

환경친화성 인조피혁 제조 및 개발동향

(주) 백산 연구소 차윤종

1. 서론

최근에 일본, 독일 등의 선진 메이커에서 수성 코팅제 및 접착제 분야에 대한 개발은 활발히 진행되고 있으나, 수성 폴리우레탄계 소재를 이용한 인조피혁용으로서의 응용 및 개발현황은 미미한 실정이다. 이는 일반 산업분야와 달리 인조피혁 분야에는 우수한 접착력, 내마모성, 양호한 안료분산성, 내가수분해성 및 유연성 등 복잡하면서 다양한 물성이 동시에 요구됨으로서 수성 폴리우레탄의 인조피혁용으로서의 응용에는 상당한 어려움이 있다.

현재 사용되고 있는 인조피혁용 소재는 유기용제형 폴리우레탄으로서 앞으로 수성 소재로의 대체가 절실히 요구되는 분야이다. 디메틸포름아미드(DMF) 등의 유기용제를 이용하는 기존의 인조피혁 제조공정은 부직포 혹은 직물→전처리→건조→함침→코팅→응고→수세→건조→감량→버핑→마무리 가공 등의 wet coagulation type(습식형)의 인조피혁, 혹은 Release paper(이형지)→skin용 우레탄 코팅→건조→binder용 우레탄 코팅→예비건조→부직포 혹은 직물→압착→건조→숙성→박리→마무리 가공의 Hot air drying(건식형) 제조공정을 거쳐 인조 피혁을 제조한다. 그러나 인조피혁 제조과정중 용제를 함유한 폐수 및 폐기물이 다량 배출되며, 수질오염 및 대기오염을 방지하기 위해 용제회수 및 처리에 과도한 노력과 비용이 소비되고 있는 실정이다. 또한 인조피혁 제조과정 자체도 복잡하고 대규모 공정설비와 과다한 설비자금이 투자되는 문제점이 존재한다. 따라서 경제성, 수질오염 및 대기오염의 방지와 작업환경의 개선, 최종제품의 잔존 용제량을 최소화 하기 위한 기술개발방향은 역시 환경친화적인 수성 폴리우레탄을

이용하여 인조피혁을 제조하는 것이다.

특히 선진국에서는 인조피혁 제품의 인체 유독성 물질에 대한 환경규제를 점차 강화하고 있고, 이에따른 제품도 규제할 예정에 있어 대외경쟁력 확보 및 이에 대응하기 위한 방편으로 유기용제형의 우레탄 수지를 대체할 수 있는 non-solvent type의 우레탄 수지 개발이 필요하다. 또한 나이키, 아디다스 등 세계 유명 스포츠화 메이커에서도 유기용제형 우레탄 수지를 이용한 인조피혁 제품을 대체할 수 있는 수성우레탄 가공제품을 채택하려는 경향을 보이므로 이의 제품개발은 시급한 실정이다.

본 개발에서는 기존의 유기용제형 우레탄 수지를 대체하고자 수성 PU를 활용한 인조피혁을 제조하는 방법과 개발동향, 이의 문제점과 해결방법 등을 소개하여 환경친화성 인조피혁 개발에 도움이 되고자 한다.

2. 인조피혁의 개발배경 및 개요

2-1. 개발배경 및 개요

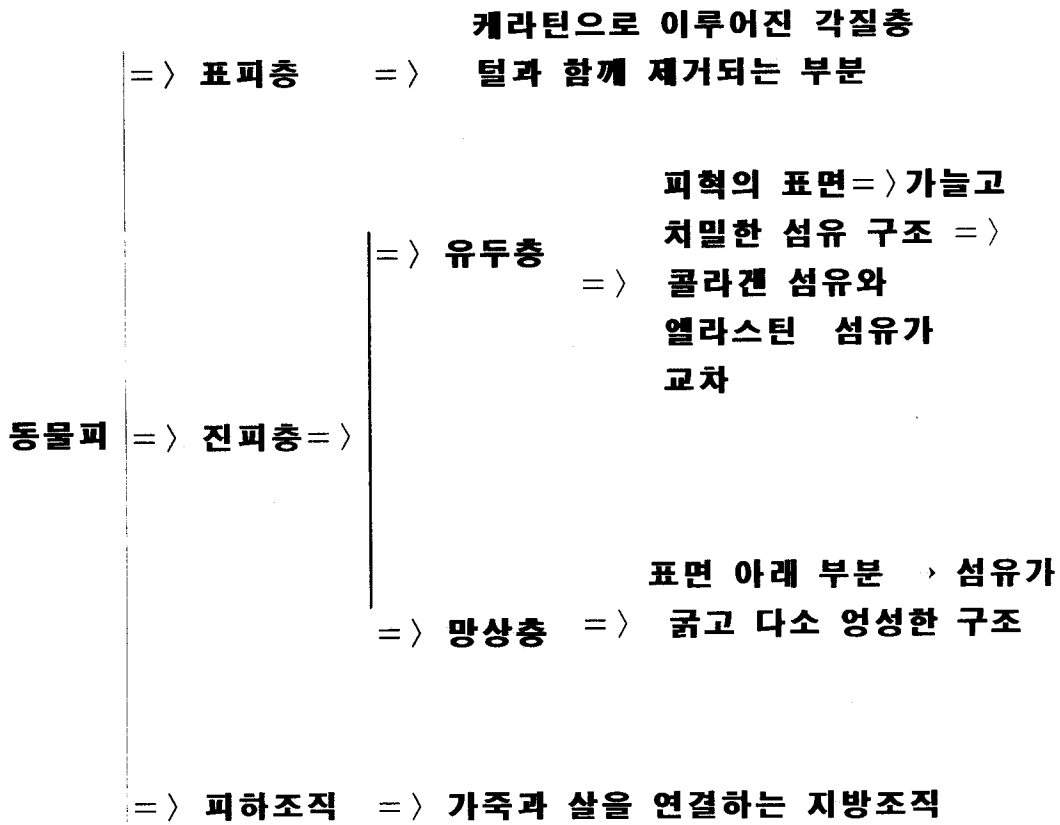
- 천연피혁과 같은 특성을 부여하여 이를 대체하고자 하는 목적으로 개발.
- 콜라겐의 조직과 비슷한 3차원적으로 교락된 망상구조의 부직포를 기재로서 이를 폴리에탄 수지로 가공, 후처리해서 제조
- 사용 소재, 제조공정과 그에 따른 피혁의 특성에 따라 편이상 인공피혁, 합성피혁, PVC Leather 등으로 구분
 - 인공피혁 : 초극세 섬유가 3차원적으로 치밀하게 교락된 부직포를 이용하여 폴리에탄 수지로 가공·감량한 다음, 염색 혹은 코팅 처리.
 - 합성피혁 : 일반 부직포 혹은 직물을 활용하여 우레탄 함침·코팅.
 1. Wet coagulation process
 2. Hot air dry process
 - PVC Leather : 폴리에탄 수지대신 PVC 수지를 활용하여 가공
 - => 환경오염 문제로 인하여 수요 감소중

2-2. 천연 피혁

- 동물의 껍질이며, 그 구성성분은 단백질이 주성분임.
- collagen, elastin, kelatin, albumine 등의 단백질 => 콜라겐 주성분

- 진피층의 구조는 콜라겐의 가는 섬유가 3차원적으로 교락된 치밀한 망상구조로 구성 => 천연피혁의 특성 => 인조피혁 제조 및 개발의 주안점

천연피혁의 구조



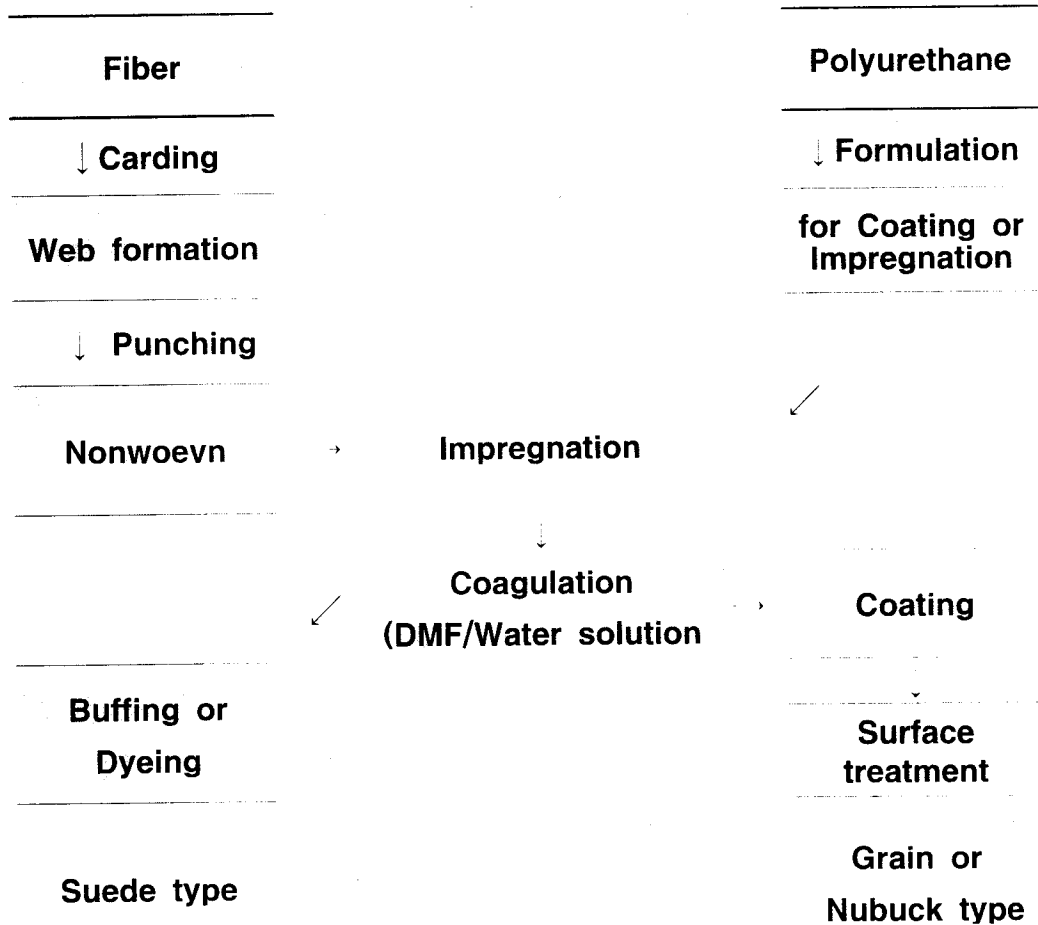
2-3. 천연피혁 대체품으로서의 인조피혁 개발의 주안점

- 천연피혁의 치밀한 섬유구조에 근접한 섬유 및 부직포 개발
 - 0.1 ~0.001 denier 수준의 초극세 섬유가 3차원적으로 치밀하게 교락된 부직포는 천연피혁의 미세 피브릴 섬유구조와 유사
- 고기능성 폴리우레탄 개발
- 인조피혁 제조 및 후가공 방법 개발

천연피혁과 인조피혁의 특성 차이

천 연 피 혁	인 조 피 혁
<ul style="list-style-type: none"> • 친 수 성 • 내세탁성 나쁨(수세에 의해 수축하고 딱딱해짐) • 무겁고 형태안정성 나쁨 • 팽윤하면 늘어남 • 균일치 않은 품질 • 습윤상태에서는 열에 약함 • 항균·방취성 나쁨 • pH가 조금만 변해도 노화 • 인열강도가 강함 	<ul style="list-style-type: none"> • 소수성 • 내세탁성 좋음 • 형태안정성이 좋음 • 습윤해도 신축성의 변화 적음 • 품질의 균일성 좋음 • 습윤에 의한 내열성 좋음 • 항균·방취성 좋음 • pH에 의한 변화는 없다. • 인열강도가 약함

**유기용제형
인조피혁 제조공정도**



3. 인조피혁용 폴리우레탄의 요구 물성

1. Mechanical properties

- 용도 및 hardness 선정
- polyol, isocyanate, chain extender 결정
- 초기반응의 고형분과 최종 고형분 결정

2. 내광성

- 자외선에 의한 황변劣化 → Quinonimide의 생성과 脫탄소분해에 의한 아민화합물의 산화
- 방향족 이소시아네이트계 폴리우레탄은 태양광선에 의해 황변 강도와 신을 저하.
- 금속이온 혼재시 광산화 촉진.
- 방향족 이소시아네이트 → 페닐기의 니트로화에 기인
- polypropylene glycol계 → PPG가 산화되어 Peroxide가 발생 반복에 의한 이중결합이 형성 → 황변

3. 내가수분해성

- 인간의 땀에는 유산,아미노산, 암모니아 등이 포함되어 있기 때문에 강한 가수분해제로 작용
- 폴리우레탄 결합은 흡수성때문에 가수분해 되기쉬움.
- 가수분해되는 순서는 Ester > Allophanate > Urethane > Buret
- 지방족계 우레탄은 방향족계 우레탄보다 안정

4. 내약품성

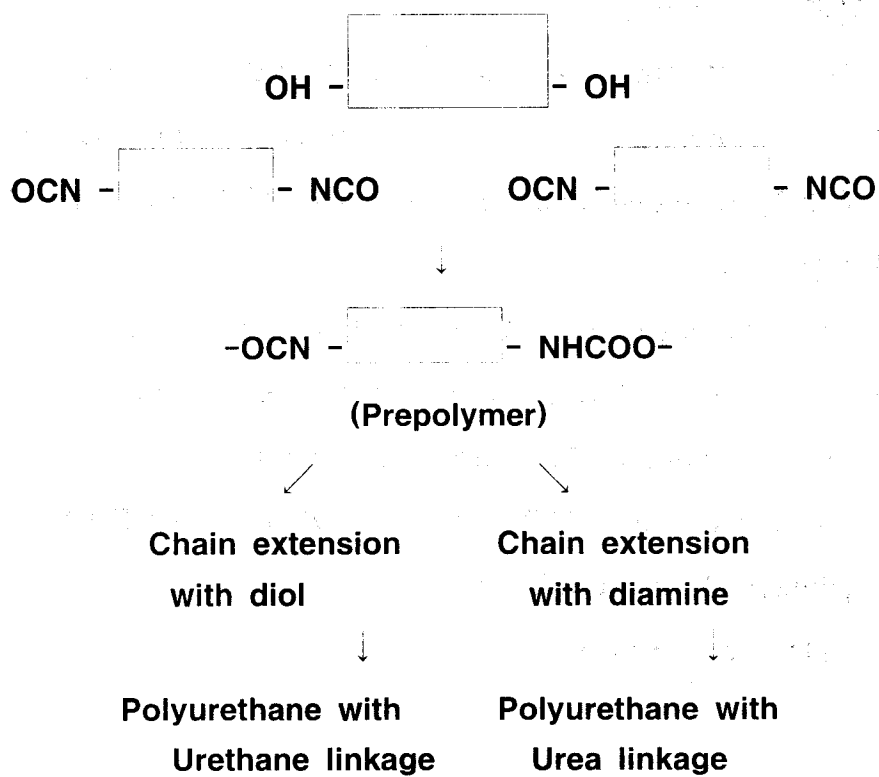
- 각종 약품에 대한 영향 확인
- 실온에서 16시간 담가두었을 때 전·후의 중량과 면적팽윤도를 측정(10% 염산 수용액, 20% 수산화나트륨 수용액, 타르펜, n-부탄올, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드, 톨루엔)

폴리우레탄 개요

- 이소시아네이트(NCO)기와 알코올($-OH$) 혹은 아민($-NH$)기의 부가반응에 의해 생성된 우레탄($NHCOO$)기와 우레아($NHCONH$)기를 함유하는 수지 총칭.
- 유리전이온도가 상이한 두가지 물질로 구성 → 고무와 같은 탄성 발현.
 - Hard segment : 유리전이온도가 상온이상이므로 분자쇄간의 미끌어짐을 방지 하는 가교점 역할.
 - Soft segment : 유리전이온도가 상온이하이므로 상온에서 계속적으로 분자 운동을 하고, 외력이 가해지면 soft segment 부분이 신장되고, 외력이 제거되면 다시 원상태로 되돌아 오는 탄성 발현.
- 폴리우레탄의 물리적 특성은 hard domain에 따라 변하며, hard domain의 내부 구조는 화학구조, hard segment의 길이, hard segment간의 응집정도에 의해 영향을 받음.
- Hard domain내의 hard segment들간의 물리적 결합은 외부변형에 의한 분자간 미끌어짐을 방지하는 역할.
 - Hard segment들간에는 수소결합에 의해 강한 물리적 결합.
 - Ester 폴리올을 사용한 중합의 경우 우레탄기의 N-H기와 폴리올의 C=O사이에 약한 수소결합.
- 폴리우레탄우레아의 수소결합은 하나의 Carbonyl(C=O)과 두 개의 Amide($-NH$)사이에 형성.
 - Amine 쇄연장제로 합성된 폴리우레탄-우레아가 더 높은 연화점.

- Hard domain의 규칙성 및 결정의 크기는 hard segment의 길이와 상관관계.
- Hard segment의 직선성에 의해 hard domain의 규칙성 영향
 - 탄소수가 짝수인 설편장제와 분자 구조가 대칭인 디이소시아네이트를 사용하여 중합된 폴리우레탄의 hard domain의 규칙성이 높아 열에 대한 안정성 우수.

폴리우레탄 반응 경로



4. 환경친화성 인조피혁 개발 배경

4-1. 종래의 인조피혁 제조시 문제점

- 유기용제가 함유된 우레탄을 활용한 제조방법 → 용제가 함유된 폐수와 폐기물이 다량 배출 ⇒ 유해한 작업환경, 수질오염 및 대기오염 유발.
- 환경방지 시설 필요.
- 복잡한 공정 ⇒ 대규모 설비.

4-2. 향후 인조피혁의 규제대상 물질

1. 심각한 환경적 혹은 인체유해를 유발하거나 가능성 있는 소재의 사용 억제 요청 (Nike)

- 돌연변이 유발성(Mutagenics) - 기형 유발성 (Teratogenic)
- 발암성 (Carcinogenic) - 생식 감소(Fertility Decreasing)
- 생체 축적성(Bioccumulative) - 호르몬 방해(Endocrine Disrupt)

2. 규제대상 물질

- Benzene, Cyclohexanone, Dimethyl Formamide, Formaldehyde
- Trichloroethylene, Vinylchloride, Methylene chloride
- Phenol, Bisphenol A, Tetrabromo bisphenol
- Butyl benzyl Phthalate(BBT), Di-n-butyl phthalate(DBP), Di-ethylhexyl phthalate(DEHP)
- Lead, Mercury, Hexavalent Chromium

4-3. 상용화 지연 요인

- 유기용제형 우레탄에 비해 건조속도가 느림
- 판매 단가 높음
- 내수성, 내용제성, 내열성 및 기계적 물성 미흡 ⇒ 구조변화를 통한 개선 ⇒ The use of polyol containing two reactive hydroxyl group and carboxyl group ⇒ 건조속도 증대, 형태안정성 우수
- 접착력 저하 ⇒ 내마모성 취약 ⇒ The use of sulfonated polyol ⇒ 건조속도 증대, 초기 접착력 향상
- 유연성, 통기·투습성, 촉감, Fulfilment feeling(충진감) 저하 ⇒ Foam coating process
- 별도의 가공장치 필요 ⇒ 종래의 건조공정인 열풍건조기로 건조시 부직포 겉면으로 편재(Migration) ⇒ 내부에 빈공간, 표면이 딱딱함, 밀도 불균일, 열악한 기계적 강도
- Steaming process, Wet coagulation process
 - 편재현상 미발생
 - 유연성, 통기성
 - 균일한 밀도
 - 우수한 기계적 강도.

4-4. 유기용제형과 수성 우레탄형 인조피혁 특성

유기용제형 인조피혁

- 유기용제형은 수용액 응고조에서 Wet coagulation에 의해 DMF 용제를 추출시켜 기공을 형성
- 폴리우레탄 수지내의 DMF가 수용액 응고조에서 물과 치환반응을 일으켜, 은층의 DMF는 응고조의 수용액상으로 물은 은층 내부로 이동하여 DMF가 빠져나간 자리에 기공이 형성.
- 연속기공, 통기성 및 투습성 우수.

인조피혁 물성에 미치는 변화인자

특성	변화인자	세부 인자
기계적 강도 - 인장강도 - 인열강도	Backing cloth	- 구성 섬유강도 - 결합상태 및 밀도 - Binder의 강도 및 접착상태
표면 마모강도	표면층	- 기공의 크기 및 균일성 - 피막수지의 강도 - 피막 두께
굴곡강도	표면층	- 피막의 온도에 따른 특성 - Backing cloth와 표면층의 접착강도 - 표면층의 다공질도 및 균일성 - 수지의 강도 - 피막두께
투습도 및 통기도	Backing cloth 표면층	- 다공도, 친수성 - 피막두께
외 관	표면마무리층	- 표면 도포체의 조성 - 표면 인쇄 및 Embossing

유기용제형과 수성 우레탄 피혁의 특성 비교

항 목	유기용제형	수성
Coaulation method	DMF/Water solution	Hot air dry
Embossing	Roller	Release paper
Air permeability	◎	×
Molding	◎	△
Fulfilment feeling	◎	△
Handling touch	Natural leather	×
Anti-abrasion	△	○

5. 인조피혁용 수성 우레탄 개발 동향

폴리우레탄은 (A) 폴리올, (B) 이소시아네이트 (C) Chain extender, (D) Non-reactive components(Catalyst, surfactants, fillers, additives)로 이루어지며, 그 합성 조성비 및 사용원료의 종류에 따라 다양한 물성을 나타낸다.

수성 PU는 일반적으로 유기용제형 PU에 비해 내수성, 내용제성, 내가수분해성 및 기계적 물성이 미흡하므로, 새로운 합성원료의 개발, 구조변화 및 개질을 통한 물성의 개선으로 유기용제형에 근접한 물성을 나타내는 수성 PU의 개발이 시급하다.

5-1. 폴리올 및 chain extender 변화

- High molecular weight of polyester polyol(2,000~3,000) ⇒ High elongation ⇒ Low tensile strength
- Polyether polyol ⇒ Low tensile strength
- Isophorone diisocyanate(IPDI) ⇒ Inherent softness ⇒ Low modulus ⇒ Low prepolymer viscosity ⇒ High tensile strength
- Tetramethyl xylene diisocyanate(TMxDI) ⇒ Low tensile strength
- Cyclomethyl bis-methylene isocyanate(H₁₂MDI), Methane-bis-4-phenyl isocyanate (MDI) ⇒ High modulus

Characteristics	Aqueous polyurethane(NCO/OH=1.7) ^a	
	1)	2)
Chain extender		
Mechanical properties of film		
100% Modulus (kg/cm ²)	23.17	19.63
Tensile strength (kg/cm ²)	303.4	309.3
Elongation at break (%)	740	797

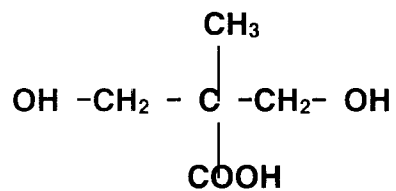
a) Polyester polyol/DMPA/IPDI/MXDA/DETA/Hydrazine

1) MXDA/DETA/Hydrazine/H₂O = 1.98 / 1.0 / 1.58 / 6.96 weight ratio

2) MXDA/DETA/Hydrazine/H₂O = 1.97 / 1.0 / 2.76 / 6.94 weight ratio

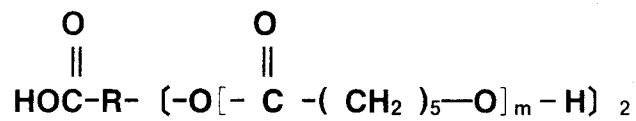
5-2. Ionomer의 변화

- 자기 유화를 위한 친수성기 부여 및 Chain extender로서 작용.
- Chain extender로서 작용하므로 입자안정성, 입자크기 및 hardness 조절이 제한적.
- Ionomer 함량 증가 = > 우수한 입자안정성 및 미세한 입자크기 = > hard segment 증가 = > Hard, Brittle
- 일반적으로 많이 사용되고 있는 Ionomer (DMPA) = > 고분자 사슬에 근접하게 위치 = > 이온기의 입체적 배치 불리.



(DMPA)

- DMPA에 비해 Solubility 양호 = > 유연성, 상용성, 작업성



(Polycaprolactone diol)

- Carboxyl group = > Ionomer로 사용 가능
- Carboxyl group의 균일한 분포

Ionomer에 대한 수성 우레탄 특성 평가

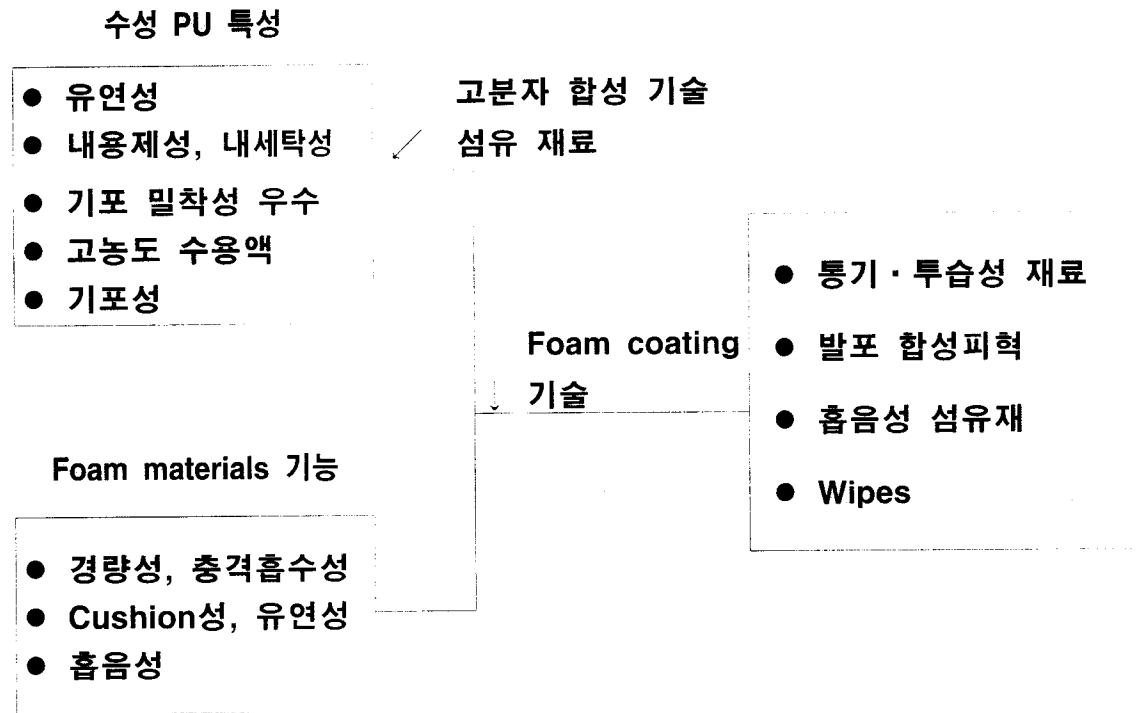
Characteristics	Aqueous polyurethane(NCO/OH=1.3)	
Comparative raw material	Polycaprolactone diol ¹⁾	DMPA ²⁾
Manufacturing		
Solubility of comparative raw material to MEK	Good	Poor
Evolution of gel	None	A little
Mechanical properties of film		
100% Modulus (kgf/cm ²)	10	25
Tensile strength (kgf/cm ²)	37	100
Elongation at break (%)	545	405
Adhesion to substrate		
Acryl film	Excellent	Poor
PET film	Excellent	Good
OPP film	Excellent	Good

1) PCL (Mw 1,000)/IPDI/1,4BG/BA

2) PCL (Mw 1,000)/IPDI/HMDA/DMPA

6. 인조피혁 개발 동향

6-1. Foam coating에 의한 고기능화



Foam coating of aqueous polymer

- 기계적 발포법 : Foam generator에 의한 발포
- 팽창성 micro cell 혼합법
- 응고 성막법
 - 감열 응고법 : 감열응고제 혼합
 - 이온 응고법 : 역이온성 혹은 다가 금속이온을 이용
- 다공물 혼합법 : Silica gel powder 등 혼합

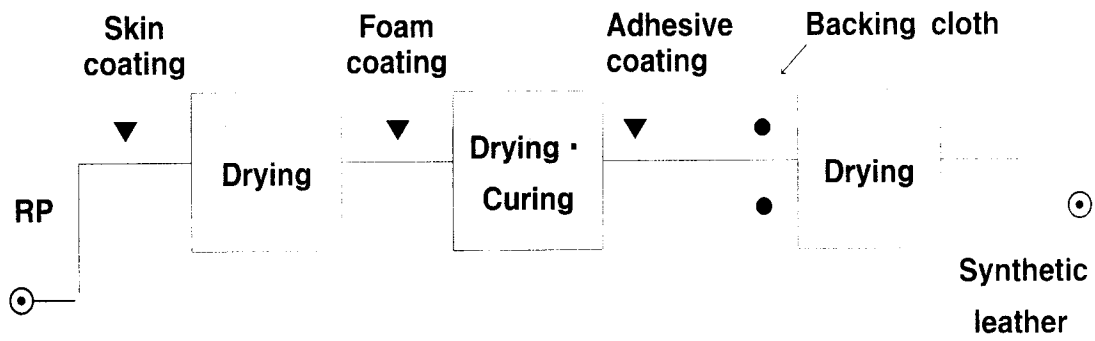
Foam coating for synthetic leather

- 수성 폴리우레탄으로 coating시 유기용제형 우레탄의 wet coagulation process에 의한 인조피혁에 비해 유연성, 통기·투습성, 촉감, Fulfilment feeling(충진감) 저하
- 일본 DIC사에서 인조피혁 Foam coating용 우레탄 개발 및 상용화 시도중

DIC사의 Foam coating용 우레탄 수지

제품명(DICFOAM)		점도 (cps)	특징			
			발포 배율	강도	내광성	탄성 회복율
F-505EL	우레탄/ NBR	7,000~ 12,000	3~5	◎	△	◎
F-520	Acrylic 변성 PU	7,000~ 10,000	2~5	○	△	○
F-701	Ether, Aromatic PU	5,000~ 10,000	2~5	○	△	○
F-800	Ester, Aliphatic PU	5,000~ 10,000	2~5	◎	◎	◎

Foam coating에 의한 인조피혁 제조



● Formulation

Skin coating		Foam coating	
PU Resin(30% solid content)	100	DICFOAM F-800	100
Pigment	10	Thickening agent	1~ 3
DMF	20	Catalyst	0.1 ~0.5
MEK	20	CaCO ₃	5~10
		Cellulose solution (4%)	1~3
		Silicone	0.5 ~1
		기포제	3 ~ 5

● Process

- 배합액 온도 : 15~30℃, 배합배율 : 2~4 (공기/배합액 용적비 : 1~3/1)
- Foam coating 도포량 : 0.2~ 2_{mm}
- 열처리 조건 : 100~120℃×2~4min → 140~160℃×2~4min

6-2. 습열 가공법과 습식법 활용

6-2-1. 습열 가공법 (Steaming process)

기존 용제 습식법에 비해 공정이 비교적 단순하고 용제를 사용하지 않음으로써 환경친화적인 측면에서도 유용하다. 이 기술은 일본 Ichikin Technical Co.이 개발하여 상용화 단계에 있으며, 국내 인조피혁 업체도 일본업체와의 기술제휴 등을 통하여 개발 실증단계에 있다.

수성 PU 습열가공 장치의 특징

- Impregnation : 균일한 함침
- Steaming process:
 - Micro-wave의 조사에 의한 가열과 동시에 steam 가열(wet heating)로 수지의 고착을 수행 Steam temperature : 100~110℃, Power of microwave : 10KW)
 - Micro-wave의 조사에 의한 부직포 내부 가열
→ 비교적 단시간에 응고 → 균일한 응고 및 고착
 - Wet heating으로 인해 Shrinkage 생략 가능
- Pre-heating : 특수한 근적외선 가열에 의한 효율적인 건조

수성 PU 습열가공에 의한 인조피혁 특성 (Ichikin Technical Co.)

Content Conditions	10% solution		15% solution		20% solution		
	M	S	M	S	M	S	DH
Weight of base material (kg)	55.47	57.47	55.34	56.68	55.39	57.12	57.80
Weight after Impregnation with aqueous solution (kg)	144.41	147.11	143.67	147.85	142.16	174.40	150.80
Pick up (%)	160.30	155.90	159.60	160.80	156.60	205.3	159.87
PU solid content (calculated, kg)	8.89	8.96	13.24	13.67	17.35	23.45	18.48
Weight after drying (kg)	62.85	63.29	68.12	62.23	72.37	73.68	58.90
PU solid content (kg)	7.38	5.82	12.78	5.55	19.68	16.56	1.1
PU solid content (%)	11.74	9.19	18.76	8.91	23.46	22.47	1.86
Rate of PU Adhesion(%)	83.0	64.9	96.5	65.17	97.75	70.61	5.95

M : Solidfied and adhered or fixed using microwave and wet heating om combination ;

S : Solidfied and adhered or fixed using only wet heating ;

DH : Solidfied and adhered or fixed using dry heating.

6-2-2. 습식법 (Wet coagulation process)

수용액 상태에서 고화시키는 공정으로서 유기용제 습식법과 유사하나, 유기 용제를 사용하지 않는 가공기술이다. 이 기술은 일본 인조피혁업체인 Kuraray사에서 상용화하고있는 공정이며, 국내 인조피혁업체에서도 이에 대한 개발을 진행중에 있다.

수성 PU 활용 습식법

- Thermally wet coagulation :
 - Warm water (70 ~100℃)의 수용액에 침지시켜 수지의 고착을 수행
 - Warm water에 의한 부직포 내부 cell 형성 → 균일한 응고 및 고착
- Washing : 수세 및 Heating gelling agent 제거
- Drying : 120~ 140℃ 건조

습열, 습식 가공법의 장점(열풍건조 비교)

- 우수한 유연성, fulfillment feeling, 탄성.
- 부직포 표면으로 수지가 migration되는 정도 낮음.
- 부직포의 섬유와 함침 PU 수지 사이에 void 형성.
- 미세한 void의 존재로 인해 Air permeability 양호.
- 수지의 migration되는 정도가 낮으므로 고고형분 우레탄 사용 가능.

유기용제형 습식법과 수성 습열, 습식 가공법의 특징

구분	유기용제 습식법	수성 습열 가공법	수성 습식법
공정	부직포 → 전처리 → 함침 → 응고 → 열탕 수세 → 건조	부직포 → 함침 → 습열고착 → 예비건조 → 건조	부직포 → 함침 → 응고 → 열탕 → 수세 → 건조
필요설비	- 전처리 설비 - PU 습식함침 / 응고 / 수세 설비 - DMF 회수 설비	- 수성 PU 습열 가공 설비 - 적외선 예비 건조	- 기존의 유기용제형 가공설비 활용
환경	- 용제 사용으로 인한 환경방지 시설 필요 - 방독 Mask 등 방독 기구 필요	- 환경 방지시설 및 기구 불필요	- 환경 방지시설 및 기구 불필요
공해대책	- 폐수에 DMF가 혼입 되어 있으므로 회수 시설 필요	- 물이 용제로서 사용 되므로 별도의 회수시 설 불필요	- 별도의 회수시설 불필요

7. 맺음말

수성 PU는 일반적으로 유기용제형 PU에 비해 건조속도가 느려 생산성이 낮고 내수성, 내용제성, 내가수분해성 및 기계적 물성이 미흡하며, 이러한 문제점들 때문에 인조피혁 분야에서 수성 PU의 적용이 지연되고 있다. 수성 PU의 이러한 문제점들은 바로 수성 PU의 본질, 즉 친수성과 결부되어 있으므로 구조변화를 통해 개선시키고 정밀한 분자설계를 통하여 제반 문제점을 해결해야 한다.

최근에는 새로운 원료의 개발, 설계 및 종합기술 등 다양한 방법으로 유기용제형에 근접한 물성을 나타내는 수성 PU의 개발에 집중하고 있으며, PU 제조업체와 인조피혁 가공업체간의 공동 연구로서 기존의 유기용제형에 근접한 제품개발이 이루어지고 있다.

수성 PU를 활용한 인조피혁 제조에서 도출되는 문제점을 하나씩 보완해나갈 때 상용화 시기는 앞당겨질 수 있으리라 생각되며, 그 중요성은 증가되리라 기대된다.

참고문헌

1. D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 133(1981)
2. R. Arnoldus, *J. Polym. Paint Color.*, **178**,(4226), 860(1988)
3. J. Levy, K. Lai and C. Bagg, *J. America Leather Coating Association*, **89**, 60(1996)
4. J. Holder, *J. America Leather Coating Association*, **90**, 82(1997)
5. D. Dietrich and J. N. Rieex, *Adhesives age*, february, **23**(1973)
6. US Patent 3437627, Wayandotte Chem. Cor.,(1969)
7. D. Dieterich, W. Keberle and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 40(1970)
8. D. Dieterich, W. Keberle and R. Wuest, *J. Oil. Colours chem. Assoc.*, **53**, 363(1970)
9. D. Dieterich and H. Reiff, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **4**, 112(1976);
Angew. Makromol. Chem., **26**, 85(1972)
10. D. Dieterich, W. Keberle and H. Witt, *Angew. Chem.*, **82**, 53(1970)
11. D. Dietrich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281(1981)
12. Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 435-443(1992)
13. US Patent 4098743, PPG industry,(1978)
14. US Patent 4203883, Textron. Inc.,(1980)
15. US Patent 5770264, Bayer A. G.,(1998)
16. US Patent 4408008, Mobay chemical cor.,(1983)
17. US Patent 4190566, Bayer A. G.,(1980)
18. R. E. Tirpak, P. H. Markusch, *J. Coat. Tech.*, **58**(738), 49(1986)