



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년09월08일  
(11) 등록번호 10-2441738  
(24) 등록일자 2022년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/36 (2006.01)  
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)  
C08G 18/79 (2006.01) C08G 18/83 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 18/32 (2013.01)  
C08G 18/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7011548  
(22) 출원일자(국제) 2017년11월14일  
심사청구일자 2020년09월01일

(85) 번역문제출일자 2019년04월22일  
(65) 공개번호 10-2019-0080868  
(43) 공개일자 2019년07월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/040863  
(87) 국제공개번호 WO 2018/092752  
국제공개일자 2018년05월24일

(30) 우선권주장  
JP-P-2016-224618 2016년11월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP10041175 A\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
닛신보 케미칼 가부시키키가이샤  
103-8650 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 닌교초  
2초메 31반 11고

(72) 발명자  
사사키 다카히로  
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3  
닛신보 케미칼 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인  
특허법인태평양

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **폴리카르보디이미드 공중합체**

**(57) 요약**

카르복시기 함유 수지 조성물의 경화물에 대해서, 내수성을 해치지 않고, 유연성을 개량할 수 있는 경화제로서 적합한 폴리카르보디이미드 공중합체 및 변성 폴리카르보디이미드 공중합체, 또 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화제, 및 카르복시기 함유 수지 조성물을 제공한다. 본 발명은 폴리카르보디이미드의 분자 중에, 소정의 소프트 세그먼트를 도입함으로써, 경화제로서 이용했을 때에, 경화물의 내수성을 향상시킬 수 있고, 또한 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성함으로써, 카르복시기 함유 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/48* (2013.01)  
*C08G 18/76* (2013.01)  
*C08G 18/79A* (2013.01)  
*C08G 18/83* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160114073 A\*  
US04169866 A\*  
JP2002025342 A  
JP53098398 A  
W02016163284 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

피마자유, 및 관능기수 2~10의 피마자유계 폴리올로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리올의 수산기를 제외한 잔기를 포함하는 소프트 세그먼트와,

상기 소프트 세그먼트와 우레탄 결합을 통해서 결합되는 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드로 이루어지는 하드 세그먼트를 가지는 폴리카르보디이미드 공중합체로서,

상기 하드 세그먼트의 말단의 이소시아네이트가 말단 봉지제로 봉지되어 있는, 폴리카르보디이미드 공중합체.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 방향족 디이소시아네이트가, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트 및 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸비페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 폴리카르보디이미드 공중합체.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 폴리올이, 관능기수 2~3의 피마자유계 폴리올인 폴리카르보디이미드 공중합체.

#### 청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항의 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지의 경화제.

#### 청구항 5

청구항 4의 경화제 및 카르복시기 함유 수지를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물.

#### 청구항 6

피마자유, 및 관능기수 2~10의 피마자유계 폴리올로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리올의 수산기를 제외한 잔기를 포함하는 소프트 세그먼트와,

상기 소프트 세그먼트와 우레탄 결합을 통해서 결합되는 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드로 이루어지는 하드 세그먼트를 가지고,

지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성되어 이루어지는 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로서,

상기 하드 세그먼트의 말단의 이소시아네이트가 말단 봉지제로 봉지되어 있는, 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 지방족 아민이, 디에틸아민, 디이소프로필아민, tert-부틸에틸아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디-tert-부틸아민, 디시클로헥실아민, 2-메틸피페리딘 및 2,6-디메틸피페리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 지방족 아민이 디이소프로필아민인 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.

**청구항 9**

청구항 6에 있어서,

상기 방향족성을 가지는 복소환식 아민이, 3,5-디메틸피라졸, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.

**청구항 10**

청구항 6 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지의 경화제.

**청구항 11**

청구항 10의 경화제 및 카르복시기 함유 수지를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물.

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 분자 중에 소프트 세그먼트를 포함하는 폴리카르보디이미드 공중합체, 및 이것을 변성하여 얻어진 변성 폴리카르보디이미드 공중합체에 관한 것이다. 또, 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지의 경화제, 및 카르복시기 함유 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 용액에서의 저장 안정성이 개선된 변성 폴리카르보디이미드 조성물 및 변성 폴리카르보디이미드가 알려져 있다 (예를 들면, 특허문헌 1 참조). 분자 내에 소프트 세그먼트를 가지는 폴리카르보디이미드 공중합체는, 유연성이 뛰어나지만, 이용되고 있는 소프트 세그먼트는 극성이 높기 때문에, 상기 공중합체를 포함하는 조성물의 경화물은 내수성이 뒤떨어진다는 과제가 있었다.

[0003] 또, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 내가수분해 안정제로서, 방향족 폴리카르보디이미드에, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올을 도입한 폴리카르보디이미드 공중합체가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 그렇지만, 이 폴리카르보디이미드 공중합체를 경화제로서 이용하는 경우, 배합량이 많아짐으로써, 에스테르기나 카보네이트기가 많아지기 때문에, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 흡습성이 높아져, 내수성이 저하된다는 과제가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특개 2007-138080호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특개 2015-147838호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명은 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화물에 대해서, 내수성을 해치지 않고, 유연성을 개량할 수 있는 경화제로서 적합한 폴리카르보디이미드 공중합체 및 이것을 변성하여 얻어진 변성 폴리카르보디이미드

공중합체, 또 카르복시기 함유 수지의 경화제, 및 카르복시기 함유 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 소정의 소프트 세그먼트를 폴리카르보디이미드의 분자 중에 도입함으로써, 경화제로서 이용했을 때에 경화물의 내수성이 향상되는 것을 알아냈다. 추가로, 분자 중에 소프트 세그먼트를 도입한 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물은 보존 안정성도 우수한 것을 알아내어 본 발명을 완성시켰다.
- [0007] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0008] [1]피마자유, 관능기수 2~10의 피마자유계 폴리올, 및 HO-R<sup>1</sup>-OH로 표시되는 장쇄 지방족 디올(R<sup>1</sup>은 30~150개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분기의 포화 또는 불포화의 알킬렌기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리올의 수산기를 제외한 잔기를 포함하는 소프트 세그먼트와, 상기 소프트 세그먼트와 우레탄 결합을 통해서 결합되는 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드로 이루어지는 하드 세그먼트를 가지는 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0009] [2]상기 방향족 디이소시아네이트가, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트 및 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸비페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [1]에 기재된 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0010] [3]상기 폴리올이, 피마자유, 또는 관능기수 2~10의 피마자유계 폴리올인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0011] [4]상기 폴리올이, 관능기수 2~3의 피마자유계 폴리올인 상기 [3]에 기재된 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0012] [5]상기 [1]~[4]의 어느 한 항에 기재된 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지의 경화제.
- [0013] [6]상기 [5]에 기재된 경화제 및 카르복시기 함유 수지를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물.
- [0014] [7]상기 [1]~[4]의 어느 한 항에 기재된 폴리카르보디이미드 공중합체가, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성되어 이루어지는 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0015] [8]상기 지방족 아민이, 디에틸아민, 디이소프로필아민, tert-부틸에틸아민, 디-n-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디-tert-부틸아민, 디시클로헥실아민, 2-메틸피페리딘 및 2,6-디메틸피페리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [7]에 기재된 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0016] [9]상기 지방족 아민이 디이소프로필아민인 상기 [8]에 기재된 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0017] [10]상기 방향족성을 가지는 복소환식 아민이, 3,5-디메틸피라졸, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 [7]에 기재된 변성 폴리카르보디이미드 공중합체.
- [0018] [11]상기 [7]~[10]의 어느 한 항에 기재된 변성 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하는 카르복시기 함유 수지의 경화제.
- [0019] [12]상기 [11]에 기재된 경화제 및 카르복시기 함유 수지를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체 또는 변성 폴리카르보디이미드 공중합체를 경화제에 이용함으로써, 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화물의 내수성을 향상시키면서, 뛰어난 유연성을 가지는 것으로 할 수 있고, 또한 카르복시기 함유 수지 조성물을 보존 안정성이 뛰어난 것으로 할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] [폴리카르보디이미드 공중합체]
- [0022] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 소정의 폴리카르보디이미드로부터 구성되는 하드 세그먼트와, 소정

의 폴리올로부터 구성되는 소프트 세그먼트를 가지고 있다. 이 폴리카르보디이미드 공중합체를 경화제로서 이용함으로써, 유연성이 개량되어 내수성이 뛰어난 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화물을 제공할 수 있다. 상기 경화물은 뛰어난 유연성과 내수성에 의해, 옥외 도료나 전자 부품 용도에 이용하는 경우의 내구성이 향상된다는 뛰어난 효과를 발휘한다.

[0023] 또, 상기 폴리카르보디이미드 공중합체는, 경화제를 포함하는 카르복시기 함유 수지 조성물을 보존 안정성이 뛰어난 것으로 할 수 있다.

[0024] (폴리카르보디이미드)

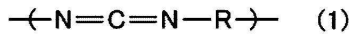
[0025] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트를 가지고 있고, 하드 세그먼트가 폴리카르보디이미드에 의해 구성된다. 또한 본 발명에서 말하는 폴리카르보디이미드란, 폴리카르보디이미드 공중합체 중에 포함되는 구조 단위를 말한다.

[0026] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체에서의 폴리카르보디이미드는, 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드이다. 여기서, 방향족 디이소시아네이트 화합물이란, 분자 중에 2개의 이소시아네이트기를 가지는 이소시아네이트 화합물인 것이며, 분자 중에 존재하는 2개의 이소시아네이트기가 방향환에 직결하고 있는 이소시아네이트 화합물을 말한다.

[0027] 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드에는, 예를 들면, 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드와 지방족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드가 있다. 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드는, 지방족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드와 비교하여 내열성이 우수하기 때문에, 방향족 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드가 바람직하다.

[0028] 디이소시아네이트 화합물 유래의 폴리카르보디이미드는, 예를 들면, 하기 일반식(1)에 나타내는 기를 갖는다.

[0029] [화 1]



[0030]

(식 중, R은 디이소시아네이트 화합물로부터 이소시아네이트기를 제외한 잔기를 나타낸다)

[0031]

[0032] [디이소시아네이트; (a)성분]

[0033] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체에서의 폴리카르보디이미드의 유래원이 되는 방향족 디이소시아네이트 화합물(이하, 「디이소시아네이트(a)」 또는 「(a)성분」이라고도 함)에는, 예를 들면, 페닐렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 디페닐디메틸메탄디이소시아네이트, 디페닐에테르디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여도 된다. 내열성의 관점에서부터, 바람직한 방향족 디이소시아네이트 화합물은 톨릴렌디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 및 디페닐메탄디이소시아네이트로부터 선택되는 적어도 1종, 보다 바람직하게는 톨릴렌디이소시아네이트이다.

[0034] (폴리올)

[0035] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 상기 폴리카르보디이미드와 폴리올(이하, 「폴리올(b)」 또는 「(b)성분」이라고도 함)을 반응시켜 얻어진다. 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 소프트 세그먼트가 폴리올에 의해 구성된다. 또한 본 명세서 중, 폴리올이란, 분자 중에 수산기를 2개 이상 가지는 화합물을 의미한다.

[0036] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 카르보디이미드기간에 상기 폴리올의 수산기를 제외한 2가 이상의 잔기를 가져, 카르복시기 함유 수지와 혼화성이 좋고, 카르복시기와의 반응율이 높아지기 때문에, 카르복시기 함유 수지의 내열성이 향상되고, 또 폴리올(b)의 극성이 낮기 때문에, 카르복시기 함유 수지의 내수성이 향상된다. 또, 카르복시기 함유 수지에 유연성을 부여할 수 있다.

[0037] [폴리올; (b)성분]

[0038] 상기 (b)성분으로서, 피마자유, 관능기수 2~10의 피마자유계 폴리올, 및 HO-R<sup>1</sup>-OH로 표시되는 장쇄 지방족 디올(R<sup>1</sup>은 30~150개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분기의 포화 또는 불포화 알킬렌기를 나타낸다)을 들 수

있다. 또한 여기서 말하는 관능기란, 수산기를 의미한다.

- [0039] 상기 피마자유계 폴리올로서는, 피마자유를 원료로서 유도되는 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 이토세이유 주식회사 제의 URIC H-30, URIC H-62, URIC Y-403; 호코쿠세이유 주식회사 제의 HS 2G-120, HS SG-160R, HS 2G-270B, HS 2B-5500, HS KA-001 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0040] 상기 장쇄 지방족 디올로서는, 폴리알킬렌디올 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 니폰소다 주식회사 제의 양말단 수산기 폴리부타디엔 G시리즈, 양말단 수산기 수소화 폴리부타디엔 GI시리즈, 이데미츠 홍산 주식회사 제의 수산기 말단 액상 폴리부타디엔 Poly bd(등록상표), 수산기 말단 액상 폴리올레핀 EPOL(등록상표), 미즈비시 화학 주식회사 제 폴리히드록시폴리올레핀 올리고머 폴리테일(등록상표) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0041] 장쇄 지방족 디올의 수평균 분자량은 유효 성분의 관점으로부터, 500 이상 5000 이하가 바람직하고, 500 이상 3000 이하가 보다 바람직하고, 500 이상 2000 이하가 더욱 바람직하다.
- [0042] 이들 중에서도, 상용성의 관점으로부터, 피마자유계 폴리올이 바람직하고, 관능기수 2의 피마자유계 폴리올이 더욱 바람직하다.
- [0043] (말단 봉지(封止))
- [0044] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체에서는, 하드 세그먼트의 말단으로서 잔존하는 말단 이소시아네이트가, 말단 봉지제(이하, 「말단 봉지제(c)」 또는 「(c)성분」이라고도 함)로 봉지되어 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 폴리카르보디이미드 공중합체의 내열성, 생산 안정성, 및 보존 안정성을 높일 수 있어 품질을 향상시킬 수 있다.
- [0045] [말단 봉지제; (c)성분]
- [0046] 상기 (c)성분으로서, 모노알코올, 모노페놀, 모노이소시아네이트, 모노아민 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 모노알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 시클로헥산올, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 모노페놀로서는, 페놀, 메틸페놀, 디메틸페놀, 나프톨 등을 들 수 있다.
- [0049] 상기 모노이소시아네이트로서는, 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, 프로필이소시아네이트, n-부틸이소시아네이트, sec-부틸이소시아네이트, tert-부틸이소시아네이트 등의 저급 알킬 모노이소시아네이트; 시클로헥실이소시아네이트 등의 지환식 모노이소시아네이트; 페닐이소시아네이트, 톨릴이소시아네이트, 디메틸페닐이소시아네이트, 2,6-디이소프로필페닐이소시아네이트 등의 방향족 모노이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 모노아민으로서, 부틸아민, 시클로헥실아민 등의 1급 아민; 디에틸아민, 디부틸아민, 디시클로헥실아민 등의 2급 아민을 들 수 있다.
- [0051] 이들 중에서도, 반응성의 관점으로부터, 바람직하게는 모노알코올 또는 모노이소시아네이트, 보다 바람직하게는 모노이소시아네이트, 더욱 바람직하게는 방향족 모노이소시아네이트, 보다 더 바람직하게는 페닐이소시아네이트이다.
- [0052] 말단 봉지제(c)는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0053] (카르보디이미드 당량)
- [0054] 폴리카르보디이미드 공중합체의 카르보디이미드 당량(카르보디이미드기 1 몰 당 화학식량)은 카르복시기 함유 수지 조성물의 내가수분해 안정성, 용융 점도, 및 용액 점도의 관점으로부터, 바람직하게는 200~1,500, 보다 바람직하게는 250~1,250, 더욱 바람직하게는 300~1,000이다.
- [0055] (폴리카르보디이미드 공중합체의 수평균 분자량)
- [0056] 상기 폴리카르보디이미드 공중합체의 수평균 분자량은 카르복시기 함유 수지 조성물의 내가수분해성, 용융 점도, 및 용액 점도의 관점으로부터, 바람직하게는 250~50,000, 보다 바람직하게는 300~10,000, 더욱 바람직하게는 400~5,000, 보다 더 바람직하게는 500~3,000이다. 또한 수평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC법)에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용해 측정된다.
- [0057] (폴리카르보디이미드 공중합체의 제조 방법)

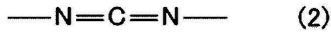


- [0058] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체는, 공지의 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면,
- [0059] (i) 용매의 존재 하에서 디소시아네이트(a) 및 폴리올(b)을 반응시켜, 우레탄 결합을 포함하는 양말단 이소시아네이트의 화합물(이하, 「(d)성분」이라고도 함)을 생성시키고, 그 후, 촉매의 존재 하에서, (a)성분, (d)성분, 및 말단 봉지제(c)를 반응시켜, 카르보디이미드화 및 말단 봉지를 수행하는 방법,
- [0060] (ii) 용매 및 촉매의 존재 하에서 디소시아네이트(a)를 카르보디이미드화하여 폴리카르보디이미드(이하, 「(e)성분」이라고도 함)을 생성시키고, 그 다음에, (e)성분에, 폴리올(b), 및 말단 봉지제(c)를 첨가해 반응시켜, 공중합 및 말단 봉지를 수행하는 방법,
- [0061] (iii) 용매 및 촉매의 존재 하에서 디소시아네이트(a), 폴리올(b), 및 말단 봉지제(c)를 반응시켜, 우레탄화, 카르보디이미드화, 및 말단 봉지를 수행하는 방법,
- [0062] 등을 들 수 있다.
- [0063] 이들 중에서도, 생산성의 관점으로부터, 상기 (i) 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 디소시아네이트(a) 및 폴리올(b)을, 폴리올(b)의 수산기에 대해서, 디소시아네이트(a)의 이소시아네이트기가 과잉량이 되도록 혼합하여 우레탄화 반응을 수행하고, 그 다음에, 말단 봉지제(c), 및 카르보디이미드화 촉매로서 유기 인계 화합물 혹은 유기 금속 화합물 등을 첨가하고, 무용매 또는 불활성 용매 중에서, 카르보디이미드화 반응을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 카르보디이미드화 촉매의 구체예로서는, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드, 3-메틸-1-에틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1,3-디메틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥시드, 1-메틸-2-포스포렌-1-옥시드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적으로 입수가 용이한 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드가 바람직하다. 카르보디이미드화 촉매는 1종을 단독이어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0065] 상기 (a)성분과 (b)성분의 우레탄화 반응의 반응 온도는, 사용하는 원료에 의해서 적절히 설정할 수 있지만, 생산성의 관점으로부터, 바람직하게는 30~200℃, 보다 바람직하게는 40~150℃, 더욱 바람직하게는 50~120℃이다.
- [0066] 상기 카르보디이미드화 반응의 반응 온도는, 생산성의 관점으로부터, 바람직하게는 40~250℃, 보다 바람직하게는 60~200℃, 더욱 바람직하게는 80~150℃이다.
- [0067] 상기 카르보디이미드화 반응의 반응 시간은 동일한 관점으로부터, 바람직하게는 2~20시간, 보다 바람직하게는 3~15시간, 더욱 바람직하게는 4~10시간이다.
- [0068] 카르보디이미드화 촉매의 사용량은 사용하는 촉매의 종류에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 바람직하게는 디소시아네이트(a) 100 질량부에 대해서, 0.01~10 질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1~3 질량부이다.
- [0069] <카르복시기 함유 수지의 경화제>
- [0070] 본 발명의 일 태양의 경화제는, 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함한다. 이 경화제를 이용하면, 카르복시기 함유 수지 조성물을 효과적으로 경화시킬 수 있다. 바람직한 열경화 온도는, 90~180℃이다. 열경화 온도가 90~180℃이면, 카르복시기 함유 수지 조성물을 충분히 경화시킬 수 있으면서, 주재(수지)나 기재의 가열에 의한 열화, 및 경화시킨 수지의 황변 등을 억제할 수 있다.
- [0071] 또한 상기 경화제는, 상기 폴리카르보디이미드 공중합체 이외에, 경화제로서의 상기 폴리카르보디이미드 공중합체의 효과를 방해하지 않는 범위에서, 에폭시 화합물, 옥사졸린 화합물, 이소시아네이트 화합물 등의 다른 일반적인 경화제를 포함하고 있어도 된다.
- [0072] <카르복시기 함유 수지 조성물>
- [0073] 본 발명의 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은 상기 일 태양의 경화제, 및 카르복시기 함유 수지를 포함한다. 상기 카르복시기 함유 수지 조성물에 포함되는 수지는, 카르보디이미드기와 가교 반응하는 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 카르보디이미드기와 가교 반응의 용이성으로부터, 바람직한 카르복시기 함유 수지는, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 아세트산비닐 수지, 폴리올레핀 수지 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0074] (폴리카르보디이미드 공중합체의 첨가량)



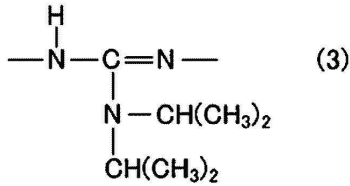
- [0075] 상기 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은, 예를 들면 주체(수지)의 관능기 1 몰 당량에 대해, 상기 일 태양의 경화제에 포함되는 폴리카르보디이미드 공중합체가, 바람직하게는 0.5~1.5 몰 당량, 보다 바람직하게는 0.8~1.2 몰 당량이 되도록 첨가된다.
- [0076] 상기 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은 용도 등에 따라, 필요하면, 용제나, 각종 첨가 성분, 예를 들면, 안료, 충전제, 레벨링제, 계면활성제, 분산제, 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등이, 적절히 배합되어 있어도 된다.
- [0077] [변성 폴리카르보디이미드 공중합체]
- [0078] 본 발명의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체는, 상기 폴리카르보디이미드 공중합체를 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성하여 얻어진다.
- [0079] (지방족 아민)
- [0080] 상기 지방족 아민으로서는, 상기 폴리카르보디이미드 공중합체의 카르보디이미드기를 블록할 수 있고, 비교적 높은 온도에서 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터 해리를 개시하면서, 해리성이 높은 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체에 사용되는 바람직한 지방족 아민은 디에틸아민, 디이소프로필아민, 메틸이소프로필아민, tert-부틸에틸아민, 디-sec-부틸아민, 디시클로헥실아민, 2-메틸피페리딘 및 2,6-디메틸피페리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게는, 디에틸아민, 디이소프로필아민, tert-부틸에틸아민, 디-sec-부틸아민, 디시클로헥실아민, 2-메틸피페리딘 및 2,6-디메틸피페리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 더욱 바람직하게는, 디에틸아민, 디이소프로필아민, tert-부틸에틸아민, 디-sec-부틸아민, 디시클로헥실아민 및 2-메틸피페리딘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 특히 바람직하게는, 디이소프로필아민이다.
- [0082] (방향족성을 가지는 복소환식 아민)
- [0083] 본 발명의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체에 사용되는 방향족성을 가지는 복소환식 아민은 환내 2급 아민 질소를 가지는 방향족성을 가지는 복소환식 아민이면 특별히 한정되지 않는다. 여기서, 환내 2급 아민 질소를 가지는 방향족성을 가지는 복소환식 아민이란, 헤테로환 내에 아민을 가지는 화합물을 말한다.
- [0084] 상기 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로서는, 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터의 해리 개시 온도가 낮은 점으로부터, 바람직하게는, 환내 질소의 수가 2 이상인 복소환식 아민이며, 보다 바람직하게는, 무치환 혹은 치환해도 되는 피라졸, 및 무치환 혹은 치환해도 되는 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 방향족 헤테로환 화합물이며, 더욱 바람직하게는, 3,5-디메틸피라졸, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, 2-페닐이미다졸 및 2-페닐-4-메틸이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0085] 또한 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민에 의해 블록된 카르보디이미드기는, 카르복시기와의 반응성이 낮기 때문에, 카르복시기 함유 수지 조성물을 거의 경화시키지 않는다. 그러나, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민이 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터 해리하면, 블록된 카르보디이미드기는, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성되기 전의 상태의 카르보디이미드기로 돌아온다. 카르보디이미드기는, 카르복시기와의 반응성이 높기 때문에, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민이 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터 해리해 생긴 카르보디이미드기로부터, 카르복시기 함유 수지 조성물은 열경화한다. 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민에서의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터의 해리성이 높으면, 블록된 카르보디이미드기로부터 생기는 카르보디이미드기의 수가 증가해, 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화가 촉진된다.
- [0086] 예를 들면, 폴리카르보디이미드 공중합체를 지방족 아민으로 변성하면, 지방족 아민이 디이소프로필아민인 경우, 하기 식(2)에 나타내는 카르보디이미드기는, 하기 식(3)에 나타내는 블록된 카르보디이미드기가 된다. 식(3)의 블록된 카르보디이미드기는, 식(3) 중 하기 식(4)에 나타내는 부분의 입체 장애에 의해, 카르복시기와의 반응성이 낮다. 디이소프로필아민이 해리하면, 반응성이 높은 식(2)의 카르보디이미드기가 생겨, 이 폴리카르보디이미드 공중합체가 카르복시기 함유 수지 조성물을 경화시킨다.

[0087] [화 2]



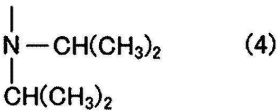
[0088]

[0089] [화 3]



[0090]

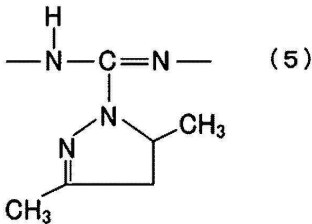
[0091] [화 4]



[0092]

[0093] 또, 예를 들면, 폴리카르보디이미드 공중합체를, 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 변성하면, 방향족성을 가지는 복소환식 아민이 3,5-디메틸피라졸인 경우, 식(2)에 나타내는 카르보디이미드기는, 하기 식(5)에 나타내는 블록된 카르보디이미드기가 된다. 식(3)의 블록된 카르보디이미드기는, 3,5-디메틸피라졸이 해리하면, 반응성이 높은 식(2)의 카르보디이미드기의 상태로 돌아와, 이 폴리카르보디이미드 공중합체가 카르복시기 함유 수지 조성물을 경화시킨다.

[0094] [화 5]



[0095]

[0096] (변성 폴리카르보디이미드 공중합체의 제조 방법)

[0097] 상술한 바와 같이, 본 발명의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체는, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민으로 카르보디이미드기를 블록하여, 폴리카르보디이미드 공중합체를 변성하여 얻어진다. 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민에 의한 폴리카르보디이미드 공중합체의 변성은, 예를 들면 무용매로 수행할 수도 있고, 또 폴리카르보디이미드 공중합체를 유기용매와 혼합하고, 이것에 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민을 카르보디이미드기에 대해 소정의 당량이 되도록 첨가하고, 교반하여 반응시킴으로써 수행할 수도 있다.

[0098] 유기용매를 이용하는 경우, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민의 첨가량은 카르보디이미드기 1 몰 당량에 대해서, 바람직하게는 1~2 몰 당량이며, 과도한 아민량의 억제나, 가열 처리시의 아민의 휘산 용이성의 관점으로부터, 보다 바람직하게는 1~1.2 몰 당량이다. 또, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민에 의한 폴리카르보디이미드 공중합체의 변성을 수행할 때의 반응 온도는, 반응 속도, 및 카르보디이미드기가 블록될 때의 부반응을 억제하는 관점으로부터, 바람직하게는 상온(25℃ 정도) 또는 40~80℃이다. 상기 변성을 수행할 때의 반응은 교반하면서 수행하는 것이 바람직하고, 반응 시간은 온도에 따라서 상이하지만, 바람직하게는 0.1~10시간 정도이다.

[0099] <카르복시기 함유 수지의 경화제>

[0100] 본 발명의 다른 일 태양의 경화제는, 본 발명의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함한다. 이 경화제를 이용하면, 카르복시기 함유 수지 조성물의 건조 온도를, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터의 해리가 개시하는 온도보다도 낮은 온도로 설정할 수 있고, 건조 공정

에서의 카르복시기 함유 수지 조성물의 경화를 억제할 수 있다.

- [0101] 또, 카르복시기 함유 수지 조성물의 열경화 온도를, 지방족 아민 또는 방향족성을 가지는 복소환식 아민의 변성 폴리카르보디이미드 공중합체로부터의 해리가 개시하는 온도보다도 높은 온도로 설정함으로써, 열경화 공정에서 카르복시기 함유 수지 조성물을 확실히 경화시킬 수 있다. 또, 카르복시기 함유 수지 조성물의 열경화 온도를 비교적 낮은 온도로 할 수 있다. 바람직한 열경화 온도는, 90~180℃이다. 열경화 온도가 90~180℃이면, 열경화 수지 조성물을 충분히 경화시킬 수 있으면서, 주재(수지)나 기재의 가열에 의한 열화, 및 경화시킨 수지의 황변 등을 억제할 수 있다.
- [0102] 또한 상기 다른 한 종류의 경화제는, 변성되어 있지 않은 상기 폴리카르보디이미드 공중합체를 포함하고 있어도 된다.
- [0103] <카르복시기 함유 수지 조성물>
- [0104] 본 발명의 다른 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은 상기 다른 일 태양의 경화제 및 카르복시기 함유 수지를 포함한다. 상기 카르복시기 함유 수지 조성물에 포함되는 수지는, 카르보디이미드기와 가교 반응하는 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 카르보디이미드기와 가교 반응의 용이성으로부터, 바람직한 카르복시기 함유 수지는, 폴리아우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 아세트산비닐 수지, 폴리올레핀 수지 및 폴리이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0105] (변성 폴리카르보디이미드 공중합체의 첨가량)
- [0106] 상기 다른 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은, 예를 들면 주재(수지)의 관능기 1 몰 당량에 대해, 상기 다른 일 태양의 경화제에 포함되는 변성 폴리카르보디이미드 공중합체가, 바람직하게는 0.5~1.5 몰 당량, 보다 바람직하게는 0.8~1.2 몰 당량이 되도록 첨가된다.
- [0107] 또, 상기 다른 일 태양의 카르복시기 함유 수지 조성물은 용도 등에 따라, 필요하면, 용제나, 각종 첨가 성분, 예를 들면, 안료, 충전제, 레벨링제, 계면활성제, 분산제, 가소제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등이, 적절히 배합되어 있어도 된다.
- [0108] **실시예**
- [0109] 이하, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0110] [폴리카르보디이미드 공중합체의 제작]
- [0111] 실시예 1(폴리카르보디이미드 공중합체 P1의 합성)
- [0112] 톨릴렌디이소시아네이트 100 질량부, 피마자유계 폴리올(이토세이유 주식회사 제 「URIC H-30」, 관능기수 2.7) 144 질량부, 페닐이소시아네이트 49.9 질량부, 및 톨루엔 402 질량부를 환류관 및 교반기 부착 반응 용기에 넣고, 질소 기류 하, 100℃에서 1시간 교반했다. 그 다음에, 카르보디이미드화 촉매로서 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드 1.5 질량부를 가해 100℃에서 6시간 교반해, 적외 흡수(IR) 스펙트럼 측정에서, 파장 2270 cm<sup>-1</sup> 전후의 이소시아네이트기에 의한 흡수 피크가 거의 소실된 것을 확인하여, 폴리카르보디이미드 공중합체 P1의 톨루엔 용액을 얻었다.
- [0113] 비교예 1(폴리카르보디이미드 화합물 P9의 합성)
- [0114] 톨릴렌디이소시아네이트 100 질량부, 페닐이소시아네이트 34.2 질량부, 톨루엔 163 질량부, 및 카르보디이미드 화 촉매로서 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드 1.3 질량부를 환류관 및 교반기 부착 반응 용기에 넣고, 질소 기류 하, 100℃에서 3시간 교반하고, IR 스펙트럼 측정으로, 파장 2270 cm<sup>-1</sup> 전후의 이소시아네이트기에 의한 흡수 피크가 거의 소실된 것을 확인하여, 폴리카르보디이미드 화합물 P9의 톨루엔 용액을 얻었다.
- [0115] 실시예 2~8 및 비교예 2~3(폴리카르보디이미드 공중합체 P2~P8, P10, 및 P11의 합성)
- [0116] 실시예 1에서, 원료 조성을 하기 표 1의 기재 조건으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리카르보디이미드 공중합체 P2~P8, P10, 및 P11를 얻었다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리카르보디이미드 공중합체 / 폴리카르보디이미드 화합물	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
	TDI	TDI	TDI	TDI	TDI	TDI	MDI	TODI	TDI	TDI	TDI
다이소시아네이트 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]
폴리올 (b)	A	B	C	D	E	A	E	E	-	F	G
	144	101	106	144	240	144	167	158	-	101	101
말단 봉지제 (c)	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO	PhNCO
	49.9	34.2	34.2	34.2	34.2	49.9	23.8	22.5	34.2	34.2	34.2
톨루엔	402	314	323	379	523	402	409	396	163	314	314
	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]	[질량부]
카르보이미드화 촉매	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3
우레탄화 반응 온도	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
우레탄화 반응 시간	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]
카르보이미드화 반응 온도	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
카르보이미드화 반응 시간	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]	[시간]

[0117]

[0118] 또한 표 1의 원료 조성의 상세한 것은 이하와 같다.

[0119] <다이소시아네이트(a)>

[0120] · TDI : 톨릴렌다이소시아네이트(혼합물 : 2,4-톨릴렌다이소시아네이트(80 질량%), 2,6-톨릴렌다이소시아네이트(20 질량%))

[0121] · MDI : 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트

[0122] · TODI : 4,4'-다이소시아네이트-3,3'-디메틸비페닐

[0123] <폴리올 (b)>

[0124] · A : 피마자유계 폴리올, 이토세이유 주식회사 제 「URIC H-30」, 관능기수 2.7

[0125] · B : 피마자유계 폴리올, 이토세이유 주식회사 제 「URIC Y-403」, 관능기수 2

- [0126] · C : 피마자유계 폴리올, 호코쿠세이유 주식회사 제 「HS 2G-160R」, 관능기수 2
- [0127] · D : 수산기 말단 액상 폴리부타디엔, 이데미츠 흥산 주식회사 제 「Poly bd(등록상표) R-15HT」, 수평균 분자량 1000
- [0128] · E : 양말단 수산기 수소화 폴리부타디엔, 니폰소다 주식회사 제 「GI-1000」, 수평균 분자량 1500
- [0129] · F : 폴리테트라메틸렌글리콜, 니치유 주식회사 제 「PB-700」, 수평균 분자량 700
- [0130] · G : 폴리카보네이트디올, 아사히 카세이 케미컬즈 주식회사 제 「듀라놀(등록상표) T-5650J」, 수평균 분자량 700
- [0131] <말단 봉지제(c)>
- [0132] · PhNCO : 페닐이소시아네이트
- [0133] <카르보다이미드화 촉매>
- [0134] · 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥시드
- [0135] [변성 폴리카르보다이미드 공중합체의 제작]
- [0136] 실시예 9(변성 폴리카르보다이미드 공중합체 PP1의 제작)
- [0137] 실시예 1에서 얻은 폴리카르보다이미드 공중합체 P1의 톨루엔 용액에, 디이소프로필아민 59.3 질량부를 첨가해 실온(약 25℃)에서 5시간 교반하고, IR 스펙트럼 측정으로, 파장 1740  $\text{cm}^{-1}$  전후의 구아니딘기에 의한 흡수 피크가 생겨, 파장 2150  $\text{cm}^{-1}$  전후의 카르보다이미드기에 의한 흡수 피크가 거의 소실된 것을 확인하여, 변성 폴리카르보다이미드 공중합체 PP1의 톨루엔 용액을 얻었다.
- [0138] 비교예 4(변성 폴리카르보다이미드 화합물 PP9의 제작)
- [0139] 비교예 1에서 얻은 폴리카르보다이미드 화합물 P9의 톨루엔 용액에, 디이소프로필아민 59.3 질량부를 첨가해 실온에서 5시간 교반하고, IR 스펙트럼 측정으로, 파장 1740  $\text{cm}^{-1}$  전후의 구아니딘기에 의한 흡수 피크가 생겨 파장 2150  $\text{cm}^{-1}$  전후의 카르보다이미드기에 의한 흡수 피크가 거의 소실된 것을 확인하여, 변성 폴리카르보다이미드 화합물 PP9를 얻었다.
- [0140] 실시예 10~16, 비교예 5 및 6(변성 폴리카르보다이미드 공중합체 PP2~PP8, PP10, 및 PP11의 제작)
- [0141] 실시예 9에서, 원료 조성을 하기 표 2의 기재 조건으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 하여, 변성 폴리카르보다이미드 공중합체 PP2~PP8, PP10, 및 PP11를 얻었다.

표 2

	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	비교예 4	비교예 5	비교예 6
변성 폴리카르보디이미드 공중합체 / 변성 폴리카르보디이미드 화합물	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8	PP9	PP10	PP11
폴리카르보디이미드 공중합체 / 폴리카르보디이미드 화합물 (종류)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
아민 화합물	DIPA	DIPA	DIPA	DIPA	DIPA	DsBA	DIPA	DIPA	DIPA	DIPA	DIPA
반응 온도	59.3	59.3	59.3	59.3	59.3	75.8	41.3	39.1	59.3	59.3	59.3
반응 시간	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온	실온
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0142]

[0143] 또한 표 2의 아민 화합물의 상세한 것은 이하와 같다.

[0144] · DIPA : 디이소프로필아민

[0145] · DsBA : 디-sec-부틸아민

[0146] [카르복시기 함유 수지 조성물의 제작]

[0147] 실시예 17

[0148] 실시예 1에서 얻은 폴리카르보디이미드 공중합체 P1 10 질량부를 비정성 폴리에스테르 수지(주식회사 토요보 제 「바이론(등록상표) 296」)의 톨루엔 용액(농도 30 질량%) 100 질량부와 혼합하여, 카르복시기 함유 수지 조성

물을 얻었다.

- [0149] 이 카르복시기 함유 수지 조성물을 이형 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름상에 캐스트하고 80℃에서 5분간 건조하여, 두께 100 $\mu$ m의 미경화 필름을 제작했다. 이 미경화 필름을, 이형 PET 필름을 붙인 채로, 170℃에서 1시간 건조하여 수지를 경화시켜, 경화 필름을 제작했다.
- [0150] 이 경화 필름을 이용하여, 유연성 시험, 및 내수성 시험을 수행했다. 각 시험 결과를 하기 표 3에 나타낸다.
- [0151] 실시예 18~34 및 비교예 7~12
- [0152] 폴리카르보디이미드 공중합체, 및 카르복시기 함유 수지를 하기 표 3의 기재 조건으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 17과 동일하게 하여, 카르복시기 함유 수지 조성물을 제작하여, 추가로 경화 필름을 제작했다. 이들 경화 필름을 이용하여, 유연성 시험, 및 내수성 시험을 수행했다.
- [0153] 또한 카르복시기 함유 수지로서 이용한 아크릴 수지 B는, 툴루엔으로 희석하지 않고, 제품인 채로 사용했다.
- [0154] 변성 폴리카르보디이미드 공중합체를 이용한 실시예 26~34, 비교예 10~12는, 카르복시기 함유 수지 조성물의 보존 안정성 시험도 수행했다. 각 시험 결과를 하기 표 3에 나타낸다.
- [0155] 각 시험의 평가 방법은 이하와 같다.
- [0156] (유연성 시험)
- [0157] 제작한 경화 필름을 접었을 때에, 유연성이 부족하여 갈라진 것을 ×, 갈라지지 않고 원래의 형상으로 돌아온 것을 ○으로 했다.
- [0158] (내수성 시험)
- [0159] 제작한 경화 필름으로부터 10 mm×70 mm의 직사각형 시트를 제작해, 인장 시험기로 인장 강도 및 신장 강도를 측정했다. 그 후, 제작한 직사각형 시트를 고도 가속 수명 시험 장치(에스펙 주식회사 「HAST CHAMBER EHS-210M」)에 넣고, 121℃, 100% RH의 조건 하에서, 24시간 경과 후와, 40시간 경과 후에 샘플을 취출하고, 인장 시험기로, 직사각형 시트의 인장 강도 및 인장 신장을 측정했다. 시험 전 및 시험 후에 각 5매의 인장 강도 및 인장 신장의 평균값을 산출하고, 하기의 식으로 산출한 인장 강도 유지율 및 인장 신장 유지율이 모두 80%를 넘는 것을 ○, 적어도 한쪽이 80% 이하인 것을 ×로 했다. 평가가 「○」인 것은 습열 환경 하에서도 경화 필름의 강도가 유지되고 내수성이 뛰어나다고 말할 수 있다.
- [0160] 인장 강도 유지율[%]=(시험 후의 인장 강도의 평균값)/(시험 전의 인장 강도의 평균값)×100
- [0161] 인장 신장 유지율[%]=(시험 후의 인장 신장의 평균값)/(시험 전의 인장 신장의 평균값)×100
- [0162] (보존 안정성 시험)
- [0163] 제작한 카르복시기 함유 수지 조성물을, 40℃의 환경 하에 두고, 소정 시간 후의 겔화의 유무를 관찰했다. 96시간 이내에서 겔화한 것을 ×, 96시간을 넘은 시점에서 겔화가 보이지 않았던 것을 ○으로 했다.



표 3

	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	비교예 7	비교예 8	비교예 9
폴리카르보디이미드 공중합체 / 폴리카르보디이미드 화합물	P1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	P11
	카르복시기 함유 수지	O	O	O	O	O	O	O	O	x	O	B
	유연성 시험											O
	내수성 시험											
인장 강도 유지율		O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	24시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	인장 신장 유지율	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
인장 신장 유지율		O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	24시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x

	실시에 26	실시에 27	실시에 28	실시에 29	실시에 30	실시에 31	실시에 32	실시에 33	실시에 34	비교예 10	비교예 11	비교예 12
변성 폴리카르보디이미드 공중합체 / 변성 폴리카르보디이미드 화합물	PP1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	PP11
	카르복시기 함유 수지	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	B
	보존 안정성 시험											O
	유연성 시험											O
내수성 시험												
	인장 강도 유지율	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	24시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
인장 신장 유지율		O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	24시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x
	48시간 후	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

또한 표 3의 카르복시기 함유 수지의 상세한 것은 이하와 같다.

· A : 폴리에스테르 수지, 토요보 주식회사 제 「바이론(등록상표) 296」, 수평균 분자량 14000, 산가 6

· B : 아크릴 수지, DIC 주식회사 제 「아크리릭 A-814」, 불휘발분 44.0~46.0 질량%(용제 : 톨루엔, 아세트산에틸), 산가(용액) 2.0~4.0

표 3에 나타난 평가 결과로부터, 실시예에서는, 유연성을 부여하기 위한 소프트 세그먼트의 극성이 낮기 때문에, 습열 환경 하에서 흡습성이 억제되어 강도(인장 강도 및 신장 강도)를 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예에서는, 소프트 세그먼트에 극성이 높은 화학 결합을 많이 함유하고 있기 때문에, 습열 환경 하에서의 강도의 저하가 보인다.

[0169] 본 발명의 폴리카르보디이미드 공중합체 조성물의 경화물은 유연성 및 내수성이 뛰어나고, 도료 등에 적합하게 이용할 수 있다.