



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

(45) 공고일자 2009년06월19일  
 (11) 등록번호 10-0903772  
 (24) 등록일자 2009년06월12일

(51) Int. Cl.  
*C08L 75/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2002-0053376  
 (22) 출원일자 2002년09월05일  
 심사청구일자 2007년04월05일  
 (65) 공개번호 10-2003-0023493  
 (43) 공개일자 2003년03월19일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2001-00278041 2001년09월13일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US05237001 A1  
 JP06218886 A  
 JP10001560 A  
 JP02151653 A

(73) 특허권자  
**오카모토 가부시카가이사**  
 일본국 도쿄도 분쿄구 혼교 3-27-12  
 (72) 발명자  
**모리도시마사**  
 일본국421-0304시즈오카겐하이바라군요시다마치간  
 도1오카모토가부시카가이사시즈오카고조내  
**하토리요시나리**  
 일본국421-0304시즈오카겐하이바라군요시다마치간  
 도1오카모토가부시카가이사시즈오카고조내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김석중, 최규팔**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김란

**(54) 우레탄 수지계 표피재 및 그의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 종래의 연질 폴리염화비닐을 소재로 한 표피재를 대체할 수 있는 표피재를 제공한다. 이들 표피재는 자동차 차량내장재, 가구 표피재, 가방 소재 등 다양한 용도로 유용하다.

열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지 시트로 이루어지며, 쇼어(shore) A 경도가 60 내지 80 인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다. 상기 혼합수지 시트의 일면에 직물, 편물 또는 부직포 혹은 연질 발포체 시트층을 설치할 수 있다. 상기 열가소성 폴리우레탄은 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄이 바람직하고, 아크릴계 연질수지는 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질수지가 바람직하다. 또한, 상기 혼합수지에는 가소제를 배합할 수 있다.

상기 혼합수지 시트는 캘린더 가공하여 시트로 성형하는 것이 바람직하다. 이러한 성형시, 혼합수지에 (메트) 아크릴계 중합체 및 탄산칼슘을 배합하거나, 멜라민 시아놀레이트를 혼합수지 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부 배합하여 캘린더 가공성을 좋게 한다.

(72) 발명자

**노데라데츠오**

일본국421-0304시즈오카켄하이바라군요시다마치간  
도1오카모토가부시키가이샤시즈오카고쥬내

**가와이하루히데**

일본국421-0304시즈오카켄하이바라군요시다마치간  
도1오카모토가부시키가이샤시즈오카고쥬내

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

직물, 편물, 부직포 또는 연질 발포체 시트의 적어도 일면에, 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질 다층구조 수지 50 내지 5 중량%로 이루어지며, 쇼어 A 경도가 60 내지 80인 혼합수지층을 설치하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질 다층구조 수지 50 내지 5 중량%로 이루어지며 쇼어 A 경도가 60 내지 80인 혼합수지층과 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층으로 이루어지는 우레탄 수지계 표피재로서, 상기 혼합수지층 표면이 엠보싱가공되고 상기 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층이 원래 두께의 10 내지 60%의 두께로 압축되어 있는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층 이면에 직물, 편물 또는 부직포의 이면적층층을 설치한 우레탄 수지계 표피재.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 1 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합수지가 가소제를 포함하는 우레탄 수지계 표피재.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질 다층구조 수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지를 캘린더 가공하여 시트로 성형하고, 이 시트를 직물, 편물, 부직포 또는 연질 발포체 시트의 적어도 일면에 적층하여 일체화시키는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 기재된 우레탄 수지계 표피재의 제조방법.

**청구항 12**

연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트, 혹은 편직물 또는 부직포를 이면에 적층한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 위에, 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질 다층구조 수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지를 캘린더 가공하여 성형한 시트를 겹치고, 이 적층물을

엠보싱 롤러로 가열 및 가압하여 일체화함과 동시에 열가소성 우레탄 수지층에 엠보싱을 실시하고 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층을 원래 두께의 10 내지 60%의 두께로 압축시키는 것을 특징으로 하는 제 5 항에 따른 우레탄 수지계 표피재의 제조방법.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 혼합수지에 (메트)아크릴계 중합체를 배합하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법.

**청구항 14**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 혼합수지에 탄산칼슘을 배합하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법.

**청구항 15**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 혼합수지에 혼합수지 100 중량부에 대하여 멜라민 시아놀레이트 1 내지 15 중량부를 배합하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <1> 본 발명은, 자동차의 내장재료, 이륜차의 새들(saddle), 의자 등과 같은 가구, 등의 표면 소재로서 사용하는 표피재(표피용 재료)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지와 혼합수지 시트로 이루어지는 성형가능한 표피재, 또한 상기 시트의 이면에 편직물이나 발포 시트를 적층한 표피재에 관한 것이다. 그리고, 이들 표피재의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 도어, 좌석, 천정, 헤드레스트(headrest), 터노우 커버(tonneau cover), 선바이저(sunvisor), 계기판(instrument panel) 등과 같은 차량내장재의 표피재, 이륜차 새들의 표피재, 가방 소재의 표피재, 의자나 쇼파 등과 같은 가구 표피재에는 종래 일반적으로 연질 폴리염화비닐 시트가 사용되고 있다. 또, 이러한 표피재로서 직물, 편물 또는 부직포, 혹은 폴리올레핀 포움 등과 같은 시트 기재의 표면에 연질 폴리염화비닐층을 형성시킨 레더(leather)가 사용되고 있다.
- <3> 연질 폴리염화비닐의 경도는 다양하다. 일반적인 시트나 필름에 사용하는 연질 폴리염화비닐은, 폴리염화비닐 100 중량부에 가소제(프탈산 디에틸헥실)를 30 내지 50 중량부 배합했을 때의 경도를 갖는 것이지만, 자동차 등과 같은 차량내장재 등의 표피재에 사용하는 연질 폴리염화비닐은 폴리염화비닐 100 중량부에 가소제를 70 내지 100 중량부 배합했을 경우의 경도를 가진 것, 즉 매우 부드러운 것이 사용되고 있다.
- <4> 최근, 리사이클 문제에서, 종래 표피재인 연질 폴리염화비닐 대신 랜덤 폴리프로필렌, 에틸렌-아세트산비닐수지 및 수소첨가 스티렌-부타디엔 러버 등과 같은 폴리올레핀계 수지의 용도, 더 나아가 열가소성 폴리우레탄의 용도가 제안되어, 이들을 소재로 한 레더가 제안되어 있다.
- <5> 그러나, 폴리올레핀계 레더는 연질 폴리염화비닐 레더에 비해 표면이 손상되기 쉬운 점, 고주파 웰더(high-frequency welder)성이 없는 점, 부드러운 감이 불충분한 점 등과 같은 문제점이 있고, 난연성이 떨어지기 때문에 인산계나 붕산계의 난연제를 배합하지 않으면 규제를 감당할 수 있는 난연성을 갖지 못한다는 문제점이 있다.
- <6> 본 출원인은 앞서 유연성이 있고 내표면손상성이 우수하며, 고주파 웰더로 용착가공할 수 있는 표피재로서, 기재의 적어도 일면에 아크릴계 연질수지층을 설치하여 이루어지는 아크릴계 수지 레더를 제안하였다(일본국 특허출원 제 2000-349405호). 이 아크릴계 수지 레더는 종래의 연질 폴리염화비닐 레더를 대체할 수 있는 합성수지 레더로서 우수하지만, 흠집이 생기면 그 흠집으로부터 찢어지기 쉽다는 문제점, 예를 들어 재봉틀 등으로 봉제했을 경우 봉제부가 벌어지거나 봉제부로부터 찢어진다고 하는 문제점이 있다.

<7> 또, 열가소성 폴리우레탄 레더는 고무와 같이 반발성이 강하여, 연질 폴리염화비닐과 같은 지연탄성에 의한 자연스러운 부드러움이 없으므로 감촉이 떨어진다. 또한 부드러움을 내기 위해서는 가소제를 대량 배합할 필요가 있고, 그 때문에 가소제의 이행(移行), 브룸 등의 문제가 있다. 또한, 캘린더 가공성이 낮다는 문제가 있다.

<8> 종래, 열가소성 폴리우레탄 레더에 대해서, 편직물이나 부직포의 기재 위에 연질 폴리우레탄 포움층을 개재하여 열가소성 폴리우레탄 층을 형성시킨 레더가 알려져 있다. 이 기재 위에 연질 폴리우레탄 포움층을 개재하여 연질 폴리우레탄 포움층을 형성시키는 데는 여러 방법을 생각할 수 있지만, 발포시킨 연질 폴리우레탄 몰드 포움을 사용한 경우에는 그 포움이 가진 스킨층 때문에 기재나 열가소성 폴리우레탄층과의 접착성이 나쁘다는 문제점이 있다. 또, 기재에 미발포 폴리우레탄을 도포하고, 그 위에 열가소성 폴리우레탄층을 적층한 후, 미발포 우레탄을 발포시키는 방법은 균질한 제품이 수득되기 어렵고 가열에 의한 우레탄의 악화가 크다는 문제가 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<9> 본 발명은, 종래의 연질 폴리염화비닐을 사용한 표피재를 대체하는 표피재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 즉, 진공 성형 또는 압공(壓空) 성형에 적합한 시트상 우레탄 수지계 표피재, 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 인열(引裂) 강도가 높고 재봉틀 등으로 봉제했을 때 봉제부가 벌어지거나 봉제부로부터 찢어지지 않으며, 엠보싱 전사성이 양호하고 유연성 및 내표면손상성이 우수하며 고주파웰더로 용착가공가능한, 편직물 또는 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층을 이면에 적층한 우레탄 수지계 표피재, 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

<10> 본 발명은, 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지 시트로 이루어지며 쇼어(shore) A 경도가 60 내지 80 인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다. 또, 본 발명은 기재 일면에 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%로 이루어지며 쇼어 A 경도가 60 내지 80 인 혼합수지층을 설치한 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다. 기재로는 직물, 편물 또는 부직포, 혹은 연질 발포체 시트가 사용될 수 있다.

<11> 또, 본 발명은 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%로 이루어지며 쇼어 A 경도가 60 내지 80 인 혼합수지층과 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층으로 이루어지는 우레탄 수지계 표피재로서, 상기 혼합수지층 표면이 엠보싱 가공되고 상기 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층이 원래 두께의 10 내지 60% 두께로 압축되어 있는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다. 이러한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층의 이면에 직물, 편물 또는 부직포를 적층시킬 수도 있다.

<12> 상기 열가소성 폴리우레탄은 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄이 바람직하고, 아크릴계 연질수지는 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질수지가 바람직하다. 또, 상기 혼합수지에는 가소제를 배합할 수도 있다.

<13> 또한, 본 발명은 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량부와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질수지와 혼합수지를 캘린더 가공하여 시트로 성형하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법이다. 또, 본 발명은 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량부와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질수지와 혼합수지를 캘린더 가공하여 시트로 성형하고, 이 시트와 기재를 적층하여 일체화시키는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법이다.

<14> 그리고 본 발명은 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트, 혹은 편직물 또는 부직포를 이면에 적층한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 위에, 쇼어 A 경도 65 내지 95인 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량부와 쇼어 A 경도 50 내지 80인 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지를 캘린더 가공으로 성형한 시트를 겹치고, 이 적층물을 엠보싱 롤러로 가열 및 가압하여 일체화시킴과 동시에 열가소성 우레탄 수지층에 엠보싱을 실시하고, 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층을 원래 두께의 10 내지 60%의 두께로 압축시키는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재의 제조방법이다.

<15> 본 발명은 상기 우레탄 수지 표피재의 제조방법에 있어서, 혼합수지에 가소제를 배합할 수 있고, (메트)아크릴계 중합체를 배합할 수 있으며, 탄산칼슘을 배합할 수 있다. 또한, 혼합수지에 혼합수지 100 중량부에 대하여 벨라민 시아놀레이트 1 내지 15 중량부 배합할 수도 있다. 이들 배합에 의해 캘린더 가공성을 좋게 할 수 있

다.

<16> [발명의 실시형태]

<17> 본 발명은, 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지 시트로 이루어지며 쇼어 A 경도가 60 내지 80 인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다. 본 발명의 쇼어 A 경도는 ASTM D 2240으로 측정된 값(측정온도 23 °C)이다.

<18> 본 발명에서 사용하는 열가소성 폴리우레탄은, 디이소시아네이트 화합물과, 하이드록실기를 2 개 이상 가진 화합물을 반응시켜 수득할 수 있다. 그 중에서도, 장쇄 폴리올, 디이소시아네이트 및 쇄연장제로 구성된, 소위 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트로 이루어지는 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머(TPU)를 바람직하게 사용할 수 있다. 이들은 쇼어 A 경도로 65 내지 95인 수지경도, 특히 70 내지 80인 수지경도를 가지는 것이 바람직하다.

<19> 열가소성 폴리우레탄을 합성하기 위한 디이소시아네이트 화합물로는, 트릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 트리딘다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트, 수첨가 크실렌다이소시아네이트, 수첨가 디사이클로헥실메탄다이소시아네이트, 이소보론다이소시아네이트 등이 사용된다.

<20> 또한, 하이드록실기를 2 개 이상 가진 화합물로는, 아디핀산 및 프탈산 등과 같은 이염기산과 에틸렌글리콜 및 1,4-부탄디올 등과 같은 글리콜과의 축합반응물인 폴리에스테르계 폴리올; 에틸렌카보네이트 등과 같은 카보네이트와 글리콜과의 반응물인 폴리카보네이트계 폴리올; 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 등과 같은 폴리에테르계 폴리올 등이 사용된다. 본 발명의 시트상 성형재료에 있어서는, 그의 물성으로부터 폴리에테르계 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리에테르계 폴리올을 원료로 하는 열가소성 폴리우레탄은 내노화성 및 캘린더 가공성 이 우수하므로 이러한 관점으로부터도 바람직하다.

<21> 쇄연장제로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 부탄 1,2-디올, 부탄 1,3-디올, 부탄 1,4-디올, 부탄 2,3-디올 및 헥산디올 등과 같은 저분자 다가 알콜, 혹은 디아민, 물이 사용된다.

<22> 본 발명에서 사용하는 아크릴계 연질수지는 상온에서 연질 폴리염화비닐과 같이 유연성을 나타내는 수지이다. 이러한 아크릴계 연질수지는, 다층구조 중합체, 즉 2 종 이상의 아크릴계 중합체가 코어셸형 다층구조를 형성하고 있는 입자상 중합체가 바람직하다. 이들 아크릴계 연질수지는 상온에서 양호한 유연성을 나타내고 굴곡 내구성을 가지며 내후성이 우수하다. 그리고 경도가 쇼어 A로 50 내지 80, 특히 55 내지 65 인 것이 바람직하다.

<23> 본 발명에서 사용하는 아크릴계 연질수지의 일례를 나타낸다. 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 가진 적어도 1 종의 아크릴산 알킬에스테르 30 내지 99.9 중량%, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 적어도 1 종의 메타크릴산 알킬에스테르 0 내지 70 중량%, 공중합가능한 불포화 단량체 0 내지 30 중량%, 다관능 가교성 단량체 및/또는 다관능성 그래프트 단량체 0.1 내지 10 중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는, Tg 30 °C 이하인 적어도 1 층의 중합체층[A] 10 내지 90 중량부와, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 가진 적어도 1 종의 아크릴산 알킬에스테르 30 내지 99 중량%, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 적어도 1 종의 메타크릴산 알킬에스테르 1 내지 70 중량%, 공중합가능한 불포화 단량체 0 내지 30 중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는, Tg -20 내지 50 °C인 적어도 1 층의 중합체층[B] 90 내지 10 중량부와와의 조합으로 이루어지는 다층구조 중합체이며, 최외층이 중합체층[B]인 아크릴계 연질 다층구조 수지이다.

<24> 아크릴계 연질수지의 다른 예를 나타낸다. 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 아크릴산 알킬에스테르 60 내지 99.5 중량%, 공중합가능한 비닐기를 1 개 가진 단관능성 단량체 0 내지 39.5 중량%, 및 비닐기 또는 비닐리덴기를 적어도 2 개 가진 다관능성 단량체 0.5 내지 5 중량%를 중합하여 수득되는 고무층 30 내지 80 중량부와, 메타크릴산메틸 40 내지 100 중량%, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 아크릴산 알킬에스테르 0 내지 60 중량%, 및 공중합가능한 비닐기 또는 비닐리덴기를 가진 단량체 0 내지 20 중량%를 중합하여 수득되는 경질수지층 20 내지 70 중량부로 구성되며, 최외층이 경질수지층인 아크릴계 연질 다층구조 수지이다.

<25> 그리고 아크릴계 연질수지의 다른 예를 나타낸다. (A) 메틸메타크릴레이트 80 내지 98.99 중량%, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 아크릴산 알킬에스테르 1 내지 20 중량%, 다관능성 그래프트제 0.01 내지 1 중량% 및 다관능성 가교제 0 내지 0.5 중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 최내층인 경질 중합체층 5 내지 30 중량부; (B) 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 아크릴산 알킬에스테르 70 내지 99.5 중량%, 메틸메타크

릴레이트 0 내지 30 중량%, 다관능성 그래프트제 0.5 내지 5 중량% 및 다관능성 가교제 0 내지 5 중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 중간층인 경질 중합체층 20 내지 45 중량부; (C) 메틸메타크릴레이트 90 내지 99 중량% 및 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 가진 아크릴산 알킬에스테르 10 내지 1 중량%로 이루어지는 단량체 혼합물을 중합하여 이루어지는 최외층인 경질 중합체층 50 내지 75 중량부로 이루어지고, 평균입도가 0.01 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 인 아크릴계 연질 다층구조 수지이다.

- <26> 본 발명의 혼합수지에 있어서, 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지의 배합비율은 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 60 내지 5 중량%이고, 바람직하게는 열가소성 폴리우레탄 60 내지 90 중량%와 아크릴계 연질수지 40 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 열가소성 폴리우레탄 70 내지 90 중량%와 아크릴계 연질수지 30 내지 10 중량%이다. 열가소성 폴리우레탄이 50 중량% 미만에서는 인열강도가 충분하지 않아 찢어지기 쉬운 반면, 열가소성 폴리우레탄이 95 중량%를 초과하면 감축이 딱딱해져서 바람직하지 않으며 캘린더 가공의 가공온도가 높아져 분해할 우려가 있다.
- <27> 본 발명의 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지와 혼합수지에 가소제를 배합할 수 있다. 가소제 배합에 의해, 시트의 유연성 및 촉감을 개선시킬 수 있다. 또, 가소제 배합은 혼합수지의 캘린더 가공의 가공온도를 낮출 수 있고, 그 때문에 열가소성 폴리우레탄 가공시의 분해를 억제할 수 있다. 가소제로는 프탈산 디-2-에틸헥실, 프탈산 이소부틸 및 프탈산디이소데실 등과 같은 프탈산에스테르; 트리멜리트산 트리-2 에틸헥실 등과 같은 트리멜리트산 에스테르; 디-2-에틸헥실아디페이트, 디이소노닐아디페이트 및 디-2-에틸헥실세바케이트 등과 같은 지방족 이염기산 에스테르; 에폭시화 대두유 및 에폭시스테아린산 부틸 등과 같은 에폭시계 가소제, 인산 트리카레딜 등과 같은 인산에스테르계, 아세틸구연산 트리부틸 등과 같은 구연산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 그 가운데, 가소화 효율이 높고 브리드 등의 문제가 적다라는 관점에서, 특히 프탈산 에스테르, 트리멜리트산 에스테르 등의 방향족 카복실산 에스테르가 바람직하게 사용된다. 가소제의 배합량은 혼합수지 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 20 중량부이다. 대량으로 배합하면 이행 및 브리드를 일으키므로 바람직하지 않다.
- <28> 혼합수지에는, 추가로 필요에 따라 통상 합성수지의 배합에 사용되는 윤활제, 자외선흡수제, 광안정제, 안료, 향균제 등을 배합할 수 있다. 윤활제로는 스테아린산의 칼슘, 마그네슘, 아연 및 바륨 등의 지방족 금속염, 폴리에틸렌 왁스, 스테아린산, 알킬렌 비스지방산 아마이드 등이 사용될 수 있다. 자외선흡수제로는 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 등과 같은 벤조트리아졸계 자외선흡수제 등이 사용될 수 있다. 광안정제로는 비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 등과 같은 힌더드(hindered) 아민계 광안정화제 등이 사용될 수 있다. 향균제로는 은(silver)계 무기향균제 등이 사용될 수 있다.
- <29> 본 발명의 혼합수지를 소재로 하는 표피재는 쇼어 A 경도로 60 내지 80의 경도를 갖는다. 이 경도로 제조함으로써, 폴리염화비닐 100 중량부에 가소제(프탈산디에틸헥실)를 70 내지 100 중량부 배합한 연질 폴리염화비닐을 사용한 표피재와 비슷한 유연성, 촉감 및 감축을 가진 표피재를 수득할 수 있다.
- <30> 본 발명의 시트상 표피재는 다음과 같이 제조한다. 즉, 예를 들어 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지를 소정의 비율로 혼합하고, 필요에 따라 가소제 및 윤활제 등과 같은 첨가제를 배합하여 잘 혼련하고, 그 후 캘린더 성형 혹은 압출 성형에 의해 0.1 내지 1.0 mm 두께의 시트로 성형한다. 이어, 필요에 따라, 마블 프린트하거나 실리콘 변성 폴리카보네이트 폴리우레탄계 등의 탈광택 처리제를 도포하거나 압착(絞)물에 의한 압착 처리할 수도 있다.
- <31> 상기 혼합수지를 시트로 성형하기 위해서는 캘린더 가공에 의한 것이 바람직한데, 혼합수지에 (메트)아크릴계 중합체를 배합함으로써 캘린더 가공시의 용융장력을 조정할 수 있어 캘린더 가공을 원활하게 할 수 있다. 이 (메트)아크릴계 중합체는, 예를 들어 메타크릴산메틸 50 내지 90 중량% 및 이것과 공중합가능한 다른 에틸렌계 불포화 단량체 50 내지 5 중량%를 공중합하여 수득되는 분자량 50 내지 500만인 공중합체가 바람직하다. 다른 에틸렌계 불포화 단량체는, 예를 들어 탄소수 2 내지 18인 알코올의 메타크릴산 에스테르, 탄소수 2 내지 18인 알코올의 아크릴산 에스테르, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 말레산, 이타콘산 등이다. (메트)아크릴계 중합체의 배합량은 혼합수지 100 중량부에 대하여 0 내지 30 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부이다.
- <32> 또한, 상기 혼합수지에 탄산칼슘, 산화안티몬, 콜로이드상 실리카, 규산마그네슘, 수산화마그네슘 등과 같은 무기물질분말을 배합함으로써 캘린더 가공시의 점착성을 저하시키고 캘린더 가공을 원활하게 할 수 있다. 특히, 탄산칼슘이 바람직하다. 무기질의 배합량은 혼합수지 100 중량부에 대하여 0 내지 30 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부이다. 또한, 전사 성형(열전사, 성형동시전사 등)에서 압착 전사성(絞轉寫性)이 낮은 경우, 수소첨가 NBR(아크릴로니트릴-부타디엔 고무), ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 등의 상온에서 유

연하고 고온에서 용융장력이 높은 수지를 배합함으로써 압착 전사성을 개선할 수 있다.

- <33> 그리고 상기 혼합수지에 멜라민 시아놀레이트를 배합함에 의해 캘린더 가공성이 향상된다. 또, 혼합수지에 혼합물에 멜라민 시아놀레이트를 배합하면 재사용이 가능해진다. 즉, 캘린더 성형한 시트는 양 가장자리 귀부(耳部)를 절단하여 제품으로 만드는데 종래 이 귀부는 품질상 재사용할 수 없어 그로 인해 코스트가 높아졌지만, 멜라민 시아놀레이트를 배합하면 이 귀부를 다시 캘린더 성형하여 품질이 양호한 시트로 할 수 있다. 멜라민 시아놀레이트는 혼합수지 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 3 내지 10 중량부 배합한다. 배합량이 1 중량부 미만에서는 첨가한 효과가 발휘되지 않고, 15 중량부를 초과하면 부서지게 되어 표피재에 사용한 경우에는 봉제부나 절단부로부터 찢어지거나 크랙크가 벌어지기 쉬어 바람직하지 않다.
- <34> 본 발명의 혼합수지 시트로 이루어지는 표피재는, 진공성형 및 압공성형으로 성형하기에 적합하다. 그리고 자동차 등의 차량내장(좌석, 헤드레스트, 터노우 커버, 선바이저, 도어, 천정 등), 실내 내장재, 이륜차 새들의 표피재, 가구(의자, 소파 등)의 표피재 등으로 사용할 수 있다. 특히, 자동차 계기판(instrument panel)의 제조에 적합하다.
- <35> 자동차용 계기판의 경우, 유연한 감촉이며 촉감이 좋은 고급스러운 느낌이 있는 계기판은 슬러쉬(slush) 성형으로 성형하는 것이 보통이다. 즉, 슬러쉬 성형에 의해 우선 표피층을 성형하고 골재를 설치한 다음, 표피재와 골재 사이에 폴리우레탄 등의 발포원액을 주입하여 발포시켜 계기판을 제조하고 있다. 본 발명의 시트상 성형재료를 진공성형에 의해 계기판 형상으로 성형하고, 폴리우레탄 발포체 및 폴리올레핀 발포체 등과 같은 발포체를 통하여 골재와 일체화시켜 계기판을 제조할 수 있다. 이 계기판은 유연한 감촉으로 촉감이 좋고, 고급스러운 느낌이 있어 슬러쉬 성형에 의해 성형한 계기판과 비슷한 제품이다.
- <36> 본 발명은, 또한 기재 일면에, 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%로 이루어지고 쇼어 A 경도가 60 내지 80인 혼합수지층을 설치한 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다.
- <37> 이러한 혼합수지 및 그의 배합제는 전술한 것이 사용된다. 기재로는, 직물, 편물 또는 부직포가 사용될 수 있다. 이들 편직물의 소재는 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 면, 레이온, 이들의 혼방사 등이다. 편물로는 양면 편물, 천축(天竺) 편물 등이고, 직물로는 평(平)직물, 능(綾)직물, 주자(朱子)직물 등이다. 또한, 기재로는 연질 발포체 시트를 사용할 수 있다. 이러한 연질 발포체 시트는 폴리프로필렌 포움, 전자선 가교한 폴리에틸렌 포움, 폴리에틸렌 포움, 전자선 가교한 폴리에틸렌 포움, 폴리우레탄 포움, 등이다. 또한, 기재로는 직물, 편물 또는 부직포와 연질 발포체 시트와의 적층물을 사용할 수 있다. 이 경우에는, 직물, 편물 또는 부직포 - 연질 발포체 시트 - 혼합수지층의 구성을 채용하는 것이 바람직하다.
- <38> 상기 기재를 구비한 표피재는, 자동차 등의 차량내장(좌석, 헤드레스트, 터노우 커버, 선바이저, 천정 등), 실내 내장재, 이륜차 새들의 표피재, 가구(의자, 소파 등)의 표피재로 사용된다. 또, 합성수지 레더의 용도로도 사용되어 백(bag)과 같은 가방 소재, 가빠(kappa), 앞치마 등에 사용된다. 또, 연질 발포 시트를 기재로 한 레더도 차량내장(계기판, 도어, 천정 등)으로 사용할 수 있다. 그리고 기재의 편직물 양면에 혼합수지층을 설치한 것은 플렉서블 콘테이너(flexible container) 재료로 사용될 수 있다.
- <39> 본 발명에 따른 상기 기재를 구비한 표피재는 다음과 같이 제조한다. 즉, 예를 들어, 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지를 소정의 비율로 혼합하고, 필요에 따라 가소제 및 윤활제 등과 같은 첨가제를 배합하여 잘 혼련하고, 그 후 캘린더 성형 혹은 압출 성형에 의해 0.1 내지 5 mm 두께의 시트로 성형하여 혼합수지 시트를 만든다. 기재인 편직물에 접착제를 도포하고, 접착제 도포면에 상기 혼합수지 시트를 겹쳐 약간 가열가압하여 미끄러지지 않을 정도로 접착시킨다. 이어, 필요에 따라 마블 프린트하여 탈광택 처리제를 도포하고, 그 후 시트를 150 내지 200 °C로 가열하여 압착물로 가압한다. 가압에 의해 기재와 혼합수지 시트가 일체화되어 표피재가 수득된다. 또한, 기재인 편직물 양면에 혼합수지층을 설치할 수 있다. 또한, 폴리프로필렌 포움 시트 및 폴리우레탄 포움 시트 등과 같은 연질 발포체 시트에 접착제를 도포하고, 이 연질 발포체 시트면에 상기 와 같이 하여 혼합수지층을 형성시켜 표피재로 만들 수 있다. 특히, 연질 발포체 시트에 폴리우레탄 포움 시트를 사용한 경우에는 접착제없이 일체화하는 것이 가능하다.
- <40> 기재와 혼합수지 시트의 접착로는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체계 에멀전, 폴리염화비닐 페이스트, 2 액형 폴리우레탄 접착제 등이 사용될 수 있다. 이러한 접착제는, 기재면에 도포할 수도 있고, 혼합수지 시트면에 도포할 수도 있다. 기재와 폴리프로필렌 포움 시트, 및 폴리프로필렌 포움 시트와 혼합수지 시트를 접착시키기 위해서 폴리프로필렌 포움 시트의 적층면에 폴리우레탄계 프라이머층 또는 에폭시계 수지 프라이머층 등과 같은

접착성을 향상시키기 위한 프라이머층을 설치할 수도 있다.

- <41> 그리고 본 발명은, 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연질수지 50 내지 5 중량%로 이루어지고 쇼어 A 경도가 60 내지 80 인 혼합수지층과 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층으로 이루어지는 우레탄 수지계 표피재로서, 상기 혼합수지층 표면에 엠보싱 가공되고 상기 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층이 원래 두께의 10 내지 60% 두께로 압축되어 있는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지계 표피재이다.
- <42> 이러한 혼합수지 및 그의 배합물은 전술한 것이 사용된다. 또한, 혼합수지 대신 열가소성 폴리우레탄 단독으로 사용할 수도 있다. 또한, 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층은, 통상의 방법으로 제조한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움을 적절한 두께로 절단하여 수득한 발포체 시트로 구성되어 있다. 원료인 연질 폴리우레탄은 예를 들어 하기와 같이 폴리에테르형 폴리올 또는 폴리에스테르형 폴리올과 트릴렌 디이소시아네이트 등과 같은 디이소시아네이트를 원료로 사용하여 제조한다. 여기서, 폴리에테르형 폴리올은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세린의 폴리에틸렌 부가물(분자량 3000 내지 4000) 등이다. 폴리에스테르형 폴리올은, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 솔비톨 등의 폴리올과, 옥살산, 숙신산 및 말레산 등과 같은 디카복실산과의 축합에 의해 수득되는 양 말단 하이드록시기의 폴리에스테르이다. 슬래브 성형한 연질 폴리우레탄 포움을 적절한 두께로 절단하여 수득한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트를 사용함으로써, 엠보싱 전사성 및 열가소성 우레탄 수지의 접착성을 개선할 수 있다. 이러한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트의 밀도는 10 내지 50 kg/m<sup>3</sup>이 바람직하다.
- <43> 이러한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움은 단독층일 수 있지만, 편직물 또는 부직포이 이면에 적층되어 있을 수 있다. 이들 편직물의 소재는 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 면, 레이온, 이들의 혼방사 등이다. 편물로는 양면 편물 및 천축편물 등이고, 직물로는 평직물, 능직물 및 주자직물 등이다. 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트에 편직물 또는 부직포를 적층함에 있어서, 액상 접착제를 사용하면 적층물의 축감이 나빠지므로 화염융착(프레임 라미네이트), 핫멜트 필름에 의한 접착이 바람직하다. 편직물 또는 부직포를 이면에 적층한 표피재는 봉제가 가능하다. 또한, 편직물 또는 부직포로서 신축성 편직물 또는 부직포를 사용할 수 있다. 이러한 신축성 편직물 또는 부직포를 사용한 표피재는 진공(압공) 성형하기에 적합하다.
- <44> 본 발명의 슬래브 포움층을 구비한 표피재는, 소위 접착성 및 고주파 웰더성이 우수하여, 자동차 등의 차량내장(좌석, 헤드레스트, 터노우 커버, 선바이저, 천정 등), 실내 내장재, 이륜차 새들의 표피재, 가구(의자, 소파 등) 등의 표피재로 적합하다. 그리고 편직물 또는 부직포를 이면에 적층한 것은 봉제하여 마감처리하는 제품에 적합하고, 신축성있는 편직물 또는 부직포를 이면에 적층한 것은 진공(압공) 성형재료로 적합하다.
- <45> 본 발명의 슬래브 포움층을 구비한 표피재는 다음과 같이 제조한다. 즉, 예를 들어 열가소성 폴리우레탄과 아크릴계 연질수지의 소정비율의 혼합수지는 필요에 따라 가소제, 윤활제 등과 같은 첨가제를 배합하여 잘 혼련하고, 그 후 캘린더 성형 혹은 압출성형에 의해 0.1 내지 1.0 mm 두께의 시트로 성형하여 열가소성 우레탄 수지 시트를 만든다. 한편, 밀도 10 내지 50 kg/m<sup>3</sup>로 슬래브 성형한 연질 폴리우레탄 슬래브를, 두께 1 내지 5 mm로 절단하여 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트를 만들고, 필요에 따라 편직물 혹은 부직포를 이면에 적층한다.
- <46> 상기 제작한 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 위에, 상기 열가소성 우레탄 수지 시트를 겹치고, 이어 필요에 따라 마블 프린트하여 탈광택 처리제를 도포하고, 그 후에 시트를 150 내지 200 ℃로 가열하여 압착물로 가압한다. 가압에 의해 적층하여 일체화시키고, 열가소성 우레탄 수지층과 함께 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층에 엠보싱처리된 표피재가 수득된다. 가압시, 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트의 두께가 원래 두께의 10 내지 60%의 두께가 되도록 가압시킨다. 압축에 의해 접착성, 엠보싱 전사성, 외관이 양호한 표피재가 수득된다. 원래 두께의 10% 미만인 두께로 크게 압축시킨 경우에는 표피재의 발포제품으로서의 외관이 불량하다. 그리고 원래 두께의 10 내지 40%의 두께로 압축시킨 경우에는 표피재로서 매우 양호한 제품이 수득된다. 또한, 압축을 적게 하여 원래 두께의 60%를 초과하는 두께로 한 경우에는 마마자국 형상이 발생하고 좌굴(표피재를 굴곡시켰을 때, 자연스럽게 굴곡되는 것이 아니라 깊은 절곡의 구김이 생기는 현상)되기 쉬워 상품성이 없어진다.

<47> 실시예

<48> 다음에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<49> 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2

<50> 열가소성 폴리우레탄(UHE-75A: 미즈비시가가쿠 가부시키가이샤제, 에테르계 폴리올을 사용한 폴리우레탄, 쇼어 A 경도 77), 열가소성 폴리우레탄(UE-80: 미즈비시가가쿠 가부시키가이샤제, 에테르계 폴리올을 사용한 폴리우레탄, 쇼어 A 경도 80), 아크릴계 연질수지(SA-1000P: 가부시키가이샤 쿠라레이제, 쇼어 A 경도 70), 메타크릴 산메틸-아크릴산알킬 공중합체(메타브렌 P-530A: 미즈비시레이온 가부시키가이샤제), 탄산칼슘(NS-A: 닛토 혼카 고교 가부시키가이샤제), 항산화제(PEP-36: 아사히 덴카 고교 가부시키가이샤제), 가소제(#124: 가오 가부시키가이샤제, 프탈산에스테르), 윤활제(폴리에틸렌왁스), 자외선흡수제(벤조트리아졸계), 광안정제 (HALS) 및 안료 를, 표 1의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에 나타낸 비율(숫자는 중량부를 나타낸다)로 배합하고, 각각의 캘린더 가공온도로 캘린더 성형하여 두께 0.4 mm의 시트로 성형하여 표피재를 획득하였다.

<51> 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2로 제조한 시트 표피재에 대하여, 표면손상성, 내한성, 고주파 웰더성, 유연성, 롤가공성, 내열성 및 내광성을 조사하였다. 그 결과를 동시에 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 1 내지 5에서 획득한 표피재는 진공성형성이 양호하였다.

표 1

	실시예					비교예	
	1	2	3	4	5	1	2
UHE-75A	90	80	70	50	-	100	-
UE-80	-	-	-	-	80	-	-
SA-1000P	10	20	30	50	20	-	100
메타브렌 P-530A	5	5	5	5	5	10	10
탄산칼슘	10	10	10	10	10	10	10
항산화제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
가소제	-	-	-	-	10	-	-
윤활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
자외선흡수제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
광안정제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
안료	미량						
캘린더가공온도(℃)	170	165	165	160	155	175	165
(시험)							
표면 손상성	○	○	○	○	○	○	○
내한성	-50	-50	-40	-30	-50	-50	-20
고주파웰더성	○	○	○	○	○	○	○
유연성(외관)	△~○	◎	◎	○	○	△	△~×
롤가공성	△~○	○	○	○	○	×	○
내열성(급)	4	5	5	5	4	4	5
내광성(급)	4	5	5	5	4	3	5
쇼어 A 경도	76	74	74	71	76	77	70

<52>

<53> 표 1에 있어서, 표면손상성은 JISK 7204에 준하여 측정하였다. 단, 마모륵은 CS-10, 하중은 1 kgf×2000회로 하였다.

<54> 내한성은, JISK 6772에 준하여 합격하는 가장 낮은 온도를 나타내었다.

<55> 고주파 웰더성은, 시판 기계를 사용하여 실제 용착가공하여 혼합수지들의 접착성을 박리실험에 의해 평가하였다. ○는 박리시에 재료과괴, ×는 박리시에 계면박리를 표시한다.

<56> 유연성은, 제조한 각각의 표피재를 손으로 만져 그 감촉을 연질 폴리염화비닐(폴리염화비닐 100 중량부에 가소제 프탈산디에틸헥실 100 중량부 배합한 폴리염화비닐) 시트 표피재와 대비하여 평가하였다. ○는 연질 폴리염화비닐 표피재와 같은 감촉을 나타내고, △는 연질 폴리염화비닐 표피재보다 약간 단단한 감촉을 나타내며, ×는 감촉이 단단하여 연질 폴리염화비닐 표피재의 대체불가를 표시한다.

- <57> 를 가공성은, 캘린더 가공온도(적절한 용착온도로 되어 있다)에서 30 분 경과후의 점착성으로 가공성을 평가하였다. ○는 알맞은 점착, △는 약간 점착, ×는 점착을 표시한다.
- <58> 내열성은, 110 ℃에서 500 시간 방치한 후의 변색을 측정평가하였다.
- <59> 내광성은, JIS-B-7751에 준하여, 블랙패널 온도 83 ℃의 자외선 카본아크식 내광시험기로 300 시간 조사후의 변색을 평가하였다.
- <60> 실시예 6
- <61> 실시예 1에서 제조한 두께 0.4 mm의 시트 2 매를 라미네이트하여 엠보싱 가공하고, 그 표면에 실리콘 변성 폴리 카보네이트 폴리우레탄계 염(艶)조정제를 도포하여 표피재를 수득하였다. 그 표피재를 계기판 형상으로 진공 성형하고 여기에 골재를 배치하여 성형한 표피재와 골재 사이에 발포성 폴리우레탄액을 흘려 넣고, 발포시켜 계기판을 제조하였다. 소프트한 감촉의 고급스러운 계기판이 수득되었다.
- <62> 실시예 7 내지 11 및 비교예 3 내지 4
- <63> 표 1에 나타난 실시예 1 내지 5의 배합물을, 표 1에 나타난 캘린더 가공온도에서 캘린더 성형하여 두께 0.25 mm의 시트를 만들었다. (실시예 7은 실시예 1의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 실시예 8에서는 실시예 2의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 실시예 9에서는 실시예 3의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 실시예 10에서는 실시예 4의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 실시예 11에서는 실시예 5의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 비교예 3에서는 비교예 1의 배합물 및 캘린더 가공온도를 사용하였다. 비교예 4에서는 비교예 2의 배합물 및 캘린더 가공 온도를 나타내었다.)
- <64> 레이온과 폴리에스테르 섬유 혼방사(혼합비율은 레이온 7:폴리에스테르 섬유 3)로 짠 천축편물에 에틸렌-아세트산비닐계 에멀전 접착제를 도포하였다. 이 접착제 도포면에 상기 캘린더 성형한 각각의 시트를 겹치고 약간 가열가압하여 미끄럽지 않은 정도로 접착시켰다. 그 후에 시트를 180 ℃로 가열하고, 상온의 압착롤과 고무롤로 가압하였다. 천축편물과 혼합수지 시트가 일체화되어 본 발명의 도톨도톨한 모양(紋模樣)이 있는 레더형 표피재를 수득하였다.
- <65> 본 실시예 7 내지 11 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 표피재의 표면손상성, 내한성, 고주파 웰더성, 유연성, 물가공성, 내열성 및 내광성은 실시예 1 내지 5와 동일한 결과였다. 또한, 이들 표피재의 봉제부의 벌어짐 상태를 평가하였다. 본 평가는 각 표피재를 사용하여 의자의 상부를 봉제하여 그의 봉제부 상태를 눈으로 관찰하였다. 실시예 7 내지 11 및 비교예 3은 봉제부가 벌어지지 않았다. 이에 대하여, 비교예 4는 봉제부가 벌어져 상품성이 없었다.
- <66> 실시예 12
- <67> 실시예 12 내지 19 및 비교예 5 내지 6에서 사용하는 열가소성 우레탄 수지 시트를 다음의 제조방법으로 제조하였다.
- <68> 열가소성 폴리우레탄(UHE-75A: 미츠비시가가쿠 가부시키가이샤제, 에테르계 폴리올을 사용한 폴리우레탄, 쇼어 A 경도 77), 열가소성 폴리우레탄(UE-80: 미츠비시가가쿠 가부시키가이샤제, 에테르계 폴리올을 사용한 폴리우레탄, 쇼어 A 경도 80), 아크릴계 연질수지(SA-1000P: 가부시키가이샤 쿠라레이제, 쇼어 A 경도 70), 메타크릴산메틸-아크릴산알킬 공중합체(메타브렌 P-530A: 미츠비시레이온 가부시키가이샤제), 탄산칼슘(NS-A: 닛토 혼카고교 가부시키가이샤제), 황산화제(PEP-36: 아사히 덴카 고교 가부시키가이샤제), 가소제(#124: 가오 가부시키가이샤제, 프탈산에스테르), 윤활제(폴리에틸렌 왁스), 자외선 흡수제(벤조트리아졸계), 광안정제 (HALS) 및 안료를, 표 2의 실시예 12 내지 20 및 비교예 5 내지 6에 나타난 비율(숫자는 중량부를 나타낸다)로 배합하고, 이들 배합물을 각각의 캘린더 가공온도로 캘린더 성형하여 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 제조하였다.
- <69> 두께 3 mm, 밀도 40 kg/m<sup>3</sup>의 폴리에테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트(500EA: 구라키 보우세키 가부시키가이샤제) 위에, 표 2의 실시예 12의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 겹쳐 180 ℃로 가열

하고, 엠보싱롤러를 통하여 가열 라미네이트와 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 두께 1.0 mm[연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 층은 두께 약 0.85 mm(원래 두께의 28%)로 압축되었다]의 양호하게 엠보싱 전사된 표피재가 수득되었다. 이 표피재는, 이룬차 새들용 접착 표피재로서 적합하였다. 또한, 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트층 두께는 칼집을 내어 단면을 노출시키고 노기스(nonius)로 측정하였다.

<70> 실시예 13

<71> 30 굵기의 폴리에스테르 레이온 혼방의 매끄러운 편물 위에, 핫멜트 필름(아이세로 가가쿠 가부시키가이샤제), 두께 3 mm이고 밀도 40 kg/m<sup>3</sup>인 폴리에테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트, 및 표 2의 실시예 13의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 차례로 겹쳐 180 °C로 가열하고, 엠보싱롤러를 통하여 네 개의 층을 가열 라미네이트함과 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 두께 1.2 mm[연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 층은 두께 약 0.75 mm(원래 두께의 25%)로 압축되었다]의 양호하게 엠보싱 전사된 표피재가 수득되었다. 이 표피재는, 의자용 봉제 표피재로서 적합하였다.

<72> 실시예 14

<73> 두께 3 mm이고 밀도 30 kg/m<sup>3</sup>인 폴리에스테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트(40M5: 구라키 보우세키 가부시키가이샤제)에 두께 0.2 mm의 양모질 나일론 (woolly nylon) 천축편물을 프레임 라미네이트하였다. 이 라미네이트 연질 폴리우레탄 슬래브 포움층면에, 표 2의 실시예 14의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 겹쳐 180 °C로 가열하고, 엠보싱롤러를 통하여 가열 라미네이트함과 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 두께 1.1 mm[연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 층은 두께 약 0.75 mm(원래 두께의 25%)로 압축되었다]의 양호하게 엠보싱 전사된 표피재가 수득되었다. 이 표피재는, 이룬차 새들용 고주파 웰더적용 표피재로서 적합하였다.

<74> 실시예 15

<75> 210 테니아 폴리우레탄 탄성사(스판텍스) 평직물 위에, 두께 3 mm이고 밀도 40 kg/m<sup>3</sup>인 폴리에테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트, 및 표 2의 실시예 15의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트(이면에 우레탄계 접착제를 도포하였다)를 차례로 겹쳐 180 °C로 가열하고, 엠보싱롤러를 통하여 가열 라미네이트함과 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 두께 1.2 mm[연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 층은 두께 약 0.75 mm(원래 두께의 25%)로 압축되었다]의 양호하게 엠보싱 전사된 표피재가 수득되었다. 이 표피재는, 이룬차 새들용 진공성형 표피재로서 적합하였다.

<76> 실시예 16

<77> 두께 0.31 mm의 폴리우레탄 스팬 본드 부직포(에스판시오네 UHF80: 가네보우 고우센 가부시키가이샤제) 위에 두께 3 mm이고 밀도 40 kg/m<sup>3</sup>인 폴리에테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트, 및 표 2의 실시예 16의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 차례로 겹쳐 우레탄계 접착제를 사용하고 180 °C로 가열하여, 엠보싱롤러를 통하여 가열 라미네이트함과 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 두께 1.2 mm[연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 층은 두께 약 0.74 mm(원래 두께의 25%)로 압축되었다]의 양호하게 엠보싱 전사된 표피재가 수득되었다. 이 표피재는, 이룬차 새들용 진공성형 표피재로서 적합하였다.

<78> 실시예 17 내지 19 및 비교예 5 내지 6

<79> 두께 3 mm이고 밀도 40 kg/m<sup>3</sup>인 폴리에테르계 연질 폴리우레탄 슬래브 포움 시트 위에, 표 2의 실시예 17 내지 19 및 비교예 5 내지 6의 조성의 두께 0.15 mm의 열가소성 우레탄 수지 시트를 각각 겹쳐 180 °C로 가열하고, 엠보싱롤러를 통하여 가열 라미네이트함과 동시에 엠보싱하였다. 엠보싱은 열가소성 우레탄 수지 시트면으로부터 실시하였다. 그리고, 엠보싱 처리시의 롤 갭의 조건을 바꾸어 실시예 17 내지 19 및 비교예 5 내지 6의 표피재를 제조하였다.

<80> 또한, 실시예 12 내지 19 및 비교예 5 내지 6에 대하여, 표피재 두께 및 포움 시트층의 두께를 측정하였다. 엠보싱 처리후의 포움 시트층의 잔존 두께율(즉, 엠보싱 처리전의 포움 시트층 두께에 대한 엠보싱 처리후의 포움층 두께의 백분율)을 산출하였다. 그리고, 표피재의 외관을 조사하였다. 이들 결과를 표 2에 나타내었다.

<81> 표 2

	실시예								비교예	
	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6
UHE-75A	90	80	70	50	-	80	80	80	80	80
UE-80	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-
SA-1000P	10	20	30	50	20	20	20	20	20	20
메타브렌 P-530A	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
탄산칼슘	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
항산화제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
가소제	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
윤활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
자외선흡수제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
광안정제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
안료	미량	미량	미량							
캘린더가공온도(℃)	170	165	165	160	155	165	165	165	165	165
엠보싱후의 표피재 두께(mm)	1.0	1.2	1.1	1.2	1.2	0.45	1.65	2.25	0.3	2.55
엠보싱후의 포움시트 두께(mm)	0.85	0.75	0.75	0.75	0.74	0.3	1.2	1.80	0.15	2.10
포움시트의 잔존두께율(%)	28	25	25	25	25	10	40	60	5	70
표피재의 외관평가	양호	마마자국 형상이 약간있음. 좌골질 있음	외관이 나쁨	마마자국 형상이 있음 좌골질 심함						

<82>

<83> 실시예 20 내지 28 및 비교예 7 내지 8

<84>

열가소성 폴리우레탄(UHE-75A10: 미즈비시가가쿠 가부시키가이샤제, 에테르계 폴리올을 사용한 열가소성 폴리우레탄, 쇼어 A 경도 77), 아크릴계 연질수지 (SA-1000P: 가부시키가이샤 쿠라레이제, 쇼어 A 경도 70), 메타크릴 산메틸-아크릴산알킬 공중합체(메타브렌 P-530A: 미즈비시레이온 가부시키가이샤제), 탄산칼슘, 항산화제(페놀계), 자외선흡수제(벤조트리아졸계), 광안정제(헌더드 아민계), 과염소산나트륨, 탄산칼슘, 윤활제(폴리에틸렌 왁스), 가소제(프탈산에스테르계), 안료 및 멜라민 시아놀레이트(MC-610, MC-640: 닛산가가쿠 고교 가부시키가이샤제)를 표 3의 실시예 20 내지 28 및 비교예 7 내지 8에 나타낸 비율(숫자는 중량부를 나타낸다)로 배합하여 수지조성물을 만들었다.

<85>

이들 수지조성물에 대하여 쇼어 A 경도 및 롤링성을 조사하였다. 롤링성은, 우선 수지배합물이 캘린더 가공에 적합한 경도가 되는 온도를 측정하고, 그 온도로 2 롤의 테스트롤(겹 간격 0.3 mm)을 사용하고, 각 조성물 100 g을 각각 롤링하여, 5 분마다 롤면의 프레드 아웃 및 조성물의 윤활성(점착성)을 평가하고, 캘린더가공에 지장

이 없는 레벨의 최장시간을 나타내었다. 이 평가는 60 분까지 실시하였다. 그 결과를 함께 표 3에 나타내었다. 또한, 45분 이상이면 안정한 캘린더 가공을 행할 수 있고 60 분이상이면 귀부를 캘린더 가공에 재사용하는 것이 가능하다.

<86> 표 3

	실시에										비교예	
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	7	8	
UHE-75A	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
SA-1000P	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
메타브렌 P-530A	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
항산화제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
자외선흡수제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
광안정제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
과염소산나트륨	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
탄산칼슘	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
윤활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
가소제	5	10	5	10	5	5	15	20	5	-	5	
안료	미량	미량	미량	미량	미량	미량	미량	미량	미량	미량	미량	
MC-610	5	5	-	-	3	1	5	5	15	-	-	
MC-640	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	
(시험)												
틀림온도	165	163	165	163	165	165	165	160	165	165	165	
틀림성(분)	6.0이상	6.0이상	6.0이상	6.0이상	5.0	4.5	6.0	6.0	6.0이상	4.0	4.0	
경도:쇼어 A	71	69	71	70	70	70	66	63	73	72	70	

<87>  
<88> 실시예 29

<89> 실시예 20의 수지조성물을 캘린더 성형에 의해 두께 0.25 mm의 시트를 성형하였다. 폴리에스테르 섬유의 천측 편물에 우레탄계 접착제를 도포하였다. 이 접착제 도포면에 상기 시트를 겹치고 약간 가열가압하여 미끄러지지 않을 정도로 접착시켰다. 그 후에, 시트를 180 °C로 가열하고 상온의 압착물과 고무롤로 가압하였다. 천측편물과 혼합수지 시트가 일체화되어 도톰도톰한 모양이 있는 레더형 표피제를 수득하였다. 이 표피제는 표면손상성, 내한성, 고주파 웰더성, 유연성, 롤가공성, 내열성, 내광성이 우수하였다.

**발명의 효과**

<90> 열가소성 폴리우레탄 50 내지 95 중량%와 아크릴계 연결수지 50 내지 5 중량%와의 혼합수지 시트로 이루어지는

본 발명의 표피재는, 연질 폴리염화비닐 시트로 이루어지는 표피재와 같이 유연성이 양호하고, 촉감 및 감촉이 우수하다. 또한, 진공성형 및 압공성형에 적합하다. 복원성, 내열성, 내광성, 후내한성, 내표면손상성이 우수하고, 고주파 웰더에 의해 용착가공할 수 있는 이점이 있다.

<91> 또한, 상기 혼합수지 시트에 편직물 등의 기재를 이면에 적층한 본 발명의 표피재는, 상기 이점을 가짐과 동시에 재봉틀 등으로 봉제하였을 경우 봉제부가 벌어지거나 봉제부로부터 찢어지거나 하지 않는 이점이 있으며, 종래 연질 폴리염화비닐 레더를 대체할 수 있는 표피재로서 유용하다. 또한, 연질 폴리우레탄 슬래브 폼 시트로 이면에 적층한 본 발명의 표피재는, 상기 이점을 가지며 엠보싱 전사성이 우수하므로 미려하고 내구성이 양호한 엠보싱을 실시할 수 있다.

<92> 본 발명의 표피재는, 자동차의 차량내장재, 가구의 표피재, 가방 소재 등의 각종 용도로 유용하다. 본 발명의 표피재를 캘린더 가공으로 제조할 때 혼합수지에 멜라민 시아놀레이트를 배합함으로써 캘린더 가공성이 향상된다.