을 조제하여, 도포후의 경화과정에서 자연스럽게 이탈시켜도 좋다. 따라서, 상기 봉쇄제로서는 30~200 °C의 비점을 갖는 모노케톤이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체는 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단봉쇄체와 말단비봉쇄체의 혼합물을 폴리이소시아네이트의 NCO기와, 히드라진 또는 그의 유도체중의 하기 화학식 11으로 나타나는 말단기 및 이것에서 유래하는 봉쇄말단기의 합계와의 몰비가 1:1.5~1:100, 바람직하게는 2:5~2:50이 되는 양비에서 0 °C~100 °C, 바람직하게는 10 °C~60 °C의 온도에서 반응시킴으로써 제조한다. 반응은 히드라진 또는 그의 유도체의 말단기가 봉쇄되어 있지 않은 경우는 순간에 완료하지만, 봉쇄되어 있는 히드라진 또는 그의 유도체를 이용하는 경우는 30분~10시간에 걸쳐 반응시킨다.

화학식 11



(식중, R^{10} 은 수소원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다).

반응완료후는, 남은 히드라진 또는 그의 유도체 또는 이들의 말단봉쇄체는 적당히 증류, 추출등으로 제거할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체의 제조를 위한 반응은, 용매의 비존재 하 또는 존재하의 어느 조건에서도 행할 수 있다. 용매로서는, NCO기에 불활성이거나, 또는 반응성분보다도 활성이 낮은 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 디옥산, 테트라하드로프란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐계 용매, 디메틸설폭시드 등의 설폭시드계 용매; 아세톤산에틸, 세로솔부아세테이트 등의 에스테르계 용매; t-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알콜류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; n-헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매등이나 그의 병용을 들 수 있다.

이들의 용매는, 폴리이소시아네이트/용매의 중량비가 0.1/99.9~99/1, 바람직하게는 0.1/99.9~50/50의 범위에서 이용할 수 있다.

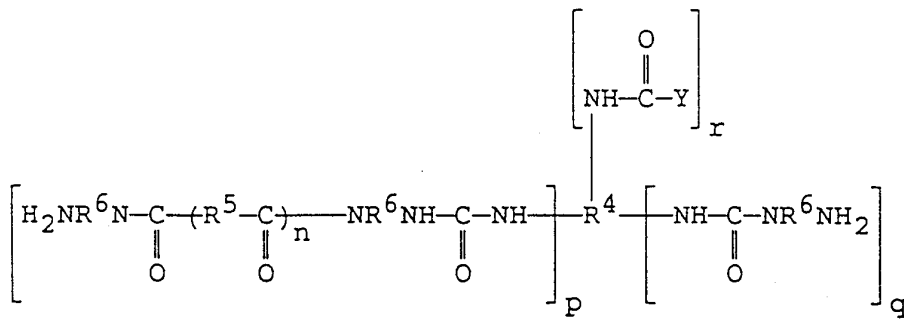
본 발명에 의해 얻어지는 세미카르바지드 유도체는, 중량평균분자량이 2,000미만인 것이 바람직하고, 또 이 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는, 중량평균분자량이 3,000미만인 것이 바람직하다. 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체가 상기의 범위보다 큰 분자량을 가지면, 이 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로부터 선택되는 적어도 하나와 폴리카르보닐화합물을 함유하는 피복용 조성물의 피막형성시에서의 가교도가 낮아져, 강인하고 또한 내수성에 뛰어난 피막을 얻을 수 없게 된다.

추출하는 바와 같이, 폴리카르보닐화합물은 수성매체중에 용해 및/또는 분산되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 이 폴리카르보닐화합물과 혼합할 때의 응집을 방지하고, 확산을 양호하게 하는 관점으로부터, 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체는 수성매체중으로의 분산 및 수성매체중으로의 용해로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태에서 이용하는 것이 바람직하다. 수성매체로서는 물, 또는 물과 아세톤 및/또는 에테르 등의 극성용매와의 혼합물을 이용할 수 있다.

세미카르바지드 유도체 및/또는 그의 말단봉쇄체는, 교반하, 수성매체를 첨가하는 방법, 또는 교반하, 수성매체에 이 세미카르바지드 유도체 및/또는 그의 말단봉쇄체를 첨가하는 방법 등에 의해 수성매체에 분산 및/또는 용해시킬 수 있다. 이 때, 세미카르바지드 유도체 및/또는 그의 말단봉쇄체의 수성매체중의 농도는, 0.1~90 중량%의 범위로 할 수 있다.

또, 화학식 1로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및/또는 그의 말단봉쇄체의 수성매체중으로의 분산성, 분산안정성이나 용해성을 보조하는 목적에서, 하기 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 계면활성제로서, 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 혼합하여 사용할 수 있다:

[화학식 7]



[식중, R^4 은, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아릴렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 디이소시아네이트의 3량체~20량체 올리고머로부터 유래하는, 말단이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내고, 또는 R^4 는 상기 디이소시아네이트로부터 유래하는 말단 이소시아네이트기를 갖지 않는 이소시아네이트기를 나타내고, 또는 R^4 는 탄소수 1~8의 이소시아나트알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래하는, 말단 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R^5 는, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10의 아릴렌기를 나타내고;

각 R^6 은, 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타내고;

Y는 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계 친수성기로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 유기기를 나타내고;

n은 0 또는 1이고; 그리고

p 및 q는, 각각 0 또는 양의 정수이고,

r은 양의 정수이고, $0 \leq (p + q)$ 또한 $2 \leq (p + q + r) \leq 20$ 이다],

상기 화학식 7로 나타내어지는 화합물의 말단봉쇄체는, 화학식 7에서의 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^6\text{N}-$ 의 적어도 하나가 식 $\text{R}^8\text{C}=\text{NR}^6\text{N}-$ 로 나타나는 봉쇄말단을 갖고 있고 (식중, R^8, R^9 는 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 5~20의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서는 공동하여 환상구조를 형성하고 있어도 좋다).

즉, 화학식 1로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α)와, 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (β)를 함유하는 모든 세미카르바지드 조성물을, 폴리카르보닐용 경화제로서 유리하게 이용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 조성물은, 상기한 바와 같이 폴리카르보닐화합물과 혼합하기 쉽도록, 수성매체중으로의 분산 및 수성매체중으로의 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체에는, 경우에 따라서는, 상기의 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체 이외의 다른 계면활성제를 더하여도 좋다. 이와 같은 계면활성제의 예로서는, 지방산비누, 알킬술폰산, 알킬숙신산, 폴리옥시에틸렌알킬황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴황산염 등의 음이온성 계면활성제나 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌술폰 지방산에스테르, 옥시에틸렌옥시프로필렌블록코폴리머, 에틸렌옥사이드와 인산류와의 공지의 반응 생성물 등의 노이온성 계면활성제, 4급암모늄염 등을 함유하는 양이온성 계면활성제, (부분감화) 폴리비닐알코올 등의 고분자 분산안정제등이나 그들의 혼합물을 들 수 있다.

그러나, 계면활성제로서는, 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 말단봉쇄체가 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체와의 친수성이 높으므로 특히 바람직하다. 그리고, 특히, 화학식 1로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α)와, 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (β)를 함유하는 세미카르바지드 조성물로서, 성분 (α)의 성분 (β)에 대한 중량비가 10/90~99/1의 범위내의 조성물을 폴리카르보닐화합물용의 경화제로 이용하면, 특히 안정하고 경화 성능에 뛰어난 피복용 조성물을 얻을 수 있다.

본 발명의 화학식 7로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체는, 세미카르바지드기를 갖지 않는 친수성기 함유화합물과 세미카르바지드기 및 친수성기 함유화합물로 분류할 수 있다.

세미카르바지드를 갖지 않는 친수성기 함유화합물 또는 그의 말단봉쇄체는 1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는, 디이소시아네이트의 3 량체~20 량체 올리고머인 폴리이소시아네이트, 1 분자중에 NCO 기를 3 개 갖는, 탄소수 1~8 의 이소시아나트알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트 (트리이소시아네이트), 또는 상기 폴리이소시아네이트의 올리고머화에 이용하는 것과 동일한 디이소시아네이트 그 자체를 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계 친수성기로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기 (이하, 자주 단순히 「친수성기」 라 함) 를 갖는 활성 수소 함유화합물을 반응시켜 제조한다 [상기의 디이소시아네이트를 활성수소 함유화합물과 반응시킨 경우는, 얻어지는 세미카르바지드를 갖지 않는 친수성기 함유화합물의 R⁴ 는 2개로 된다]. 본 발명에서는 세미카르바지드를 갖지 않는 친수성기 함유화합물 또는 그의 말단봉쇄체를 이용할 수 있다. 그러나, 내수성이 높은 피막을 얻는 관점으로부터, 세미카르바지드를 갖지 않는 친수성기 함유화합물, 또는 그의 말단봉쇄체와 또한 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 반응시켜 얻어지는, 세미카르바지드 및 친수성기 함유화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

이들 디이소시아네이트로서는, 상기의 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체의 제조에 이용하는 것과 동일한 디이소시아네이트를 이용할 수 있다. 즉, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 디이소시아네이트를 이용할 수 있다.

본 발명의 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α) 와, 화학식 7 로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (β) 를 함유하여 이루어지는 세미카르바지드 조성물을 얻는 구체적 방법으로서, 예를 들면, 아래에 서술하는 2 가지의 방법을 들 수 있다. 그러나, 이들의 방법에는 한정되지 않는다.

방법 [I]: 성분 (α) 와 성분 (β) 의 혼합물을 단일의 반응계로 얻는 방법, 및

방법 [II]: 성분 (β) 만을 먼저 얻고, 별도 조제한 성분 (α) 과 혼합하는 방법.

상기의 각 방법은 조합하여 실시하여도 좋다.

먼저, 아래에 방법 [I] 에 대하여 구체적으로 설명한다.

방법 [I] 에서는, 상기의 폴리이소시아네이트 또는 이소시아나트알킬기로 치환되어 있는 디이소시아네이트 (트리이소시아네이트) 와, 상기의 친수성기 함유화합물을 갖는 활성수소 함유화합물을 NCO 기와 친수성기의 몰비가 1.1/1~500/1, 바람직하게는 2/1~100/1 이 되는 량으로, 실질적으로 무수의 조건하에서 약 0 °C ~ 약 130 °C, 바람직하게는 약 20 °C ~ 약 100 °C 의 온도에서 약 30분~약 10 시간에 걸쳐 반응시켜 (반응 1) 얻어지는 반응생성물과, 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단비봉쇄체와 말단봉쇄체의 혼합물을 상기의 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체를 제조할 때의 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체의 반응과 실질적으로 동일한 조건에서 반응 (반응 2) 시킴으로써, 상기 성분 (α) 과 성분 (β) 을 함유하는 세미카르바지드 조성물을 단일의 반응계로 얻을 수 있다.

이들의 반응은 용매의 비존재하 또는 존재하에서 행할 수 있다.

용매로서는, NCO 기에 불활성이거나 또는 반응성분보다도 활성이 낮은 것을 사용할 수 있다. 상기 용매의 구체예로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 디옥산, 테트라히드로프란, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; N-메틸-2-피롤리돈 등의 락탐계 용매; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드계 용매; 아세트산에틸, 세로솔부아세테이트 등의 에스테르계 용매; t-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 톨루엔크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; n-헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매등이나 그의 병용을 들 수 있다.

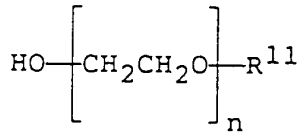
이들의 용매는, (반응 1 에서의) 폴리이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트/용매의 중량비 및 (반응 2 에서의) 폴리이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트와 활성수소 함유화합물과의 반응생성물/용매의 중량비가 0.1/99.9~99/1, 바람직하게는 0.1/99.9~50/50 의 범위가 되도록 하여 이용할 수 있다.

또 상기반응은, 적당히 촉매를 사용하여 행할 수 있다.

촉매의 구체예로서는, 디부틸주석디라우레이트, 옥틸산제1주석, 옥틸산아연 등의 금속과 유기 및 무기산의 염 및 유기금속 유도체; 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 등의 유기3급아민; 디아자비스클로로운데센계 촉매 등을 들 수 있다.

방법 [I] 에 이용하는 친수성기, 즉, 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 비이온계로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 갖는 활성수소 함유화합물중, 비이온계 친수성기를 갖는 화합물의 예로서는, 하기 화학식 12 으로 나타나는 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌옥시프로필렌 (랜덤 및/또는 블록) 글리콜, 폴리옥시에틸렌옥시테트라메틸렌 (랜덤 및/또는 블록) 글리콜 등의 폴리에테르폴리올 등을 들 수 있다:

화학식 12



(식중, R¹¹ 은 탄소수 1~25 의 알킬기를 나타내고, n 은 5~80 의 정수를 나타낸다).

이들중, 폴리에테르 또는 폴리올은 폴리이소시아네이트와 함께 사슬연장반응을 일으켜 고분자량화를 초래하는 경향이 있으므로, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르를 이용하는 것이 바람직하다.

이온계 친수성기를 갖는 활성수소 함유화합물로서는, 음이온기를 갖는 활성수소 함유화합물인 카르복실산 또는 술폰산, 또는 그들의 아민화합물과의 염 또는 그들의 알칼리금속염등을 바람직한 예로서 들 수 있고, 또, 양이온기를 갖는 활성수소 함유화합물인 오늄염등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

음이온기를 갖는 활성수소 함유화합물로서는, 예를들면, 음이온기로 전환시키는 것이 가능한 산기를 갖는 활성수소 함유화합물을 상기의 세미카르바지드 조성물의 합성시나, 또는 세미카르바지드 조성물을 수성매체중으로 분산 및/또는 용해시킬 때에 염기로 중화함으로써, 그 산기를 음이온기로 전환시켜 조제한 것을 들 수 있다. 중화는 세미카르바지드 조성물을 수성매체중으로 분산 및/또는 용해시킬 때에 행하는 것이 바람직하다.

음이온기로 전환시키는 것이 가능한 산기를 갖는 활성수소 함유화합물로서는, 예를들면 유산, 글리콜산, 4-히드록시락산, p-페놀카르복실산 등의 모노히드록시카르복실산; 글리신, 알라닌, 아스파라긴산, β-알라닌 등의 아미노산; p-페놀술폰산 등의 모노히드록시술폰산; 타우린 등의 아미노술폰산등이나, 이들의 병용 및 α, α'-디메틸올프로피온산, α, α'-디메틸올아세트산 등의 α, α'-디메틸올알칸산 등을 들 수 있다. 이들 중, α, α'-디메틸올알칸산은 폴리이소시아네이트와 함께 사슬연장반응을 일으켜 고분자량화를 초래할 경향이 있으므로, 상기의 모노히드록시카르복실산, 아미노산, 모노히드록시술폰산, 아미노술폰산 또는 그들의 병용이 바람직하다.

상기의 음이온기로 전환시키는 것이 가능한 산기를 갖는 활성수소 함유화합물의 산기를 중화하는데 사용 가능한 염기로서는, 예를들면 트리에틸아민, 암모니아, 디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 메틸디에탄올아민, 디부틸아민 등의 아민화합물; KOH, NaOH, LiOH 등의 알칼리금속의 수산화물; 및 이들의 병용을 들 수 있다.

양이온기를 갖는 활성수소 함유화합물로서는, 예를들면, 양이온기로 전환시키는 것이 가능한 염기를 갖는 활성수소 함유화합물을 상기의 세미카르바지드 조성물의 합성시나, 또는 세미카르바지드 조성물을 수성매체중으로 분산 및/또는 용해시킬 때에 산기로 중화함으로써, 그 염기를 양이온염으로 전환시켜 조제한 것을 들 수 있다. 또 3급아미노기를 갖는 활성수소 함유화합물의 경우는, 상기의 세미카르바지드 조성물의 합성시나, 또는 세미카르바지드 조성물을 수성매체에 분산 및/또는 용해시킬 때에, 3급아미노기를 알킬화제로 4급화함으로써 양이온기로 전환시켜, 양이온기를 갖는 활성수소 함유화합물을 얻을 수 있다. 중화는, 세미카르바지드 조성물을 수성매체중으로 분산 및/또는 용해시킬 때에 행하는 것이 바람직하다.

양이온기로 전환시키는 것이 가능한 염기를 갖는 활성수소 함유화합물로서는, 예를들면 N-메틸디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민 등의 N-알킬디아민올아민이나 그들의 탄소수 2~4 의 알킬렌옥시드 (에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드등) 부가물, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민 등의 N,N-디알킬모노알칸올아민등 및 이들의 병용을 들 수 있다. 이들 중, 특히 N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민 등의 N,N-디알킬모노알칸올아민이 바람직하다.

이들의 활성수소 함유화합물의 염기를 중화하는데 사용가능한 산으로서는, 예를들면 아세트산, 유산, 염산, 인산, 황산 및 이들의 병용을 들 수 있다. 또, 알킬화제로서는 예를들면 디메틸황산, 디에틸황산, 메틸클로라이드, 메틸아이오다이드, 벤질클로라이드 등을 들 수 있다.

다음에 방법 [II] 에 대하여 구체적으로 설명한다.

상기의 바와 같이, 방법 [II] 에서는, 화학식 7 로 나타내어지는 친수성기 함유화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (β) 만을 먼저 얻은후, 별도 조제한 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도제 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α) 와 혼합한다.

먼저, 성분 (β) 을 얻기위한 구체적 방법으로서, 예를들면,

1 분자중에 NCO 기를 2 개 갖는 디이소시아네이트와, 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기 (친수성기) 를 갖는 활성수소 함유화합물을 NCO 기의 친수성기에 대한 몰비가 1/1~10/1 이 되는 양비로 반응시킨후, 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시키는 방법 및,

1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트 또는 1 분자중에 NCO 기를 3 개 갖는 트리아이소시아네이트와, 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계로 전환시킬 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기 (친수성기) 를 갖는 활성수소 함유화합물을 NCO 기의 친수성기에 대한 몰비가 0.1/1~1.1/1 이 되는 양비로 반응시킨 후, 히드라진 또는 그의 유도체와 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

방법 [II] 에서, 1 분자중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트 및 1 분자중에 NCO 기를 3 개 갖는 트리이소시아네이트로서는, 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체의 제조에 이용하는 것과 동일한 폴리이소시아네이트 및 트리이소시아네이트를 이용할 수 있고, 또, 1 분자 중에 NCO 기를 2 개 갖는 디이소시아네이트로서는, 폴리이소시아네이트의 합성에 이용하는 디이소시아네이트를 이용할 수 있다.

상기의 2 가지의 방법에서 얻어지는 다른 2 종의 성분 (β) 은 각각 단독으로 성분 (α) 과 혼합하여도 좋고, 또 그 양쪽을 성분 (α) 과 혼합하여도 좋다.

방법 [II] 에 사용되는 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계에 전환시킬 수 있는 기에 의하여 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기 (친수성기) 를 갖는 활성수소 함유화합물로서는 상기 [I] 의 방법에 사용되는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

방법 [II] 에서는 먼저 1 분자 중에 NCO 기를 2 개 갖는 디이소시아네이트, 1 분자 중에 NCO 기를 3~20 개 갖는 폴리이소시아네이트 또는 1 분자 중에 NCO 기를 3 개 갖는 트리이소시아네이트와 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계로 전환시킬 수 있는 기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 기 (친수성기) 를 갖는 활성수소 함유화합물과의 반응을 방법 [I] 과 동일한 반응 조건하에서 행한다.

상기 반응은 용매의 비존재하 또는 존재하에서 원하는대로 촉매를 사용해서 행할 수 있다. 용매 및 촉매로서는 방법 [I] 에 이용하는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

이어서, 얻어지는 반응 생성물과 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단봉쇄체와 말단비봉쇄체의 혼합물을, 이 반응생성물 중의 NCO 기의 히드라진 또는 그의 유도체 중의 말단기 및 이것에서 유래하는 말단봉쇄기에 대한 몰비가 1:1.5~1:100, 바람직하게는 2:5~2:50 이 되는 양비로 상기 화학식 1 에 나타나는 세미카르바지드 유도체 또는 그의 말단봉쇄체를 제조할 때의 폴리이소시아네이트와 히드라진 또는 그의 유도체, 또는 그의 말단봉쇄체와 말단비봉쇄체의 혼합물과의 반응에 사용되는 조건과 실질적으로 동일한 조건하에서 반응시킴으로써 성분 (β) 을 얻는다.

이렇게 얻어진 성분 (β) 과, 별도 조제한 성분 (α) 을, (α)/(β) 의 중량비가 10/90~99/1 이 되도록 혼합함으로써 본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 조성물을 얻을 수 있다.

상기의 방법 [I] 또는 방법 [II] 에 의해 얻어지는 본 발명의 세미카르바지드 조성물은, 교반하, 수성매체를 첨가하는 방법, 또는 교반하, 수성매체에 이 세미카르바지드 조성물을 첨가하는 방법 등에 의해 수성매체에 분산 및/또는 용해시킬 수 있다. 이 때, 세미카르바지드 조성물의 수성매체중의 농도는, 0.1~90 중량%의 범위로 할 수 있다. 또, 원한다면 세미카르바지드 조성물의 분산성이나 분산안정성을 보조하는 목적으로 상기의 계면활성제를 이용하여도 좋다.

본 발명에서 사용되는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α) 및 세미카르바지드 조성물 (δ) 은, 폴리카르보닐화합물 (γ) 과의 상용성에 뛰어나 있기 때문에, 폴리카르보닐 화합물 (γ) 및, 그 경화제로서 이 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α) 또는 소위 세미카르바지드 조성물 (δ) 을 함유하여 이루어지는 피복용 조성물은 저온경화성이나 저장안정성에 뛰어날 뿐만아니라, 종래에서는 이를 수 없었던 경도, 내수성, 내오염성 등의 여러 가지 특성에 뛰어난 피막을 형성할 수 있다.

본 발명에서는 상기의 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 (α) 또는 상기의 세미카르바지드 조성물 (δ) 과, 카르보닐기함유 폴리우레탄, 아세트아세틸화 폴리비닐알코올, 아세트아세틸화 히드록시알킬셀룰로스 및 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1~30 중량% 와, (b) 이 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량% 와의 카르보닐기함유 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 폴리카르보닐화합물 (γ) 를 혼합함으로써, 저온경화성이나 저장안정성에 뛰어날뿐만아니라, 경도, 내수성, 내오염성 등의 여러 가지 특성에 뛰어난 피막을 형성할 수 있는 피복용 조성물을 얻을 수 있다.

본 발명의 피복용 조성물에서는, 성분 (α) 또는 성분 (δ) 과 성분 (γ) 과의 중량비가 0.1/99.9~90/10 인 것이 바람직하고, 0.5/99.5~30/70 인 것이 더 바람직하다.

폴리카르보닐화합물 (γ) 에 관해서는, 예를들면, 일본국특개평 2-238015 호 공보에 기재되어 있는 히드록시아세톤 등의 카르보닐기를 갖는 것 및/또는 폴리알코올로 제조할 수 있는 카르보닐기함유 폴리우레탄을 이용할 수 있다. 아세트아세틸화폴리비닐알코올 및 아세트아세틸화히드록시알킬셀룰로스의 제조에 관해서는, 예를들면, 문헌 [신실험화학강좌 제 14권, 1977년, 일본국 마루젠 (丸善)주식회사출판] 을 참조할 수 있다. 또, 아세트아세틸화폴리비닐알코올의 구체예로서는, Gohsefimer-2 [일본국 일본화학 (合學) 화학공업주식회사] 를 들 수 있다.

본 발명의 피복용 조성물에서는, 성분 (γ) 가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1~30 중량% 와, (b) 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량% 와의 카르보닐기함유 공중합체인 것이 바람직하다.

카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 (a) 의 예로서는, 다이아세톤아크릴아미드, 다이아세톤메타크릴아미드, 아크롤레인, 비닐메틸케톤, 아세트아세톡시에틸메타크릴레이트, 아세트아세톡시에틸아크릴레이트, 포르밀스티롤등, 및 그의 병용을 들 수 있다.

본 발명에서, 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 (b) 로서는, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 카르복실산기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체, 아크릴아미드계 단량체, 메타크릴아미드계 단량체, 시안화 비닐 등을 들 수 있다.

상기의 (메타) 아크릴산에스테르의 예로서는, 알킬부의 탄소수가 1~18 의 (메타) 아크릴산알킬에스테르, 알킬부의 탄소수가 1~18 의 (메타) 아크릴산히드록시알킬에스테르, 에틸렌옥사이드기의 수가 1~100 개의 (폴리) 옥시에틸렌노 (메타) 아크릴레이트, 프로필렌옥사이드기의 수가 1~100 개의 (폴리) 옥시프

로필렌모노 (메타) 아크릴레이트, 에틸렌옥사이드기의 수가 1~100 개의 (폴리) 옥시에틸렌디 (메타) 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

(메타) 아크릴산알킬에스테르의 구체예로서는, (메타) 아크릴산메틸, (메타) 아크릴산에틸, (메타) 아크릴산 n-부틸, (메타) 아크릴산 2-에틸헥실, (메타) 아크릴산메틸시클로헥실, (메타) 아크릴산도데실 등을 들 수 있다.

(메타) 아크릴산히드록시알킬에스테르의 구체예로서는, (메타) 아크릴산 2-히드록시에틸, (메타) 아크릴산 2-히드록시프로필, (메타) 아크릴산 2-히드록시시클로헥실, (메타) 아크릴산히드록시도데실 등을 들 수 있다.

(폴리) 옥시에틸렌모노 (메타) 아크릴레이트의 구체예로서는, (메타) 아크릴산에틸렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산에틸렌글리콜, (메타) 아크릴산디에틸렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산디에틸렌글리콜, (메타) 아크릴산테트라에틸렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

(폴리) 옥시프로필렌모노 (메타) 아크릴레이트의 구체예로서는, (메타) 아크릴산프로필렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산프로필렌글리콜, (메타) 아크릴산디프로필렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산디프로필렌글리콜, (메타) 아크릴산테트라프로필렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산테트라프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.

(폴리) 옥시에틸렌디 (메타) 아크릴레이트의 구체예로서는, 디 (메타) 아크릴산에틸렌글리콜, 디 (메타) 아크릴산디에틸렌글리콜, 메톡시 (메타) 아크릴산디에틸렌글리콜, 디 (메타) 아크릴산테트라에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체의 구체예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 프말산, 말레인산 및 그 반 (半) 에스테르, 크로톤산 등이 있고, (메타) 아크릴아미드계 단량체의 구체예로서는, 예를들면 (메타) 아크릴아미드, N-메틸 (메타) 아크릴아미드, N-부톡시메틸 (메타) 아크릴아미드 등이 있고, 또, 시안화비닐의 구체예로서는, 예를들면 (메타) 아크릴로니트릴 등이 있다.

단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 (b) 의 다른 구체예로서는, 예를들면 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 등의 올레핀; 부타디엔 등의 디엔; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로올레핀; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, n-락산비닐, 벤조산비닐, p-t-부틸벤조산비닐, 피바린산비닐, 2-에틸헥산산비닐, 바사틱산비닐, 라우린산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르; 아세트산이소프로페닐, 프로피온산이소프로페닐 등의 카르복실산이소프로페닐에스테르; 에틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 비닐에테르; 스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐화합물; 아세트산아릴, 벤조산아릴 등의 아릴에스테르; 아릴에틸에테르, 아릴글리시딜에테르, 아릴페닐에테르 등의 아릴에테르; γ -(메타) 아크릴옥시프로필트리메톡시실란; 4-(메타) 아크릴로일옥시-2,2,6,6,-테트라메틸피페리진; 4-(메타) 아크릴로일옥시-1,2,2,6,6,-펜타메틸피페리진; 파-플루오르메틸 (메타) 아크릴레이트; 파-플루오르프로필 (메타) 아크릴레이트; 파-플루오르프로필메틸 (메타) 아크릴레이트; 비닐피롤리돈; 트리메틸올프로판트리 (메타) 아크릴레이트; (메타) 아크릴산글리시딜; (메타) 아크릴산 2,3-시클로헥센옥사이드; (메타) 아크릴산아릴등이나 그들의 병용을 들 수 있다.

본 발명의 피복용 조성물은, 수성매체중으로의 분산 및 수성매체중으로의 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것이 바람직하다.

본 발명의 피복용 조성물이, 성분 (α) 과 성분 (γ) 의 수성매체중으로의 분산 및 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태로 제공되는 경우에는, 이 피복용 조성물은 각각 수성매체중으로의 분산 및 수성매체중으로의 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 성분 (α) 과 성분 (γ) 을 혼합함으로써 얻어진 것이고, 또한, 성분 (α) 과 성분 (γ) 의 합계가 이 피복용 조성물의 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~70 중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 혼합하는 성분 (α) 의 분산액 및/또는 용액에서는 성분 (α) 이 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~90 중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또, 혼합하는 성분 (γ) 의 분산액 및 /또는 용액에서는, 성분 (γ) 이 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~70 중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

이와 마찬가지로, 본 발명의 피복용 조성물이 성분 (δ) 과 성분 (γ) 의 수성매체중으로의 분산 및/또는 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태로 제공되는 경우에는, 이 피복용 조성물은, 각각 수성매체중으로의 분산 및 수성매체중으로의 용해로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 성분 (δ) 과 성분 (γ) 을 혼합함으로써 얻어진 것이고, 또한 성분 (δ) 과 성분 (γ) 의 합계가, 이 피복용 조성물의 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~70 중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 혼합하는 성분 (δ) 의 분산액 및/또는 용액에서는, 성분 (δ) 의 양이 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~70 중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또, 혼합하는 성분 (γ) 의 분산액 및/또는 용액에서는, 성분 (γ) 이 분산액 및/또는 용액의 총량에 대하여 0.1~70 중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

상기의 성분 (α) 과 성분 (γ) 의 분산액 및/또는 용액 및 상기의 성분 (δ) 과 성분 (γ) 의 분산액 및 /또는 용액의 어느것에서도 성분 (γ) 이, (a) 카르보닐기함유에틸렌성불포화단량체 0.1~30 중량% 와, (b) 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성불포화단량체 70 ~99.9 중량% 와의 카르보닐기함유 공중합체인 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기의 분산액 및/또는 용액중의 성분 (γ) 으로서의 카르보닐기함유 공중합체는, (a) 카르보닐기함유 에틸렌성불포화단량체와, (b) 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체와의 현탁중합, 유화중합 및 용액중합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방법에 의해 얻어진 것이 바람직하고, 그중에서도 유화중합에 의해 얻어지는 라텍스인 것이 특히 바람직하다.

또한 본 발명에서는, (a) 카르보닐기함유 에틸렌성불포화단량체와, (b) 이 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성불포화단량체와의 공중합을 술폰산기를 갖는 에틸렌성불포화단량체 및 술폰네이트기를 갖는 에틸렌성불포화단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 (c) 유화제의 존재하에서 행하는 것

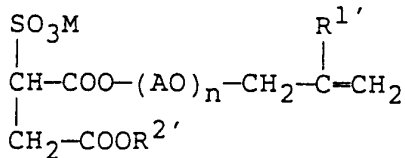
이 특히 바람직하다.

본 발명에서, 술폰산기를 갖는 에틸렌성불포화단량체 및 술포네이트기를 갖는 에틸렌성불포화단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유화제 (c) 는, 라디칼중합성의 이중결합을 갖고, 또한 술폰산기 또는 그의 암모늄염이나 알칼리금속염인 기 (암모늄술포네이트기, 또는 알칼리금속술포네이트기) 를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

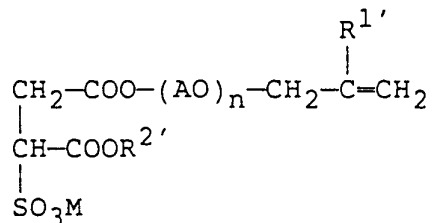
이들 중, 라디칼중합성의 이중결합을 갖고, 또한 술폰산기의 암모늄염, 나트륨염 또는 칼륨염인 기에 의해 치환된 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 2~4 의 알킬에테르기, 탄소수 2~4 의 폴리알킬에테르기, 탄소수 6 또는 10 의 아릴기 및 숙신산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 갖는 화합물이나, 술폰산기의 암모늄염, 나트륨염 또는 칼륨염인 기가 결합하여 있는 비닐기를 갖는 비닐술포네이트 화합물인 것이 더 바람직하다.

술폰산기의 암모늄염, 나트륨염 또는 칼륨염인 기에 의해 치환된 숙신산기를 갖는 화합물의 구체예로서, 아릴술포숙신산염, 예를들면, 화학식 16, 17, 18, 19 로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다:

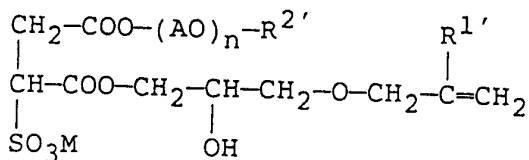
화학식 16



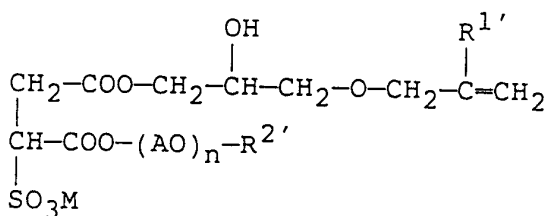
화학식 17



화학식 18



화학식 19



[식중, R^{1'} 는 수소 또는 메틸기이고, R^{2'} 는 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 1~20 의 알케닐기, 탄소수 5~12 의 시클로알킬기, 탄소수 5~10 의 아릴기, 탄소수 6~19 의 아랄킬기 등의 탄화수소기, 또는 그 일부가 수산기, 카르복실산기등으로 치환된 것, 또는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기 (알킬부분의 탄소수가 0~20 및 알킬렌부분의 탄소수가 2~4), 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르기 (알킬부분의 탄소수가 0~20, 및 알킬렌부분의 탄소수가 2~4) 등의 알킬렌옥사이드 화합물을 함유하는 유기기이고,

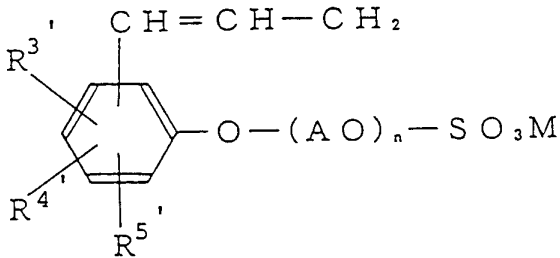
A 는 탄소수 2~4 개의 알킬렌기 또는 치환된 알킬렌기이고, n 은 0~200 의 정수이고, M 은 암모늄, 나

트롬 또는 칼륨이다].

상기 화합물 (16) 및 (17) 을 함유하는 것으로서, 예를들면, 일본국 산요가세이 (三洋化成) 제 엘레미놀 (상표) JS-2 가 있고, 상기 화합물 (18) 및 (19) 를 함유하는 것으로서, 예를들면, 일본국가오우 (花王) 제 라테올 (상표) S-120, S-180A 및 S-180 이 있다.

또 술포산기의 암모늄염, 나트륨염 또는 칼륨염인 기에 의해 치환된 탄소수 2~4 의 알킬에테르기 또는 탄소수 2~4 의 폴리알킬에테르기를 갖는 화합물의 예로서, 하기 화학식 20 및 21 로 나타나는 화합물을 들 수 있다:

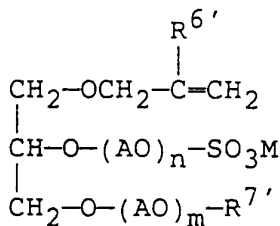
화학식 20



(식중, R^3 , R^4 의 각각은, 각각 독립적으로 탄소수 6~18 의 알킬기, 알케닐기 또는 아릴킬기이고,

R^5 는 수소 또는 프로페닐기이고, A 는 탄소수 2~4 의 알킬렌기이고, n 은 1~200 의 정수이고, M 은 암모늄, 나트륨 또는 칼륨이다),

화학식 21



(식중, R^6 은 수소 또는 메틸기이고, R^7 는 탄소수 8~24 의 알킬기 또는 아실기이고,

A 는 탄소수 2~4 의 알킬렌기이고, n 은 0~20 의 정수이고, m 은 0~50 의 정수이고, M 은 암모늄, 나트륨 또는 칼륨이다).

상기 화학식 20 으로 나타내어지는 알킬페놀에테르 유도체로서, 예를들면 일본국 다이이찌 (第一) 공업제약주식회사제 아크아론 (상표) HS-10 이 있고, 상기 화학식 21 로 나타내어지는 화합물로서, 예를들면 일본국 아사히덴가 (旭電化) 공업주식회사제 아데카리아솜 (상표) SE-1025N 이 있다.

그외, 술포네이트기에 의해 치환된 아릴기를 갖는 화합물의 구체예로서, p-스틸렌술포산의 암모늄염, 나트륨염 및 칼륨염을 들 수 있다. 술포네이트기에 의해 치환된 알킬기를 갖는 화합물의 구체예로서 메틸프로판술포산 (메타) 아크릴아미드의 암모늄염, 나트륨염 및 칼륨염을 들 수 있다. 또 상기 이외의 술포네이트기를 갖는 화합물의 구체예로서 술포산기의 암모늄염, 나트륨염 또는 칼륨염인 기가 결합하여 있는 비닐기를 갖는 비닐술포네이트 화합물을 들 수 있다.

이들의 유화제 (c) 로서의 에틸렌성 불포화단량체는 에멀전중에,

[i] 단량체 (a) 와 단량체 (b) 의 공중합체로 이루어지는 에멀전입자에 라디칼중합한 공중합물로서 존재하고 있거나,

[ii] 미반응물로서 에멀전입자로 흡착, 또는 에멀전 수상 (水相) 중에 존재하고 있거나, 또는

[iii] 에멀전중에 부생한 수용성 또는 친수성단량체와의 공중합물, 또는 이 에틸렌성 불포화단량체의 공중합물로서 에멀전입자로 흡착, 또는 에멀전 수상중에 존재하고 있다.

특히 [i] 의 상태에서 존재하는 비율을 높임으로써, 단량체 (a) 와 단량체 (b) 와의 공중합체로 이루어지는 에멀전을 이용하여 얻은 피복용 조성물로부터 만족할 수 있는 내수성을 갖는 피막을 얻을 수 있다.

또 유화제 (c) 로서의 에틸렌성 불포화단량체는, 에멀전으로부터 얻어지는 필름의 열분해 가스 크로마토그래피 질량분석 (Py-GC-MS), 또는 열분해질량분석 (Py-MS) 에 의해, 동정 (同定) 할 수 있다. 다른 방법으로서, 에멀전의 수상성분을 분리한 후, 고속원자총격질량분석 (FAB 마스스펙트럼) 에 의해 동정하는 것도 가능하다.

본 발명에서는, 술폰산기 또는 술폰네이트기를 갖는 에틸렌성불포화단량체 및 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유화제 (c) 이외에, 유화제로서 사용가능한 통상의 계면활성제를 병용할 수도 있다. 예를들면, 지방산비누, 알킬술폰산염, 알킬술폰속신산염, 폴리옥시에틸렌알킬황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴황산염 등의 음이온형 계면활성제나 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산에스테르, 옥시에틸렌옥시프로필렌블록코폴리머 등의 비반응성노이온형 계면활성제 및 일본국 아사히덴카공업주식회사제 아데카리아스프 NE-20, NE-30, NE-40 등의 α -[1-[(아릴옥시) 메틸]-2-(노닐페녹시) 에틸]- ω -히드록시폴리옥시에틸렌 및 일본국 다이이찌 (第一) 제약공업주식회사제 아크아론 RN-10, RN-20, RN-30, RN-50 등의 폴리옥시에틸렌알킬프로페닐페닐에테르 등의 반응성 노이온형 계면활성제로 불리는 에틸렌성 불포화단량체와 공중합가능한 노이온형 계면활성제 등을 병용할 수 있다.

상기의 계면활성제의 사용량은, 단량체 (a) 및 단량체 (b)로 이루어지는 에멀전에 대한 중량%로서, 음이온형 계면활성제에 대해서는 0.5 % 이하, 바람직하게는 0.25 % 이하, 더 바람직하게는 0.1 % 이하이고, 비반응성 비이온형 계면활성제 및 반응성 비이온형 계면활성제에 대해서는, 2.0 % 이하, 바람직하게는 1.0 % 이하, 더 바람직하게는 0.5 % 이하이다. 이 범위를 초과하여 사용하면, 에멀전을 이용하여 얻은 피복용 조성물로부터 만족할 수 있는 내수성을 갖는 피막을 얻을 수 없게 된다.

또, 본 발명의 성분 (α) 또는 성분 (δ) 과, 성분 (γ) 로 이루어지는 피복용 조성물에서, 유화제 (c) 를 함유하는 계면활성제의 합계는, 0.1~20 중량% 인 것이 바람직하다.

본 발명에서 이용되는 폴리카르보닐화합물 (γ) 을 얻을 때는, 라디칼중합촉매로서 열 또는 환원성물질 등에 의해 분해하여 라디칼을 발생하고, 에틸렌성불포화단량체 (α) 및 (b) 의 부가중합을 일으키는 화합물을 들 수 있다. 이들의 화합물로서는, 수용성 또는 유용성의 과황산염, 과산화물, 아조비스화합물 등을 유리하게 사용할 수 있다. 그 예로서는, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과황산수소, t-부틸하이드로파옥사이드, t-부틸파옥시벤조에이트, 2, 2-아조비스이소부틸로니트릴, 2,2-아조비스 (2-디아미노프로판) 하이드로클로라이드, 2,2-아조비스 (2,4-디메틸발레로니트릴) 등을 들 수 있다. 라디칼중합촉매의 양으로서의 에틸렌성불포화단량체 (a) 와 (b) 에 대하여 통상 0.1~1 중량% 배합된다.

통상은 상압하, 65~90 °C 의 중합온도에서 행하는 것이 바람직하지만, 단량체의 중합온도에서의 단량체의 휘발을 방지하는 등의 목적에서, 밀폐계에 있어서 고압하에서도 실시할 수 있다. 중합시간으로서는 도입시간과, 도입후의 숙성 (cooking) 시간이 있다. 도입시간은 각종원료를 반응계로 동시에 도입하는 경우는 통상 몇분이고, 각종원료를 반응계로 순서대로 도입하는 경우는 중합에 의한 발열이 제어가능한 범위에서 반응계에 순서대로 도입되기 때문에, 최종적으로 얻어지는 에멀전중의 중합농도에 의해서도 다르지만, 통상 10 분 이상이다. 도입후의 숙성 (cooking) 시간으로서는 적어도 10 분 이상인 것이 바람직하다. 이 중합시간이하에서는, 각 원료가 그대로 잔류하여버릴 우려가 있다. 또한, 중합속도의 촉진 및 70 °C 이하에서의 저온의 중합이 요구될 때에는, 예를들면 중아황산나트륨, 염화제1철, 아스코르빈산염, 론가릿트 등의 환원제를 라디칼 중합촉매와 조합하여 이용하면 유리하다. 또한 분자량을 조절하기위해 도데실멜갈탄 등의 연쇄이동제를 임의로 첨가하는 것도 가능하다.

본 발명에서, 피복용 조성물중의 폴리카르보닐화합물 (γ) 을 장기적으로 안정하게 유지하기위해 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 디메틸아미노에탄올 등의 아민류, 염산, 황산, 아세트산, 유산 등의 산류를 이용하여, 이 피복용 조성물의 pH 4~10 의 범위로 조정하는 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 피복용 조성물에서는, 원하면 폴리카르보닐 화합물의 90 중량% 이하를 폴리에폭시화합물로 치환하여 이용할 수 있다. 폴리에폭시화합물의 병용에 의해, 얻어지는 피막의 내수성은 더욱 향상된다.

폴리에폭시화합물로서는, 예를들면 글리시딜 (메타) 아크릴레이트 등의 에폭시기함유 에틸렌성불포화단량체를 다른 불포화단량체와 과중합법, 현탁중합법, 유화중합법, 용액중합법 등에 의해 공중합시켜 얻어지는 에폭시기를 함유하는 공중합체나, 비스페놀 A 형 에폭시수지, 비스페놀 F 형 에폭시수지, 고리식 지방족계 에폭시수지, 글리시딜 에스테르계 에폭시수지, 글리시딜아민계 에폭시수지, 히단트인형 에폭시수지, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 물에 분산시킨 것 및 이들의 병용을 들 수 있다.

본 발명의 피복용 조성물에는 원하면, 종래 수계 도료 등에 첨가배합되는 첨가제, 예를들면 안료, 충전제, 분산제, 광안정제, 습윤제, 증점제, 레올로지컨트롤제, 소포제, 가소제, 성막조제, 방청제, 염료, 방부제 등을 목적에 따라 단독 또는 조합하여 종래 이용되는 양을 배합하여도 좋다.

본 발명의 피복용 조성물은 상기의 바와 같이 저온경화성 및 저장안정성에 뛰어날뿐만아니라, 경도, 강인성, 내수성, 내오염성 등의 여러 가지의 특성에 뛰어나므로, 염료, 건재의 언더코팅재 또는 마무리코팅재, 접착제, 감압성접착제, 종이가공제 및 편직포의 마무리제로서 유용하다.

발명을 실시하기위한 최량의 형태

아래에, 참고예, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세히 설명하는데, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

또한, 참고예, 실시예 및 비교예중의 부는 중량부를 의미한다.

또, 참고예, 실시예 및 비교예에서 각종의 측정은 아래에 나타나는 방법에 따라 행하였다.

1. 분자량분포의 측정:

겔퍼미에이션크로마토그래피를 이용하여 폴리스틸렌 표준검량선으로 구하였다.

(사용기기) · 장치: 일본국 도소주식회사제

HLC - 8020 LC - 3A

· 칼럼: 일본국 도소주식회사제

TSKgel G - 5000 HXL

TSK gel G - 4000 HXL

TSKgel G - 2000 HXL

· 데이터처리: 일본국도소주식회사제

SC8010

· 캐리어: 테트라히드로프란

2. 적외선흡수스펙트럼은 일본국 일본분광주식회사제 FT/IR-5300 으로 측정하였다.

3. 피복용 조성물의 경화성능의 측정:

실시에 1~3 및 비교예 1~4 에서 얻어진 피막의 외관을 눈으로 보아 아래의 판정기준에 따라 평가하였다.

○: 투명하고 평활한 피막

△: 투명하지만 피막표면에 거침이 보인다.

×: 불투명하고 피막표면에 거침이 보인다.

또한, 실시에 9~11 및 비교예 1~4 에서 얻어진 피막을 유리표면으로부터 박리하여 얻은 필름을 이용하여 아래의 측정을 행하였다.

(1) 필름강도를 텐실론 인장시험기 [주식회사오리엔텍제 RTA-100] 로 측정용 샘플길이: 300 mm, 인장강도: 50 mm/분의 조건에서 측정하였다.

(2) 필름의 내용제성을 필름을 200 메시의 금강제의 봉투에 넣은 후, 테트라히드로프란중에 실온에서 24 시간 침지후, 필름중량의 유지율을, (테트라히드로프란의 침지후의 필름중량) ÷ (테트라히드로프란 침지전의 필름중량) × 100 으로 구하여 평가하였다.

(3) 필름의 내수성을 필름을 물속에 실온에서 6 일간 침지후, 필름의 상태를 눈으로 관찰하고, 또 필름의 흡수율 (%) 을, [(물침지후의 필름중량) - (물침지전의 필름중량)] ÷ (물침지전의 필름중량) × 100 으로 구하여 평가하였다.

(4) 필름의 강도유지율 (%) 을 필름을 물속에 실온에서 24 시간 침지후, 파단강도 및 신장율 100 % 일때의 강도를 측정하고, 침지전의 파단강도 및 신장율 100 % 일 때의 강도에 대한 각각의 유지율을, (물침지후의 강도) ÷ (물침지전의 강도) × 100 으로 구하여 평가하였다.

참고예 1

폴리카르보닐화합물 (γ) 의 수성에멀전의 조제

[에멀전 (1)]

환류냉각기, 적하조, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에, 이온교환수 220 부, 디옥틸술포속신산나트륨 (페렉스 (상표) OPT, 일본국 가오우 (花王)주식회사제) 의 40 % 수용액 2.3 부를 투입하고, 반응용기중의 온도를 80 °C 로 올린후, 다음에 메타크릴산 9 부, 스티렌 4.5 부, 아크릴산부틸 234 부, 다이아세톤아크릴아미드 13.5 부, 메타크릴산메틸 189 부, 이온교환수 230 부, 페렉스 OPT 를 9 부, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 [에말겔 (상표) 950, 일본국 가오우주식회사제] 의 25 % 수용액 10 부, 과황산암모늄 1 부의 혼합액을 반응용기중으로 적하조로부터 3 시간에 걸쳐 유입시켰다. 유입중은 반응용기중의 온도를 80 °C 로 유지하였다. 유입종료후, 반응용기중의 온도를 80 °C 의 상태로 2 시간 유지하였다. 그후 실온까지 냉각하고, 25 % 암모니아수용액을 첨가하여 pH 를 8 로 조정후 100 메시의 금망으로 여과하고, 고형분 46.8 %, 평균입경 1050 Å 의 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (1) 을 얻었다.

[에멀전 (2)]

환류냉각기, 적하조, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에, 이온교환수 218 부, 아데카리아소프 (상표) SE-1025N [일본국 아사히덴카 공업주식회사제] 의 25 % 수용액 3.7 부를 투입하고, 반응용기중의 온도를 80 °C 로 올린후, 다음에 메타크릴산 9 부, 스티렌 4.5 부, 아크릴산부틸 234 부, 다이아세톤아크릴아미드 13.5 부, 메타크릴산메틸 189 부, 이온교환수 225 부, 아데카리아소프 SE-1025N 을 14.4 부, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 [에말겔 (상표) 950, 일본국 가오우 (花王)주식회사제] 의 25 % 수용액 8 부, 과황산암모늄 1 부의 혼합액을 반응용기중으로 적하조로부터 3 시간에 걸쳐 유입시켰다. 유입중은 반응용기중의 온도를 80 °C 로 유지하였다. 유입종료후, 반응용기중의 온도를 80 °C 의 상태로 2 시간 유지하였다. 그후 실온까지 냉각하고, 25 % 암모니아수용액을 첨가하여 pH 를 8 로 조정후 100 메시의 금망으로 여과하고, 고형분 46.8 %, 평균입경 1060 Å 의 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (2) 을 얻었다.

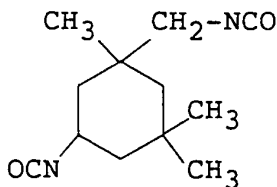
참고예 2

폴리이소시아네이트의 합성

[폴리이소시아네이트 (1)]

하기 화학식 13 로 나타내어지는 이소포론디이소시아네이트 222 부, 헥사메틸렌디이소시아네이트 168 부, 뉴렛화제로서의 물 2.4 부를 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트와 인산트리메틸의 1: 1 (중량비) 의 혼합용매 130 부에 용해하고, 반응온도 160 °C 에서 1.5 시간 반응시켰다.

화학식 13



얻어진 반응액을 박막증류용기 (wiped film evaporator) [타입 2-03 WFE: 일본국 신강 (神鋼) 판택주식회사] 를 이용하여 2 단계의 처리(1회째는 1.0 mmHg/160 °C 의 조건하, 2 회째는 0.1 mmHg/200 °C 의 조건하에서 행하였다) 에 의해 남은 이소포론디이소시아네이트 및 헥사메틸렌디이소시아네이트 및 용매를 유거회수하여 잔사를 얻었다.

얻어진 잔사는 99.2 중량% 의 폴리이소시아네이트 (1) (이소포론디이소시아네이트와 헥사메틸렌디이소시아네이트의 고분자형 폴리이소시아네이트), 0.7 중량% 의 잔존 이소포론디이소시아네이트 및 0.1 중량% 의 잔존 헥사메틸렌디이소시아네이트를 함유하였다. 얻어진 잔사의 NCO 기 함유량은 15.6 중량%, 점도는 20000 (±3000) mPa.sec/40 °C, 수평균분자량은 약 800 (±100), 평균 NCO 기 수는 약 3.7 이었다. 이 잔사에 아세트산에틸을 더하고, 폴리이소시아네이트 (1) 의 79.6 % 용액을 얻었다.

[폴리이소시아네이트 (2)]

헥사메틸렌디이소시아네이트 168 부, 뷰렛화제로서의 물 1.5 부를, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트와 인산트리메틸의 1: 1 (중량비) 의 혼합용매 130 부에 용해하고, 반응온도 160 °C 에서 1 시간 반응시켰다. 얻어진 반응액을 박막증류용기 (wiped film evaporator) [타입 2-03WFE: 일본국 신강 판택주식회사] 를 이용하여, 2 단계의 처리 (1회째는 1.0 mmHg/160 °C 의 조건하, 2회째는 0.1 mmHg/160 °C 조건하에서 행하였다). 에 의해 남은 헥사메틸렌디이소시아네이트 및 용매를 유거회수하여 잔사를 얻었다.

얻어진 잔사는 99.9 중량% 의 폴리이소시아네이트 (2) (헥사메틸렌디이소시아네이트의 뷰렛형 폴리이소시아네이트) 및 0.1 중량% 의 잔존헥사메틸렌디이소시아네이트를 함유하였다. 얻어진 잔사의 점도는 1900 (±200) mPa.sec/25°, 수평균분자량은 약 600 (±100), 평균 NCO 기 수는 약 3.3, 또 NCO 기 함유량은 23.3 중량% 이었다.

[폴리이소시아네이트 (3)]

헥사메틸렌디이소시아네이트 1000부에 이소시아누레이드화 촉매로서의 테트라메틸암모늄아세테이트 0.01 부를 더하고, 60 °C 에서 4 시간 반응을 행하였다. 인산 0.2 부를 첨가하고, 반응을 정지한 후, 또한 90 °C 에서 1 시간 가열하고, 상온에 냉각하면 촉매실활물이 고체로서 석출되었다. 이 석출물을 여과에 의해 제거한 후, 얻어진 반응액을 박막증류용기 (wiped film evaporator) [타입 2-03WFE: 일본국 신강 판택주식회사] 를 이용하여, 1회째는 1.0 mmHg/160 °C 의 조건하, 2회째는 0.1 mmHg/160 °C 조건하에서 2 단계의 처리에 의해 남은 헥사메틸렌디이소시아네이트 및 용매를 유거회수하여 잔사를 얻었다.

얻어진 잔사는 99.9 중량% 의 폴리이소시아네이트 (3) (헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이드형 폴리이소시아네이트) 및 0.1 중량% 의 잔존헥사메틸렌디이소시아네이트를 함유하였다. 얻어진 잔사의 점도는 1400 (±200) mPa.sec/25°, 수평균분자량은 약 580 (±80), 평균 NCO 기 수는 약 3.2, 또 NCO 기 함유량은 23.4 중량% 이었다.

참고예 3

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 아세톤 23 부, 참고예 2 에서 얻은 폴리이소시아네이트 (1) 의 79.6 % 아세트산에틸용액 (NCO 기 함량 15.6 중량%) 23 부, 「유니옥스 (상표) M1000」 [일본국 일본유시 (油脂) 제, 수산기가 56.9 의 폴리옥시에틸렌메틸에테르] 10 부, 촉매로서 디부틸주석디라우레이트 0.001 부를 넣어 60 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 다음에 환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 넣은 아세톤 421 부에 히드라진 1 수화물 74 부를 교반하면서 30 분 걸러 실온에서 첨가한 후 다시 1 시간 교반했다. 이 반응액에 먼저 얻어진 반응물을 40 °C 에서 교반하면서 1 시간에 걸쳐 첨가하고 그 후 다시 40 °C 에서 4 시간 교반하였다. 그 후, 반응계를 40 °C 에서 교반하면서 1183 부의 물을 30 분 걸러 첨가하고, 또한 30 분 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액중의 아세톤, 아세트산에틸, 히드라진, 아세톤과 히드라진의 반응물, 물 등을 가열감압하에 유거함으로써 고형분 25 % 의 세미카르바지드 조성물의 수분산체를 얻었다.

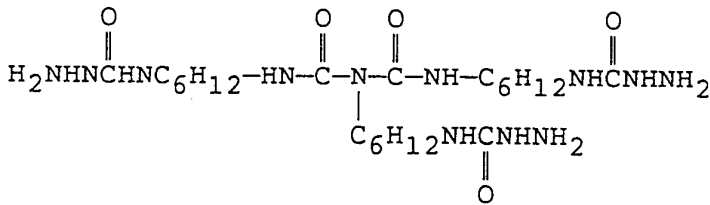
이 것의 적외선 흡수스펙트럼을 도 1 에 나타내어진다.

얻어진 세미카르바지드 조성물의 수분산체 50 부 (고형분 10부) 에 시클로헥산은 100 부를 첨가하고 150 rpm 에서 5 시간 진동한 후, 10000 rpm 에서 10 분간 원심분리를 행하였다. 하층의 수상에는 친수기로서 폴리옥시에틸렌메틸에테르기가 도입된 폴리이소시아네이트 (1) 유래의 친수성기함유화합물 및 그의 말단 봉쇄체가 6.7 부 존재하고, 상층의 시클로헥산상에는 폴리이소시아네이트 (1) 유래의 세미카르바지드 유도체가 3.3 부 존재하였다.

참고예 4

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 테트라하이드로프란 22 부, 참고예 2 에서 얻어진 폴리이소시아네이트 (1) 의 79.6 % 아세트산에틸용액 (NCO 기 함량 15.6 중량%) 23 부, 「유니옥스 (상표)

[화학식 14]

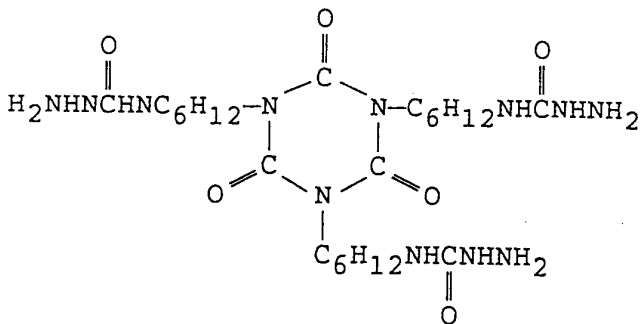


이것의 적외선 흡수스펙트럼을 도 6 에 나타낸다.

참고예 8

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 넣은 메틸에틸케톤 3600 부에 히드라진 1 수화물 400 부를 교반하면서 약 30 분 걸려 실온에서 첨가한 후 40 °C 에서 1 시간 교반하였다. 이것에 참고예 2 에서 얻어진 폴리이소시아네이트 (3) (NCO 기 함량 23.1 wt%) 73 부를 메틸에틸케톤 73 부에 용해한 용액을 40 °C 에서 약 30 분 걸려 첨가하고, 다시 40 °C 에서 3 시간 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액중의 메틸에틸케톤, 히드라진, 메틸에틸케톤과 히드라진의 반응물, 물 등을 가열감압하에 유거함으로써 84 부의 이소시아누레이트 구조를 갖는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체를 얻었다. 겔퍼미에이션크로마토그래피에 의한 해석결과, 얻어진 세미카르바지드 유도체중에는 하기 화학식 15 의 화합물 및 그의 말단봉쇄체가 58 면적 % 존재하였다.

화학식 15



이 것의 적외선 흡수스펙트럼을 도 7 에 나타낸다.

얻어진 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체 50 부를 톨루엔 40 부에 용해한 후, 「GAFAC-RE610」 (일본국 도오호우 (東邦) 화학공업주식회사제, 특수인산에스테르형 비이온성 음이온활성제) 10 부를 첨가하였다. 이 혼합물을 호모디나이저로 5000 rpm 으로 강교반하고, 거기에 이온교환수 100 부를 20 분 걸려 첨가함으로써 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체의 수분산체를 얻었다.

참고예 9

아디핀산디히드라지드 120 부를 이온교환수 1180 부에 용해한 후, 메틸에틸케톤 37 부를 교반하면서 약 10 분 걸려 실온에서 첨가하였다. 이것에 참고예 2 에서 얻어진 폴리이소시아네이트 (3) 13 부를 톨루엔 13 부에 용해하고 실시예 6 에 이용한 것과 동일한 음이온활성제 (GAFAC-RE610) 2.5 부를 첨가한 혼합물을 호모디나이저로 5000 rpm 으로 교반하면서 약 20 분 걸려 첨가함으로써 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체의 수분산체를 얻었다.

이 것의 적외선 흡수스펙트럼을 도 8 에 나타낸다.

참고예 10

트리메틸프로판에 ε- 카프로락톤을 서서히 부가시켜 얻은 수평균분자량 800 의 트리올에 헥사메틸렌이소시아네이트를 NCO 기/OH 기 의 물비가 8 이 되는 양비로 반응시킨후, 남은 헥사메틸렌디이소시아네이트를 증류제거함으로써 헥사메틸렌디이소시아네이트의 트리올변성우레탄형올리고머 (NCO 기 함량 8.0 wt%) 를 얻었다.

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 넣은 메틸에틸케톤 1200 부에 히드라진 1 수화물 133 부를 교반하면서 약 30 분 걸려 실온에서 첨가한 후 40 °C 에서 1 시간 교반하였다. 이것에 상기 헥사메틸렌디이소시아네이트의 트리올변성우레탄형올리고머 140 부를, 톨루엔 15 부와 메틸에틸케톤 124 부의 혼합물에 용해한 용액을 교반하면서, 40 °C 에서 약 1 시간에 걸쳐 첨가하고, 또한 40 °C 에서 3 시간 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액중의 메틸에틸케톤, 히드라진, 톨루엔, 메틸에틸케톤과 히드라진의 반응물, 물 등을 가열감압하에 유거함으로써 147 부의 우레탄 구조를 갖는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체를 얻었다.

이 것의 적외선 흡수스펙트럼을 도 9 에 나타낸다.

실시예 1

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (1) 100 부에 참고예 3 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체 13.2 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여, 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시에 2

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (2) 100 부에 참고예 3 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체 13.2 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여, 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시에 3

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (2) 100 부에 참고예 4 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체 10.5 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여, 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

실시에 4

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (1) 100 부에 참고예 5 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체 18.8 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여, 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막을 유리판으로부터 박리하여 필름을 얻고, 이 필름의 물성을 측정하였다. 필름의 내용제성의 지표인 중량유지율은 92 % 이었다. 또 내수성시험의 결과는 흡수율이 5 %, 도막상태는 무변화로 양호하였다.

실시에 5

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (2) 100 부에 참고예 5 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체 18.8 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여, 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 유리판으로부터 박리하여 필름을 얻고, 이 필름의 물성을 측정하였다. 필름의 내용제성의 지표인 중량유지율은 95 % 이었다. 또 내수성시험의 결과는 흡수율이 4 %, 도막상태는 무변화로 양호하였다.

비교예 1

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체 수성에멀전 (1) 단독으로 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방법으로 성막 건조하여 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 2

참고예 3 에서 얻은 세미카르바지드 조성물의 수분산체를 아디핀산디히드라디드 (일본국 일본 히드라딘공업주식회사제) 의 5 % 수용액 14.5 부로 대체하는 것 이외는 실시예 1 과 실질적으로 동일한 방법으로 배합하고, 성막건조하여 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 3

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 이소포론디아소시아네이트 (IPDI) 를 105.2 부, 폴리테트라메틸렌글리콜 (중량평균분자량 2000) 을 308.7 부, 디메틸올프로피온산 21.2 부, 트리에틸아민 16.0 부, 메틸에틸케톤 452.7 부, 디부틸주석디라우레이트 0.013 부를 넣고, 질소기류하 80 °C 에서 5 시간 우레탄화반응을 행하고, NCO 기 말단 프레폴리머용액을 얻었다. 얻어진 프레폴리머용액 290 부에, 교반하, 40 °C 에서 309 부의 물을 첨가한 후, 이어서 10 % 히드라진수용액 31.6 부를 첨가하고, 다시 40 °C 에서 4 시간 교반하였다. 얻어진 반응액중의 메틸에틸케톤을 가열감압하에 유거한 후, 이온교환수로 농도를 조정하고, 고형분 30 % 의 세미카르바지드기함유 올리고우레탄의 수분산체를 얻었다. 겔퍼미에이션크로마토그래피에 의한 해석의 결과, 중량평균분자량은 29,000 이었다.

이 것의 적외선흡수 스펙트럼을 도 10 에 나타낸다.

또한, 참고예 1 에서 합성한 카르보닐기함유 공중합체수성에멀전 (2) 100 부에 상기 세미카르바지드기 함유올리고우레탄의 수분산체를 100 부 첨가하고, 혼합한 피복용 조성물을 유리판상에서 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여 투명하고 평활한 도막을 얻었다.

이 도막의 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

비교예 4

환류냉각기, 온도계 및 교반장치를 갖는 반응기에 넣은 테트라하이드로프란 360 부에 히드라진 1 수화물 40 부를 교반하면서 30 분 걸러 실온에서 첨가한 후, 이 용액에 헥사메틸렌디이소시아네이트 16 부와 테트라하이드로프란 16 부로 이루어지는 혼합물을 실온에서 1 시간에 걸쳐 첨가하고, 다시 24 시간 교반하였다. 그 후, 반응계를 교반하면서 80 부의 물을 30 분 걸러 첨가하고, 다시 30 분 교반을 계속하였다. 얻어진 반응액중의 테트라하이드로프란, 히드라진, 물 등을 가열감압하에 유거함으로써 고형분 30 %의 세미카르바지드 유도체의 수용액을 얻었다.

참고예 1 에서 합성한 카르보닐기 함유 공중합체수성에열전 (1) 100 부에 이 세미카르바지드 유도체의 30 % 수용액 3.2 부를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반하여 피복용 조성물을 얻었다. 얻어진 피복용 조성물을 유리판상에 실온에서 성막한 후, 다시 실온에서 1 개월간 건조하여 도막을 얻었다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[표 1]

항목	실시예1	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	실시예2	실시예3
필름막두께 (μm)	51	55	52	51	52	51	51
필름외관	○	△	×	○	○	○	○
필름의 파단강도(kgf/cm ²)	169	108	153	120	160	174	177
필름의 신장율100% 일때의 강도(kgf/cm ²)	45	21	59	25	58	55	61
내수성	흡수율(%)	2	34	53	30	35	1
	필름상태	무변화	백화	백화	백화	백화	무변화
	파단강도유지율(%)	80	55	43	45	56	95
	신장율100% 일 때의 강도유지율(%)	90	41	38	40	48	98
내용제성	중량유지율(%)	94	0	96	53	95	96

발명의 효과

본 발명의 피복용 조성물은 저온경화성 및 저장안정성에 뛰어날뿐만아니라, 가교도가 매우 높고, 경도, 강인성, 내수성, 내오염성 등을 함유하는 여러 가지 특성에 뛰어나 있고, 특히 내수성에 관해서는 종래의 유기용제계의 코팅재와 거의 동등한 피막을 비교적 저온(주위온도)으로 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 피복용 조성물은 도료, 건재의 언더코팅재 또는 마무리코팅재, 접착제, 감압성접착제, 종이공예제, 또는 편직포의 마무리제 등에 유리하게 이용할 수 있다.

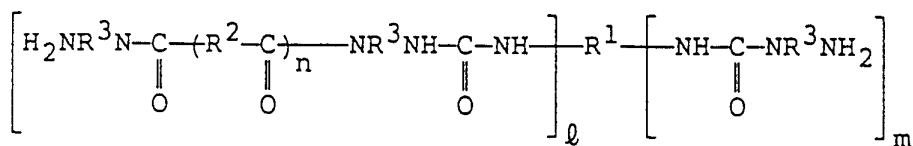
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 (α) 및 (γ) 를 함유하는 코팅용 조성물:

(α) 하기 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상:

[화학식 1]



[식중, R¹ 은 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20 량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에는 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R¹ 은 탄소수 1~8 의 이소시아나토알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에는 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R² 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고;

R³ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고;

n 은 0 또는 1 이고;

l 및 m 각각은 독립적으로 0 또는 양의 정수이고,

단 $3 \leq (l + m) \leq 20$ 이고,

이때, 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는 화학식 1 내 말단기 $H_2NR^3N -$ 로 부터 유래되는 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고 있고, 상기 봉쇄말단기는 식 $R^8R^9C = NR^3N -$ 로 나타내어진다 (식중, R^8, R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라 함께 환상구조를 형성한다)],

(γ) (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1 내지 30 중량% 및 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70 내지 99.9 중량% 의 카르보닐기함유 공중합체, 카르보닐기함유 폴리우레탄, 아세토아세틸화 폴리비닐알코올 및 아세토아세틸화 히드록시알킬셀룰로스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 폴리카르보닐화합물.

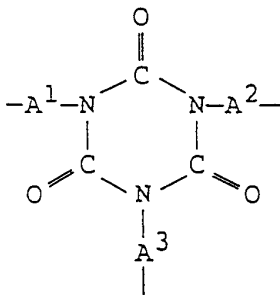
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 세미카르바지드 유도체의 중량평균 분자량은 2,000 미만이고, 말단봉쇄체의 중량평균 분자량은 3,000 미만인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, R^1 로 나타내어지는 폴리이소시아네이트 잔기가 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20 량체 올리고머 골격중에서 3 량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3 량체 골격은 하기 화학식 2b 로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 2b]

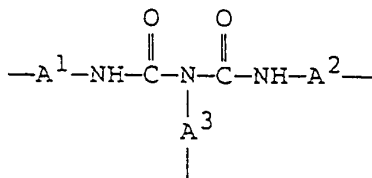


[식중, A^1, A^2, A^3 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌기를 나타낸다].

청구항 4

제 1 항에 있어서, R^1 로 나타내어지는 폴리이소시아네이트 잔기가 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20 량체 올리고머 골격중에서 3 량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3 량체 골격은 하기 화학식 5b 로 나타내어지는 골격인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 5b]

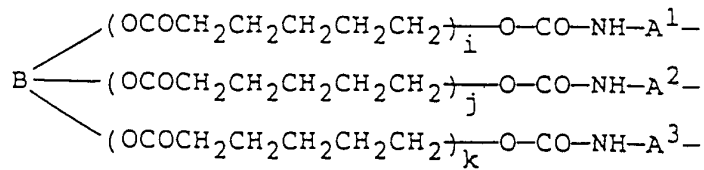


[식중, A^1, A^2, A^3 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌기를 나타낸다].

청구항 5

제 1 항에 있어서, R^1 로 나타내어지는 폴리소시아네이트 잔기가 디소시아네이트 1종 이상의 3량체 ~20량체 올리고머 골격중에서 3량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3량체 골격은 하기 화학식 6b로 나타내어지는 골격인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 6b]



[식중, A^1, A^2, A^3 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아릴알킬렌기를 나타내고;

B는 탄소수 1~20의 지방족트리올, 탄소수 5~20의 지방족트리올 또는 탄소수 6~20의 방향족트리올에서 유래되고 수산기를 갖지 않는 트리올잔기를 나타내고;

i, j 및 k는 각각 독립적으로 0~50의 정수이고, 단 i, j 및 k는 $(i + j + k) \geq 1$ 의 관계를 만족한다].

청구항 6

제 1 항에 있어서, 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 성분 (γ)에 대한 성분 (α)의 중량비가 0.1/99.9 내지 90/10인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 성분 (γ)가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1~30 중량%와 (b) 상기 단량체 (a)와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량%의 카르보닐기함유 공중합체인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태이고, 성분 (α)와 성분 (γ)의 합계가 분산액 및/또는 용액의 중량을 기준으로 0.1~70 중량%의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 성분 (α)와 성분 (γ)를 혼합함으로써 수득되며, 성분 (α)와 성분 (γ) 각각은 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 성분 (γ)가

(a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1~30 중량%와

(b) 상기 단량체 (a)와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량%의 카르보닐기함유 공중합체인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 성분 (γ)인 카르보닐기함유 공중합체가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a)와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체의 현탁중합, 유화중합 및 용액중합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 성분 (γ)인 카르보닐기함유 공중합체가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a)와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체의 유화중합에 의해 수득되는 라텍스 형태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 성분 (γ) 인 카르보닐기함유 공중합체가, 술폰산기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체 및 술포네이트기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유화제 (c)의 존재하에, (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체를 공중합시켜 수득되는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 15

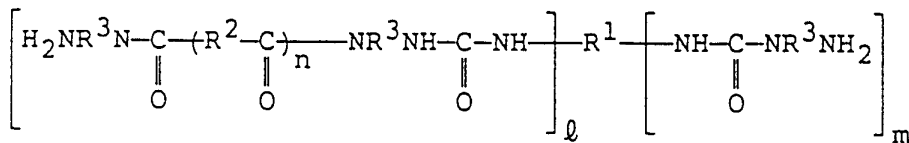
제 1 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 있어서, 도료, 건재의 언더코팅재 또는 마무리코팅재, 접착제, 감압성접착제, 종이가공제, 또는 편직포의 마무리코팅제인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 16

세미카르바지드 조성물 (δ) 와 폴리카르보닐 화합물 (γ) 를 함유하는 피복용 조성물로, 상기 카르바지드 조성물 (δ) 가 하기 (α) 및 (β) 를 함유하며, 성분 (β) 에 대한 성분 (α) 의 중량비가 10/90~99/1 이고, 폴리카르보닐 화합물 (γ) 는 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1 내지 30 중량% 및 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70 내지 99.9 중량% 의 카르보닐기함유 공중합체, 카르보닐기함유 폴리우레탄, 아세토아세틸화 폴리비닐알코올 및 아세토아세틸화 히드록시알킬 셀룰로스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

(α) 하기 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나:

[화학식 1]



[식중, R¹ 은 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아릴렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R¹ 은 탄소수 1~8 의 이소시아나토알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R² 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고;

R³ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고;

n 은 0 또는 1 이고;

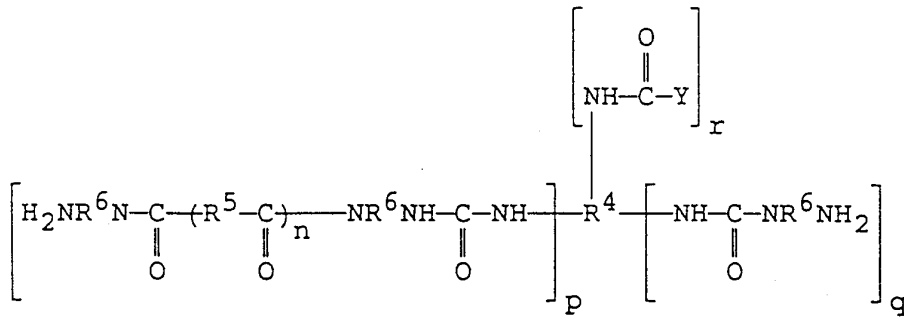
l 및 m 각각은 독립적으로 0 또는 양의 정수이고,

단 3 ≤ (l + m) ≤ 20 이고,

이때, 화학식 1 로 나타내어지는 세미카르바지드 유도체의 말단봉쇄체는 화학식 1 내 말단기 H₂NR³N - 로부터 유래된 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고, 이때 상기 봉쇄말단기는 식 R⁸R⁹C = NR³N - 로 나타내어진다 (식중, R⁸, R⁹ 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R⁸ 과 R⁹ 는 경우에 따라서 함께 환상구조를 형성한다)].

(β) 하기 화학식 7 로 나타내어지는 친수성기 함유 화합물 및 그의 말단봉쇄체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나:

[화학식 7]



[식중, R^4 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기, 탄소수 1~8 의 알콕시기 또는 탄소수 1~6 의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌디이소시아네이트, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20 의 아릴렌디이소시아네이트 및 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20 의 아랄킬렌디이소시아네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20 량체 올리고머로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 폴리이소시아네이트 잔기를 나타내거나, 또는 R^4 는 상기 디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 디이소시아네이트기를 나타내거나, 또는 R^4 는 탄소수 1~8 의 이소시아나트알킬기로 치환되어 있는 탄소수 2~20 의 알킬렌디이소시아네이트로부터 유래되고, 말단에 이소시아네이트기를 갖지 않는 트리이소시아네이트 잔기를 나타내고;

R^5 는 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴렌기를 나타내고;

R^6 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~20 의 알킬기를 나타내고;

Y 는 비이온계 친수성기, 이온계 친수성기 및 이온계 친수성기로 전환될 수 있는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 갖는 유기기를 나타내고;

n 은 0 또는 1 이고;

p 및 q 는, 각각 0 또는 양의 정수이고,

r 은 양의 정수이고, p, q, r 은 $0 \leq (p + q)$ 및 $2 \leq (p + q + r) \leq 20$ 의 관계를 충족시키고,

이때, 화학식 7 로 나타내어지는 화합물의 말단봉쇄체는 화학식 7 내 말단기 $\text{H}_2\text{NR}^6\text{N}-$ 로부터 유래된 하나 이상의 봉쇄말단기를 갖고 있고, 상기 봉쇄말단기는 식 $\text{R}^8\text{R}^9\text{C}=\text{NR}^6\text{N}-$ 로 나타내어진다 (식중, R^8, R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 5~20 의 시클로알킬기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18 의 알킬기 또는 탄소수 1~8 의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~10 의 아릴기를 나타내고, R^8 과 R^9 는 경우에 따라서 함께 환상구조를 형성한다).

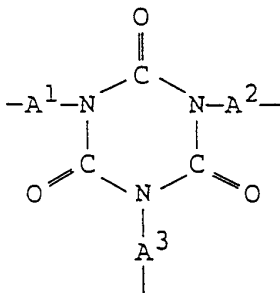
청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 세미카르바지드 유도체의 중량평균 분자량은 2,000 미만이고, 말단봉쇄체의 중량 평균분자량은 3,000 미만인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서, R^1 로 나타내어지는 폴리이소시아네이트 잔기가 디이소시아네이트 1종 이상의 3 량체~20 량체 올리고머 골격중에서 3 량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3 량체 골격은 하기 화학식 2b 로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 2b]



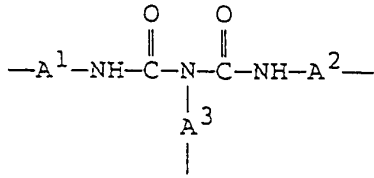
[식중, A^1, A^2, A^3 은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20 의 알킬렌기, 치환되어 있지

않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아랄킬렌기를 나타낸다].

청구항 19

제 16 항에 있어서, R¹로 나타내어지는 폴리이소시아네이트 잔기가 디이소시아네이트 1종 이상의 3량체~20량체 올리고머 골격중에서 3량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3량체 골격은 하기 화학식 5b로 나타내어지는 골격인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 5b]

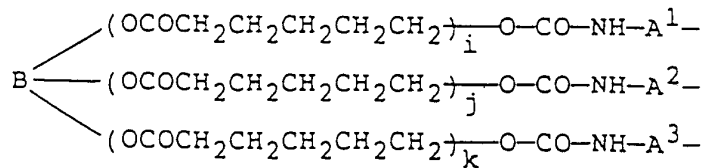


[식중, A¹, A², A³은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아랄킬렌기를 나타낸다].

청구항 20

제 16 항에 있어서, R¹로 나타내어지는 폴리이소시아네이트 잔기가 디이소시아네이트 1종 이상의 3량체~20량체 올리고머 골격중에서 3량체 이상의 골격을 함유하는 구조를 갖고 있고, 상기 3량체 골격은 하기 화학식 6b로 나타내어지는 골격인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물:

[화학식 6b]



[식중, A¹, A², A³은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 측쇄상의 탄소수 2~20의 알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기로 치환되어 있는 탄소수 5~20의 시클로알킬렌기, 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 6~20의 아릴렌기, 또는 치환되어 있지 않거나 또는 탄소수 1~18의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 알콕시기로 치환되어 있는 탄소수 8~20의 아랄킬렌기를 나타내고;

B는 탄소수 1~20의 지방족트리올, 탄소수 5~20의 지방족트리올 또는 탄소수 6~20의 방향족트리올에서 유래되고 수산기를 갖지 않는 트리올잔기를 나타내고;

i, j 및 k는 각각 0~50의 정수이고, 단 i, j 및 k는 (i + j + k) ≥ 1의 관계를 만족한다].

청구항 21

제 16 항에 있어서, 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 22

제 16 항에 있어서, 성분 (γ)에 대한 성분 (δ)의 중량비가 0.1/99.9 내지 90/10인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 23

제 16 항에 있어서, 성분 (γ)가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성불포화단량체 0.1~30 중량%와 (b) 상기 단량체 (a)와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량%와의 카르보닐기함유 공중합체인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 24

제 16 항에 있어서, 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태이고, 성분 (δ)와 성분 (γ)의 합계가 분산액 및/또는 용액의 중량을 기준으로 0.1~70 중

량% 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 25

제 12 항에 있어서, 성분 (δ) 와 성분 (γ) 를 혼합함으로써 수득되며, 성분 (δ) 와 성분 (γ) 각각은 수성매체중 분산액 및 수성매체중 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 상태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 성분 (γ) 가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체 0.1~30 중량% 와 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체 70~99.9 중량% 의 카르보닐기함유 공중합체인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 성분 (γ) 인 카르보닐기함유 공중합체가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체의 현탁중합, 유화중합 및 용액중합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 성분 (γ) 인 카르보닐기함유 공중합체가 (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체의 유화중합에 의해 수득되는 라텍스 형태인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 29

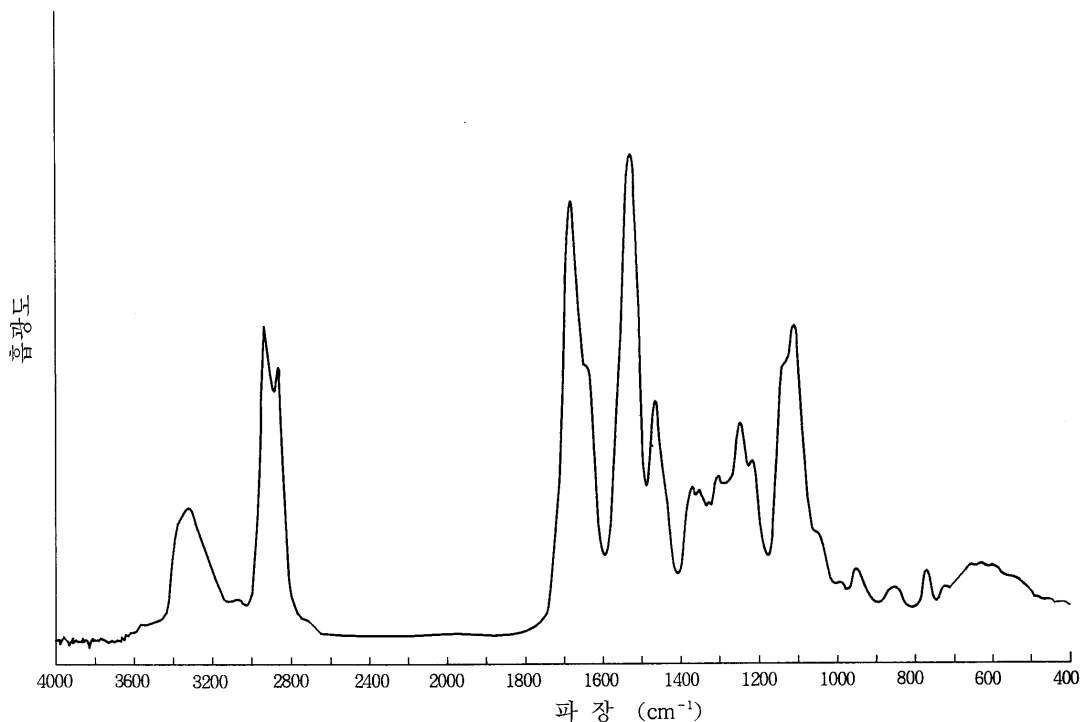
제 27 항에 있어서, 성분 (γ) 인 카르보닐기함유 공중합체가, 술폰산기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체 및 술포네이트기를 갖는 에틸렌성 불포화단량체로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유화제 (c) 의 존재하에, (a) 카르보닐기함유 에틸렌성 불포화단량체와 (b) 상기 단량체 (a) 와 공중합가능한 에틸렌성 불포화단량체를 공중합시켜 수득되는 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

청구항 30

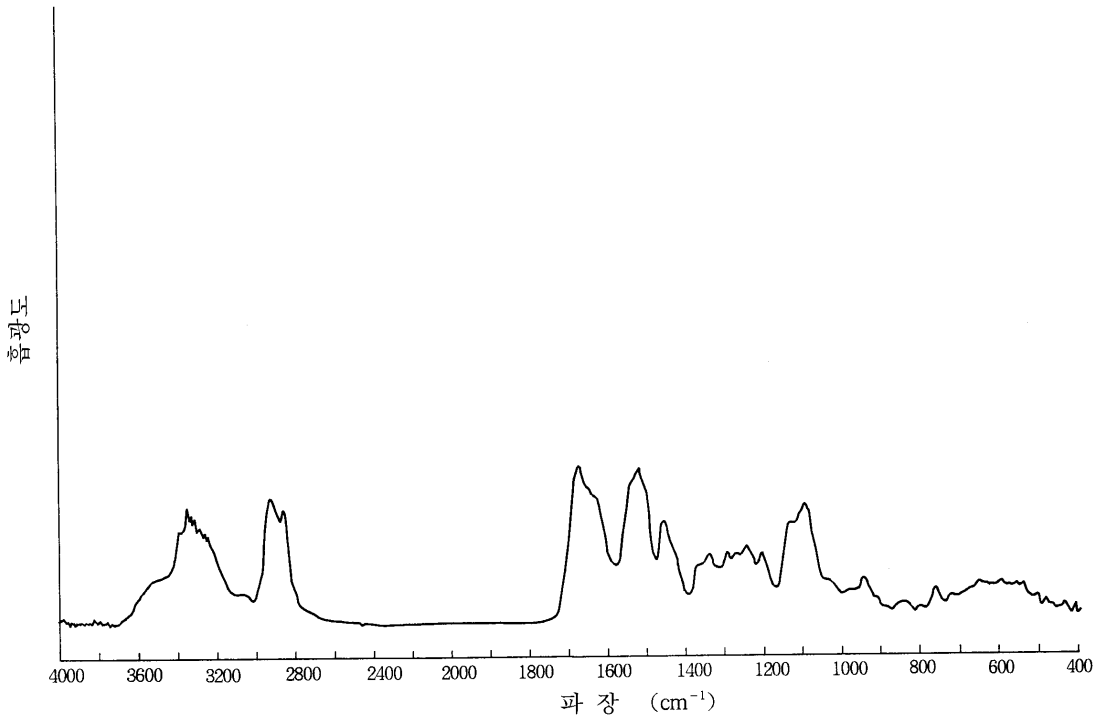
제 16 항 내지 제 29 항중 어느 한 항에 있어서, 도료, 건재의 언더코팅재 또는 마우리코팅재, 접착제, 감압성접착제, 종이가공제, 또는 편직포의 마우리코팅제인 것을 특징으로 하는 피복용 조성물.

도면

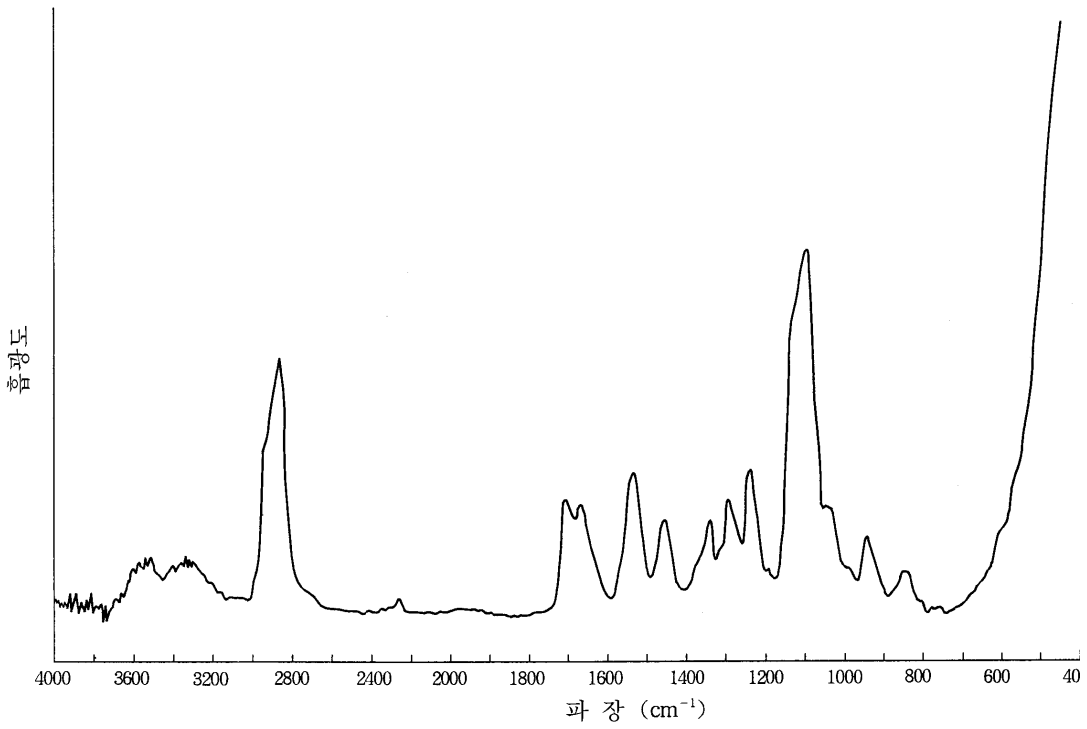
도면1



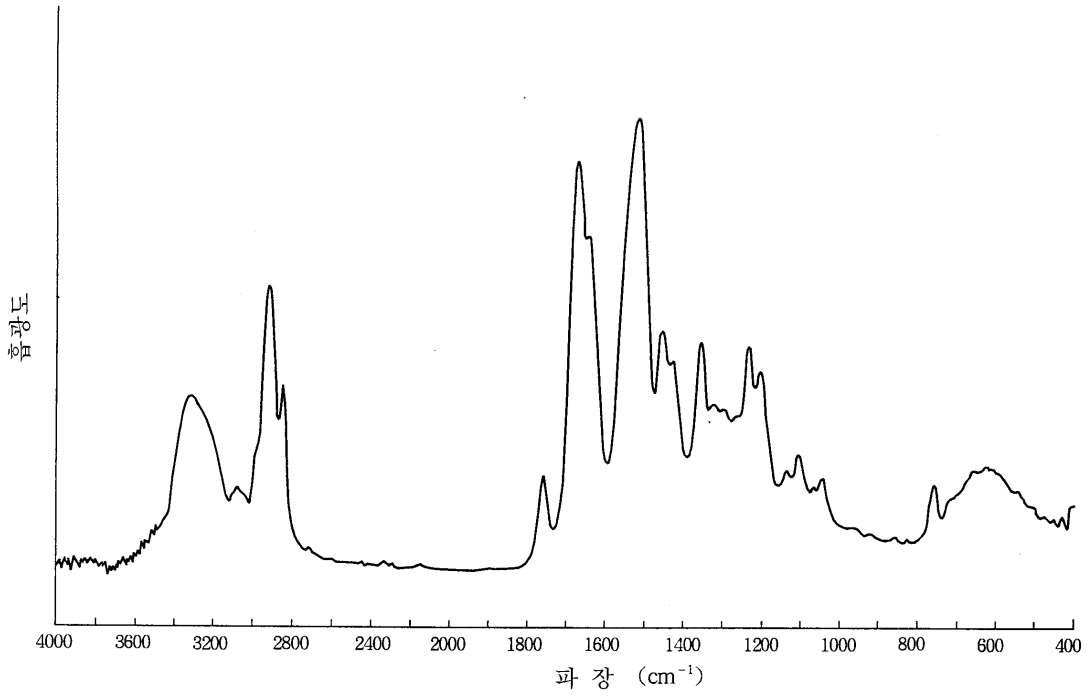
도면2



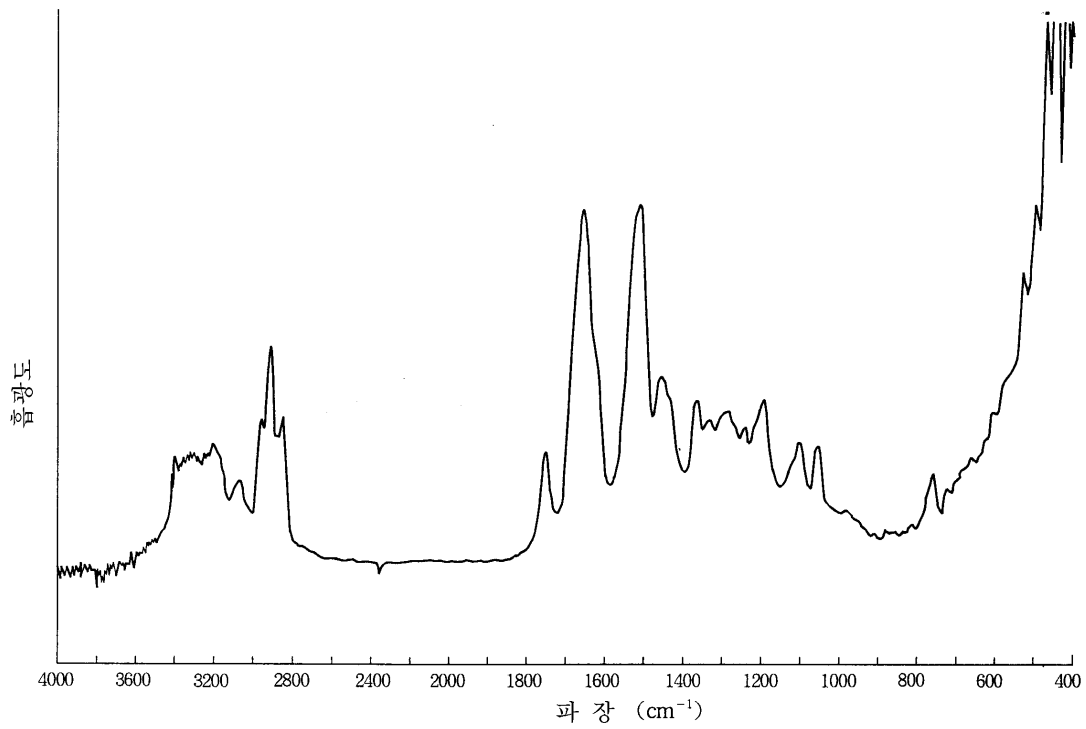
도면3



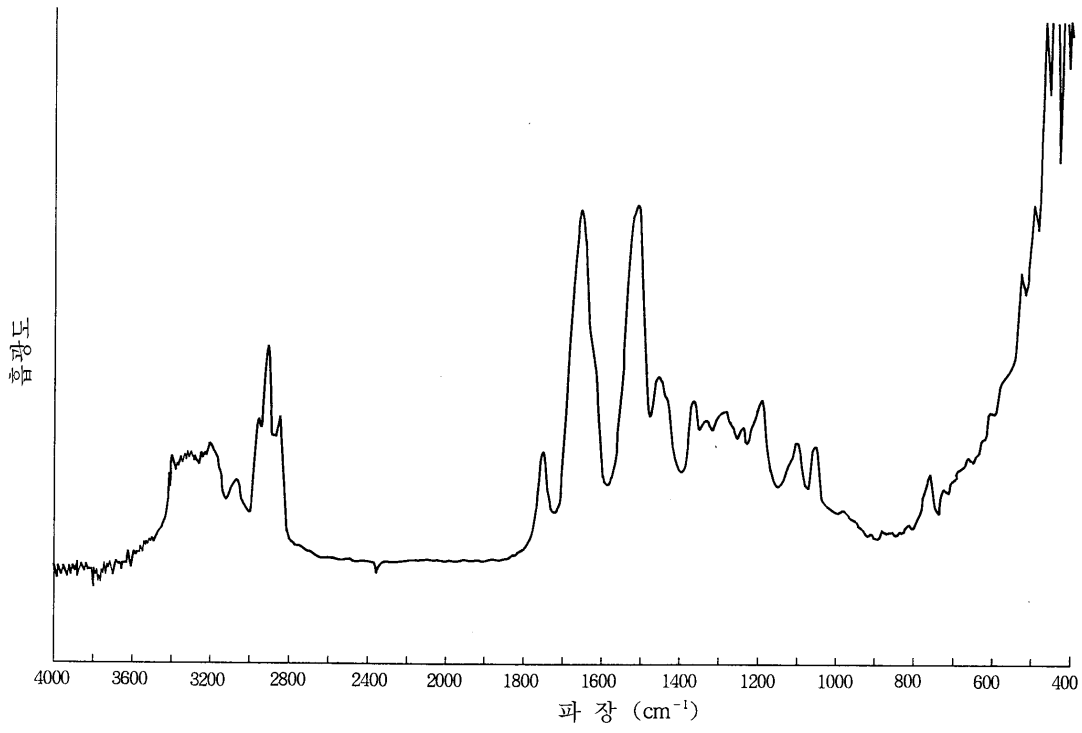
도면4



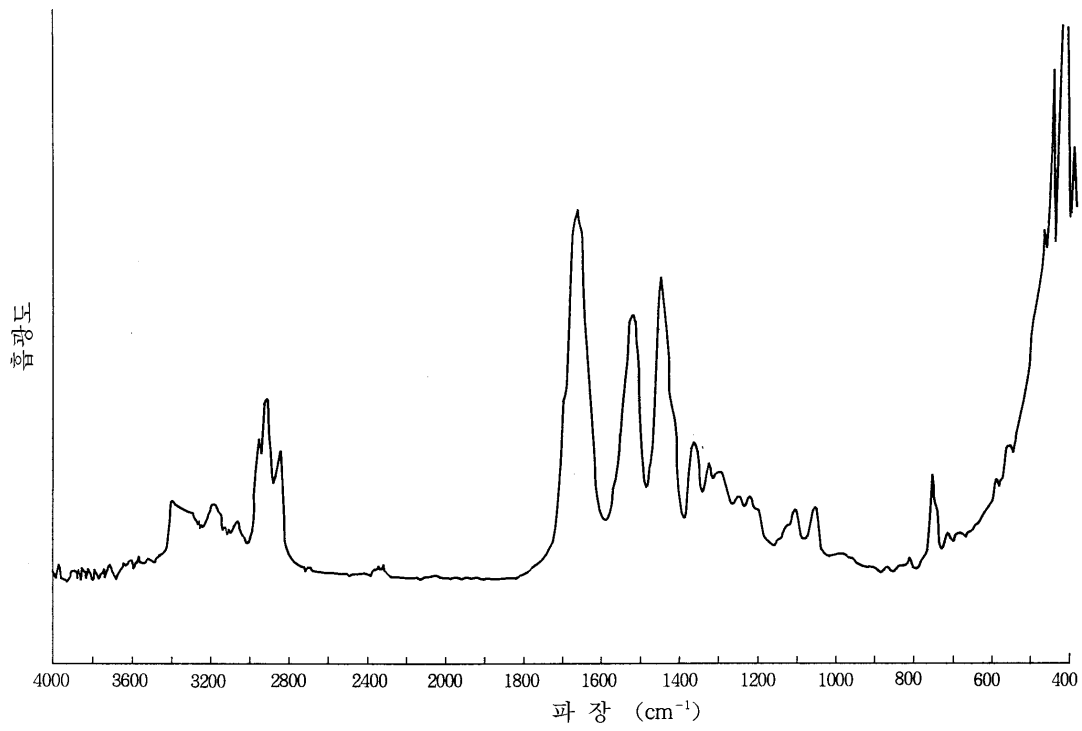
도면5



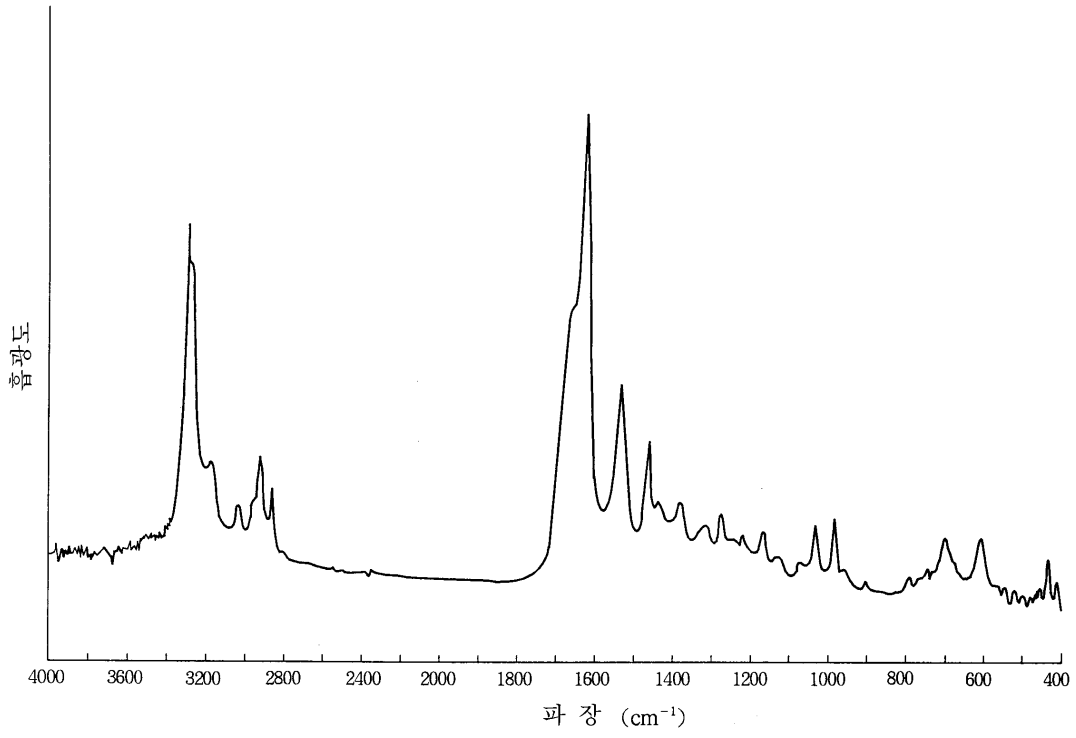
도면6



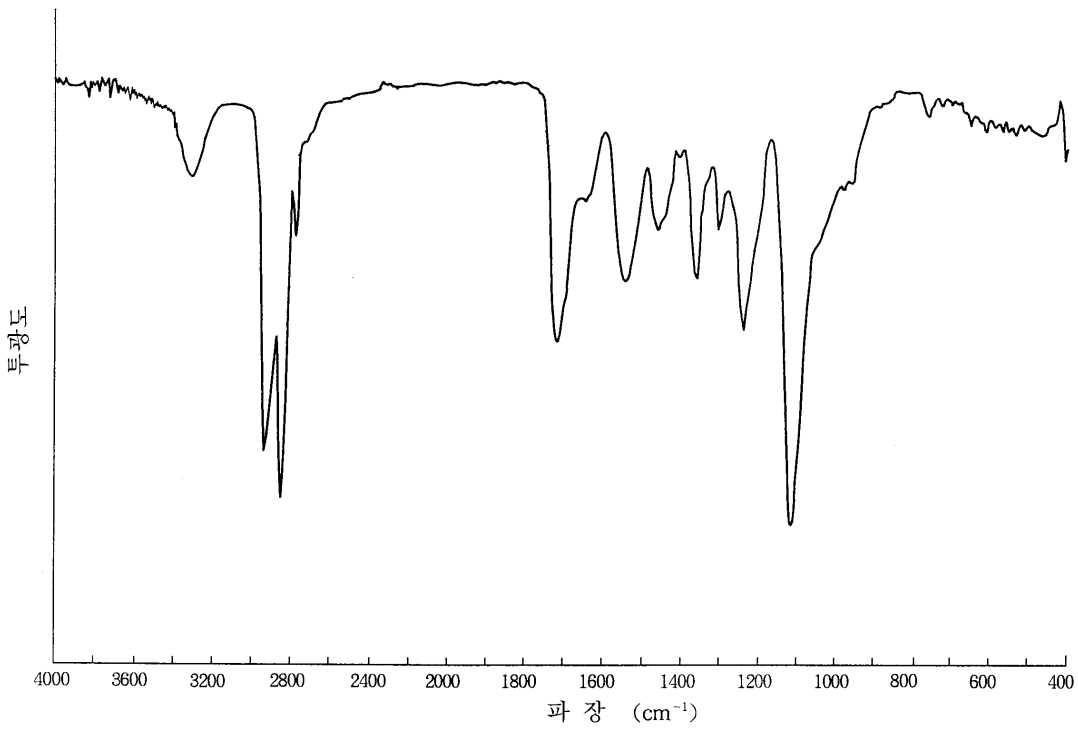
도면7



도면8



도면9



도면 10

