



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0088330
(43) 공개일자 2016년07월25일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>D06N 3/14</i> (2006.01) <i>C08G 18/08</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/12</i> (2006.01) <i>C08G 18/32</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/44</i> (2006.01) <i>C08G 18/48</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/66</i> (2006.01) <i>C08G 18/75</i> (2006.01)
 <i>C08G 18/76</i> (2006.01) <i>D06N 3/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>D06N 3/146</i> (2013.01)
 <i>C08G 18/0823</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7015053
 (22) 출원일자(국제) 2016년11월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년06월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/080213
 (87) 국제공개번호 WO 2015/076204
 국제공개일자 2015년05월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2013-240561 2013년11월21일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 도레이 카부시카이가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1</p> <p>(72) 발명자
 무라하라, 히사시
 일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스 츠구 900반치 1 도레이 카부시카이가이샤 기후고쵸 내</p> <p>나카이, 슌이치로
 일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스 츠구 900반치 1 도레이 카부시카이가이샤 기후고쵸 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 박보현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **시트상물**

(57) 요약

본 발명은, 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재와 하기 폴리우레탄 수지를 갖는 시트상물이다. 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올 유래의 구조를 갖고, 상기 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 함유하고, 하기 (I) 내지 (III), 또는 (I) (II) 및 (IV)를 만족한다. (I) 상기 폴리우레탄 수지의 분자에, 카르보네이트 결합과, 에테르 결합 및/또는 에스테르 결합을 함유한다. (II) 폴리우레탄 수지에 있어서의 우레단기와 우레아기의 합계가 7 내지 11질량%이다. (III) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80질량% 내지 100질량%가, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올이다. (IV) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80질량% 내지 100질량%가, 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/12 (2013.01)
C08G 18/3234 (2013.01)
C08G 18/3243 (2013.01)
C08G 18/44 (2013.01)
C08G 18/4854 (2013.01)
C08G 18/6692 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)
C08G 18/7671 (2013.01)
D06N 3/0004 (2013.01)

(72) 발명자

마츠자키, 유키히로

일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스
즈구 900반치 1 도레이 카부시카이가이샤 기후고쵸
내

니시무라, 마코토

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반
1고 도레이 카부시카이가이샤 시가지교쵸 내

명세서

청구범위

청구항 1

극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재 및

상기 섬유질 기재에의 결합제로서, 폴리우레탄 수지를 함유하며,

상기 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올 유래의 구조를 함유하고, 상기 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 함유하고,

하기 (I) 내지 (III)을 만족하는 것인 시트상물.

(I) 상기 폴리우레탄 수지의 분자에, 카르보네이트 결합과, 에테르 결합 및/또는 에스테르 결합을 함유한다.

(II) 폴리우레탄 수지에 있어서의 우레탄기와 우레아기의 합계가 7 내지 11질량%이다.

(III) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80 내지 100질량%가, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올이다.

청구항 2

극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재 및

상기 섬유질 기재에의 결합제로서, 폴리우레탄 수지를 함유하며,

상기 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올 유래의 구조를 함유하고, 상기 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 함유하고,

하기 (I), (II) 및 (IV)를 만족하는 것인 시트상물.

(I) 상기 폴리우레탄 수지의 분자에, 카르보네이트 결합과, 에테르 결합 및/또는 에스테르 결합을 함유한다.

(II) 폴리우레탄 수지에 있어서의 우레탄기와 우레아기의 합계가 7 내지 11질량%이다.

(IV) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80 내지 100질량%가, 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올의 용점이 20℃ 이하인 시트상물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 압축률이 13 내지 20%이고, 또한 압축 탄성률이 55 내지 75%인 시트상물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 20 내지 90질량%에서 유래하는 것인 시트상물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 20 내지 80질량%에서 유래하는 것인 시트상물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가, 폴

리카르보네이트폴리올과 폴리에테르폴리올로부터 유래하는 것을 포함하는 시트상물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제가 음이온계 및/또는 양이온계의 유화제를 더 함유하는 시트상물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지의 막의 20℃의 온도에서의 저장 탄성률이 1 내지 70MPa이고, 또한 tan δ가 0.05 내지 0.30인 시트상물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지를 구성하는, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올 또는 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올이, 40℃에서의 점도가 10,000 내지 50,000mPa·s인 시트상물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유질 기재 및 폴리우레탄 수지를 함유하는 시트상물에 관한 것으로, 특히 표면 품위 및 감촉이 양호하고 또한 내구성과 내광성이 우수한 시트상물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 주로 부직포 등의 패브릭을 포함하는 섬유질 기재와 폴리우레탄 수지를 포함하는 시트상물은, 천연피혁에 없는 우수한 특징을 갖고 있으며, 인공피혁 등의 다양한 용도로 널리 이용되고 있다. 특히, 폴리에스테르계 섬유질 기재를 사용한 시트상물은, 내광성이 우수하기 때문에, 의로나 의자커버 및 자동차 내장재 용도 등으로 그 사용이 해마다 확대되었다.

[0003] 또한, 자동차 내장재 용도 등, 특히 내구성이 필요로 되는 용도에 대해서는, 인공피혁 내의 섬유질 기재에 함침되는 폴리우레탄 수지에는, 폴리카르보네이트폴리올 원료로 한 것이 사용되고 있다.

[0004] 또한, 폴리카르보네이트폴리올을 사용한 폴리우레탄 수지를 적용한 인공피혁의 감촉을 개선하기 위해서, 직쇄 구조로 그 중합 구조 단위의 탄소수가 다른 카르보네이트폴리올을 공중합함으로써, 상온에서 액체의 비정질성 폴리올로 한 폴리카르보네이트폴리올을 사용하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 1 참조).

[0005] 한편, 과거에는 폴리우레탄 수지의 용매로서, N,N-디메틸포름아미드 등의 유기 용제가 사용되었지만, 수중에 폴리우레탄 수지를 분산시킨 환경 배려형 수분산형 폴리우레탄이 제안되고 있다. 폴리카르보네이트폴리올을 사용한 수분산형 폴리우레탄 수지를 적용한 인공피혁의 감촉 개선을 위해서, 섬유질 기재와 폴리우레탄 수지의 접촉 면적을 줄여서, 폴리우레탄 수지의 구조를 다공 구조로 하는 기술이 제안되고 있다(특허문헌 2 참조).

[0006] 또한 섬유질 기재에 함침하는 폴리우레탄액에, 폴리카르보네이트폴리올을 포함하는 폴리우레탄에멀전과, 그보다 모듈러스의 값이 낮은 폴리우레탄에멀전을 혼합한 폴리우레탄에멀전을 사용함으로써, 인공피혁의 촉감을 개선하는 방법이 제안되고 있다(특허문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 평05-43647호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2011-214210호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 제2013-112905호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나 특허문헌 1의 폴리우레탄 수지를 사용한 시트상물은, 내구성은 우수하고, 또한 감촉은 개선되어 있었지만, 폴리에테르폴리올을 사용한 폴리우레탄 수지를 함침한 인공피혁과 비교하면, 아직 유연성과 접힌 주름 회복성이 부족하여, 개선의 여지가 있었다.
- [0009] 따라서 본 발명의 과제는, 균일감이 있어 우미한 표면 품위와, 유연하며 접힌 주름 회복성이 우수한 감촉과, 내구성과 내광성이 우수한 시트상물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 이하의 시트상물이다.
- [0011] (1) 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재 및
- [0012] 상기 섬유질 기재에의 결합체로서, 폴리우레탄 수지를 함유하며,
- [0013] 상기 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올 유래의 구조를 함유하고, 상기 고분자 폴리올 유래의 구조는 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 함유하고,
- [0014] 하기 (I) 내지 (III)을 만족하거나, (I), (II) 및 (IV)를 만족하는 것인 시트상물.
- [0015] (1) 상기 폴리우레탄 수지의 분자에, 카르보네이트 결합과, 에테르 결합 및/또는 에스테르 결합을 함유한다.
- [0016] (II) 폴리우레탄 수지에 있어서의 우레탄기와 우레아기의 합계가 7 내지 11질량%이다.
- [0017] (III) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80 내지 100질량%가, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올이다.
- [0018] (IV) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80 내지 100질량%가, 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올이다.
- [0019] 본 발명의 시트상물이 바람직한 실시 형태로서 이하의 것이 있다.
- [0020] (2) (1) 내지 (IV)를 만족하는 상기 시트상물.
- [0021] (3) 압축률이 13 내지 20%이고, 또한 압축 탄성률이 55 내지 75%인 상기 어느 하나의 시트상물.
- [0022] (4) 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 20 내지 90질량%에서 유래하는 것인 상기 어느 하나의 시트상물.
- [0023] (5) 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가 폴리카르보네이트폴리올 20 내지 80질량%에서 유래하는 것인 상기 어느 하나의 시트상물.
- [0024] (6) 상기 폴리우레탄 수지에 포함되는 고분자 폴리올 유래의 구조가, 폴리카르보네이트폴리올과 폴리에테르폴리올로부터 유래하는 것을 포함하는 청구항 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 시트상물.
- [0025] (7) 상기 결합체가 음이온계 및/또는 양이온계의 유화제를 더 함유하는 상기 어느 하나의 시트상물.
- [0026] (8) 상기 폴리우레탄 수지의 20℃의 온도에서의 저장 탄성률이 1 내지 70MPa이고, 또한 tan δ가 0.05 내지 0.30인 상기 어느 하나의 시트상물.
- [0027] (9) 상기 폴리우레탄 수지를 구성하는, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올 또는 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올이, 40℃에서의 점도가 10,000 내지 50,000mPa·s인 상기 어느 하나의 시트상물.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 균일감이 있어 우미한 표면 품위와, 유연하며 접힌 주름 회복성이 우수한 감촉과, 내구성과 내광성이 우수한 시트상물이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] [시트상물에 대해서]
- [0030] 본 발명의 시트상물은 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재 및
- [0031] 상기 섬유질 기재에의 결합체로서 폴리우레탄 수지를 함유한다. 유기 화합물에 결합한 수산기와 이소시아네이트기는 반응하여, 우레탄 결합을 형성한다. 따라서 폴리우레탄 수지는, 적어도 수산기를 2개 갖는 화합물(폴리올)을 원료로 한다. 그리고 본 발명의 폴리우레탄 수지는 고분자 폴리올 유래의 구조를 함유하고, 상기 고분자 폴리올 유래의 구조는 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 더 함유한다.
- [0032] 그리고 이 폴리우레탄 수지는 하기 (I) 내지 (III)을 만족한다.
- [0033] (I) 상기 폴리우레탄 수지의 분자에, 카르보네이트 결합과, 에테르 결합 및/또는 에스테르 결합을 함유한다.
- [0034] (II) 상기 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 부여하는 폴리카르보네이트폴리올의 80 내지 100질량%, 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올이다.
- [0035] (III) 폴리우레탄 수지에 있어서의 우레탄기와 우레아기의 합계가 7 내지 11질량%이다.
- [0036] [섬유질 기재]
- [0037] 먼저 본 발명의 섬유질 기재에 대해서 설명한다.
- [0038] 본 발명에서 사용되는 섬유질 기재로서는, 직물, 편물 및 부직포 등, 어느 하나의 패브릭을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 표면 기모 처리한 후의 시트상물의 표면 품위가 양호한 점에서, 부직포가 바람직하게 사용된다. 본 발명의 섬유질 기재에 있어서는, 이들 직물, 편물 및 부직포 등을 적절히 적층 병용할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 사용되는 부직포로서는, 단섬유 부직포 및 장섬유 부직포의 어느 것이든 무방하지만, 균일한 기모 길이로 이루어져서, 높은 표면의 품위가 얻어지는 점에서 단섬유 부직포가 바람직하게 사용된다.
- [0040] 단섬유 부직포에 있어서의 단섬유의 섬유 길이는, 바람직하게는 25mm 내지 90mm이고, 보다 바람직하게는 35mm 내지 75mm이다. 상기 범위로 함으로써, 섬유끼리를 얽히게 함으로써 내마모성이 높고, 또한 품위가 우수한 시트상물이 얻어지게 된다.
- [0041] 섬유질 기재를 구성하는 섬유로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 및 폴리락트산 등의 폴리에스테르, 6-나일론 및 66-나일론 등의 폴리아미드, 아크릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 열가소성 셀룰로오스 등, 용융 방사 가능한 열가소성 수지를 포함하는 섬유를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 강도, 치수 안정성 및 내광성의 관점에서, 폴리에스테르 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 섬유질 기재는, 다른 소재의 섬유가 혼합해서 구성되어 있어도 된다.
- [0042] 본 발명에서 사용되는 섬유의 횡단면 형상은, 둥근 모양도 좋지만, 타원, 편평 및 삼각 등 다각형, 부채형 및 십자형 등 이형 단면의 것도 사용할 수 있다.
- [0043] 섬유질 기재를 구성하는 섬유의 수평균 섬유 직경은, 7 μ m 이하, 5 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 이 굵기이면 극세 섬유라고 할 수 있다. 아래쪽은 특별히 제한은 없지만, 굳이 말한다면 0.3 μ m 이상, 또한 0.8 μ m 이상이다. 이형 단면인 경우의 평균 섬유 직경은, 그의 단면적과 동일한 면적을 부여하는 원의 직경으로 정의된다. 섬유의 평균 섬유 직경을 위쪽의 값으로 해서 위에 나타낸 숫자 이하로 함으로써, 섬유질 기재의 촉감은 보다 유연해진다. 한편, 섬유의 평균 섬유 직경을 아래쪽의 값으로서 나타낸 숫자 이상으로 함으로써, 염색 후의 발색성이 한층 우수하다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 섬유질 기재가 부직포인 경우, 시트상물의 강도를 향상시키기 위해서, 부직포와 직물이나 편물을 조합할 수 있다. 부직포와 직물이나 편물의 조합은, 직물 또는 편물을 부직포에 적층하는 것, 직물 또는 편물을 부직포의 안에 삽입하는 것 어느 것이든 무방하다. 형태 안정성 향상 및 강력 향상이 높은 점에서 직물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 직물이나 편물을 구성하는 단사(경위사)로서는, 폴리에스테르 섬유나 폴리아미드섬유 등의 합성 섬유를 들 수 있다. 염색 견뢰도의 관점에서, 최종적으로 부직포 등의 패브릭을 구성하는 극세 섬유와 같은 소재를 단사로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0046] 이러한 단사의 형태로서는, 필라멘트 안이나 방적사를 들 수 있고, 이들의 강연사가 더욱 바람직하게 사용된다.

또한, 표면의 보풀의 탈락이 적은 점에서, 필라멘트 양이 바람직하게 사용된다.

- [0047] 강연사를 사용하는 경우, 꼬임수는, 1000 내지 4000T/m이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1500 내지 3500T/m이다. 꼬임수가 지나치게 작으면, 부직포를 형성하기 위한 니들펀치 처리에 의한 강연사를 구성하는 단섬유 굵기가 많아져서, 제품의 물리 특성의 저하나 단섬유의 제품 표면에의 노출이 많아지는 경향이 있다. 또한, 꼬임수가 지나치게 크면, 단섬유 굵기는 억제되지만, 강연사가 단단해지기 때문에, 얻어지는 시트상물의 촉감이 경화되는 경향이 있다.
- [0048] 상기 강연사의 직경은, 바람직하게는 80 내지 200 μ m이고, 보다 바람직하게는 120 내지 180 μ m이다. 연사의 단사 직경이 지나치게 작으면, 염색하는 경우, 그 공정에서 수축에 의해, 직물이나 편물의 왜곡이 발생하는 경우가 있다. 또한, 연사의 단사 직경이 지나치게 크면, 염색 공정에서의 직물이나 편물의 왜곡은 억제되지만, 인공피혁을 제조하는 공정의 일부인 니들펀치 처리에 의해 발생하는, 부직포 웹과 직물이나 편물의 얽힘이 불충분해져서, 제품의 형태 안정성이 저하되는 경향이 있다.
- [0049] 강연사를 구성하는 단섬유 섬도는, 0.5 내지 20.0 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 15 μ m이다. 단섬유 섬도가 지나치게 작으면, 인공피혁을 제조할 때의 니들펀치 처리에 의한 단섬유 굵기가 발생하여, 제품의 물리 특성이 저하되는 경향을 나타낸다. 또한, 단섬유 섬도가 지나치게 크면, 부직포를 구성하는 극세 섬유의 염색성의 차이에 의해, 직물이나 편물을 구성하는 섬유의 제품 표면에의 노출이 두드러져서, 제품 품위가 저하되는 경향을 나타낸다.
- [0050] 또한, 섬유질 기재의 재료로서, 단섬유로부터 복수의 섬유를 발생시키는 극세 섬유 발현형 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 극세 섬유 발현형 섬유를 사용함으로써, 극세 섬유의 다발이 얽힌 형태를 안정되게 얻을 수 있다.
- [0051] 섬유질 기재가 부직포이고, 극세 섬유가 사용되는 경우, 극세 섬유는 그 섬유의 다발이 얽혀 있는 것이 바람직하다. 극세 섬유가 다발의 상태에서 얽혀 있음으로써, 시트상물의 강도가 향상된다. 이러한 형태의 부직포는, 극세 섬유 발현형 섬유끼리를 미리 얽히게 한 후에, 극세 섬유를 발현시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0052] 극세 섬유 발현형 섬유로서는, 용제에 대한 용해성이 다른 2성분의 열가소성 수지를 바다 성분과 섬 성분으로 하고, 바다 성분을 용해 제거함으로써 섬 성분을 극세 섬유로 하는 해도형 복합 섬유나, 2성분의 열가소성 수지를 섬유의 단면에 방사상 또는 다층상이 되도록 교대로 배치하여, 각 성분을 박리 분할함으로써 극세 섬유로 하는 박리형 복합 섬유가 예시된다.
- [0053] 그 중에서도, 해도형 복합 섬유는, 바다 성분을 제거함으로써, 얻어지는 극세 섬유의 사이에 적당한 공극을 부여할 수 있으므로, 시트상물의 유연성이나 감촉의 관점에서도 바람직하게 사용된다.
- [0054] 해도형 복합 섬유에는, 해도형 복합용 구금을 사용하여 바다 성분과 섬 성분의 2성분을 별도의 토출구로부터 용융하여, 각 성분을 상호 배열해서 방사해서 얻어지는 해도형 복합 섬유나, 바다 성분과 섬 성분의 2성분을 혼합해서 동일한 토출구로부터 양 성분을 용융하고, 방사해서 얻어지는 혼합 방사 섬유 등이 있다. 균일한 섬도의 극세 섬유가 얻어지는 점, 또한 충분한 길이의 극세 섬유가 얻어져서 시트상물의 강도에도 이바지하는 점에서, 해도형 복합 섬유가 바람직하게 사용된다.
- [0055] 해도형 복합 섬유의 바다 성분으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 나트륨술포이소프탈산을 공중합한 폴리에스테르, 폴리에틸렌글리콜 등을 공중합한 폴리에스테르, 폴리락트산 및 폴리비닐알코올 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 알칼리 분해성의 나트륨술포이소프탈산을 공중합한 폴리에스테르나 폴리에틸렌글리콜을 공중합한 폴리에스테르나 폴리락트산 및 폴리비닐알코올이 바람직하게 사용된다.
- [0056] 해도형 복합 섬유의 섬 성분의 비율은, 해도형 복합 섬유 전체에 대한 섬 섬유의 질량비가 0.2 내지 0.8인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.7이다. 질량 비율을, 상기 설명에서, 아래쪽으로 한 값 이상으로 함으로써, 바다 성분의 제거율을 적게 할 수 있다. 또한, 질량 비율을 상기 설명에서 위쪽으로 한 값 이하로 함으로써, 섬 섬유의 개섬성의 향상 및 섬 성분의 합류를 방지할 수 있다. 섬의 개수는, 구금의 설계에 따라 적절히 조정할 수 있다.
- [0057] 해도형 복합 섬유 등의 극세 섬유 발현형 섬유의 단섬유 섬도는, 5 내지 80 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 50 μ m이다. 단섬유 섬도가 지나치게 작으면 섬유의 강도가 약하고, 후술하는 니들펀치 처리 등으로 단섬유의 파단이 많아지는 경향이 있다. 또한, 단섬유 섬도가 지나치게 크면, 니들펀치 처리 등으로 효율적인 얽힘이 생기지 않는 경우가 있다.

- [0058] 섬유질 기재로서의 부직포를 얻는 방법으로서, 섬유 웹을 니들펀치 처리나 워터젯 펀치 처리에 의해 얽히게 하는 방법이 있다. 그 밖에, 스핀 본드법, 펠트 블로우법 및 초지법을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 전술한 바와 같은 극세 섬유 다발의 형태로 하고자 하는 관점에서, 니들펀치 처리나 워터젯 펀치 처리가 바람직하다.
- [0059] 또한, 부직포와 직물 또는 편물의 적층 일체화에는, 섬유의 얽힘성의 면에서, 니들펀치 처리나 워터젯 펀치 처리가 바람직하게 사용된다. 그들 중에서도, 니들펀치 처리가 시트 두께에 제한되지 않고, 섬유질 기재의 두께 방향으로 섬유를 배향시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0060] 니들펀치 처리에서 사용되는 바늘의 바브의 개수는 1 내지 9개인 것이 바람직하다. 효율적인 섬유의 얽힘이 가능하게 되고, 또한 섬유의 손상을 억제할 수 있다.
- [0061] 섬유의 얽힘성과 제품 외관으로의 영향을 고려하면, 또한, 바브의 토탈 깊이(바브의 선단부로부터 바브 저부까지의 길이)는, 0.05 내지 0.10mm인 것이 바람직하다. 바브의 토탈 깊이를 상기 설명에서 아래쪽으로서 나타낸 값 이상으로 함으로써, 섬유 다발에의 충분한 걸림이 얻어지기 때문에 효율적인 섬유 얽힘이 가능하게 된다. 또한, 바브의 토탈 깊이가 상기 설명에서 위쪽으로서 나타낸 값보다 커지면 섬유의 섬유질 기재 내부에의 반입은 많지만, 섬유질 기재에 바늘자국을 남겨서, 품위가 저하되는 경향을 나타낸다. 바브부의 강도와 섬유 얽힘의 밸런스를 고려하면, 바브의 토탈 깊이는, 0.06 내지 0.08mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0062] 또한, 부직포와 직물 또는 편물을 얽힘 일체화시키는 경우에는, 부직포에 예비적인 얽힘이 부여되어 있는 것이, 부직포와 직물이나 편물을 니들펀치 처리로 일체화시킬 때에, 주름 발생을 보다 방지하기 때문에 바람직하다. 이와 같이, 니들펀치 처리에 의해, 미리 예비적 얽힘을 부여하는 방법을 채용하는 경우에는, 그 펀치 밀도는, 20개/cm² 이상으로 행하는 것이 효과적이며, 적합하게는 100개/cm² 이상의 펀치 밀도로 예비 얽힘을 부여하는 것이 좋고, 보다 적합하게는 300 내지 1300개/cm²의 펀치 밀도이다.
- [0063] 예비 얽힘의 펀치 밀도가 작으면, 직물이나 편물의 얽힘 시 및 그 이후의 니들펀치 처리에 의해, 부직포의 폭이 협소화할 가능성이 있다. 폭의 변화에 의해 직물이나 편물에 주름이 발생하여 평활한 섬유질 기재를 얻을 수 없게 되는 경우가 있다. 또한, 펀치 밀도가 크면, 일반적으로 부직포를 구성하는 섬유끼리의 얽힘이 지나치게 진행되어, 부직포와 직물이나 편물이 견고하게 얽힌 분리 불가능한 일체 구조를 실현하기 위해서는 불리해지기 때문이다.
- [0064] 본 발명에 있어서, 직물이나 편물의 유무에 상관없이, 니들펀치 처리에 의해 섬유를 얽히게 할 때에는, 펀치 밀도의 범위를 300 내지 6000개/cm²로 하는 것이 바람직하고, 1000 내지 3000개/cm²로 하는 것이 보다 바람직한 형태이다.
- [0065] 부직포와 직물이나 편물의 얽힘에는, 부직포의 편면 혹은 양면에 직물이나 편물을 적층하거나, 혹은 복수매의 부직포 사이에 직물이나 편물을 끼우고, 그 후 적층체를 니들펀치 처리해서 섬유끼리를 얽히게 할 수 있어, 섬유질 기재로 할 수 있다.
- [0066] 또한, 워터젯 펀치 처리를 행하는 경우에는, 물의 분사는 주상 흐름의 상태에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 직경 0.05 내지 1.0mm인 노즐로부터 압력 1 내지 60MPa로 물을 분출시키는 것이 바람직하다.
- [0067] 니들펀치 처리 또는 워터젯 펀치 처리 후에서의, 극세 섬유 발생형 섬유를 포함하는 부직포의 겉보기 밀도는, 0.15 내지 0.45g/cm³인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.20 내지 0.30g/cm³이다. 겉보기 밀도를, 상기 설명에서 아래쪽으로서 나타낸 값 이상으로 함으로써, 충분한 형태 안정성과 치수 안정성을 갖는 인공피혁이 얻어진다. 한편, 겉보기 밀도를 위쪽으로서 나타낸 값 이하로 함으로써, 고분자 탄성체를 부여하기 위한 충분한 공간을 유지할 수 있다.
- [0068] 이와 같이 하여 얻어진 극세 섬유 발생형 섬유를 포함하는 부직포는, 치밀화의 관점에서, 건열 혹은 습열 또는 그 양자에 의해 수축시키고, 또한 고밀도화하는 것이 바람직하다.
- [0069] 해도형 복합 섬유를 사용한 경우의 탈해 처리는, 섬유질 기재에의 폴리우레탄 수지를 포함하는 조성물의 부여 전에 행해도 되고, 부여 후에 행할 수도 있다. 폴리우레탄 수지를 포함하는 조성물의 부여 전에 탈해 처리를 행하면, 폴리우레탄 수지가 극세 섬유와 직접 밀착하여, 극세 섬유를 강하게 파지할 수 있는 점에서, 시트상물의 내마모성이 양호해진다. 한편, 폴리우레탄 수지 조성물 부여 후에 탈해 처리를 행하면, 폴리우레탄 수지와 극세 섬유간에, 제거된 바다 성분에 기인하는 공극이 생성되는 점에서, 시트상물의 감축이 유연해진다.
- [0070] 탈해 처리는, 해도형 복합 섬유를 포함하는 섬유질 기재를 용제 안에 침지하고, 착액함으로써 행할 수 있다. 바다 성분을 용해하는 용제로서는, 바다 성분이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스티렌인 경우에는, 톨루엔이

나 트리클로로에틸렌 등의 유기 용제를 사용할 수 있다. 바다 성분이 공중합 폴리에스테르나 폴리락트산인 경우에는, 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리 용액을 사용할 수 있다. 바다 성분이 폴리비닐알코올인 경우에는 열수를 사용할 수 있다.

[0071] 섬유질 기재의 두께는, 0.3 내지 6.0mm가 바람직하고, 1.0mm 내지 3.0mm가 더욱 바람직하다. 섬유질 기재의 두께가 지나치게 작으면 시트의 형태 안정성이 부족한 경우가 있다. 또한, 지나치게 크면, 니들펀치 공정을 사용한 경우의 니들 부러짐이 다발하는 경향이 있다.

[0072] [폴리우레탄 수지]

[0073] 본 발명에서 시트상물의 결합제로서 사용되는 폴리우레탄 수지는, 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 함유하는 고분자 폴리올과, 유기 폴리이소시아네이트와, 필요에 따라서 첨가되는쇄 신장제의 반응에 의해 얻어지는 것이다. 여기서 고분자 폴리올이란 주쇄가 중합 구조를 취하고 있는 폴리올을 말한다. 중합 구조는 단독 중합이어도 되고 공중합이어도 된다. 고분자 폴리올은 수평균 분자량(이하, Mn으로 약기하는 경우가 있음)이 500 이상인 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 폴리우레탄의 원료가 되는 고분자 폴리올은, 폴리카르보네이트폴리올 유래의 구조를 필수로 하고, 또한 분자 내에 폴리에스테르폴리올 유래의 구조 및 폴리에테르폴리올 유래의 구조에서 선택되는 1종 또는 2종의 구조를 포함한다. 고분자 폴리올이 폴리카르보네이트폴리올만을 포함하는 폴리우레탄 수지에서는, 그 폴리우레탄 수지 자체가 단단하기 때문에, 얻어지는 시트상물의 감축은 단단해진다. 한편, 고분자 폴리올 성분이 폴리에스테르폴리올만으로는 내가수 분해성이 부족하다. 또한, 폴리에테르폴리올 성분만으로는 감축은 유연하지만, 내열성이나 내광성이 부족하다.

[0075] 또한, 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 폴리우레탄 수지 성분을 부여하는 고분자 폴리올 중, 20 내지 90% 질량, 또한 20 내지 80질량%가 폴리카르보네이트폴리올인 것이 바람직하다. 폴리카르보네이트폴리올은, 내광성이 우수하지만, 촉감이 단단해지는 경향이 있고, 폴리카르보네이트폴리올 성분이 적으면, 시트상물의 감축은 유연해지지만 내광성이 부족하고, 또한 너무 많으면, 시트상물의 감축은 단단해지는 경향이 있다.

[0076] 폴리카르보네이트폴리올로서는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올(보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 9, 더욱 바람직하게는 탄소수 4 내지 6의 지방족 2가 알코올)의 1종 또는 2종 이상(바람직하게는 2 내지 4종)과, 저분자 카르보네이트 화합물(예를 들어, 알킬기의 탄소수 1 내지 6의 디알킬 카르보네이트, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 갖는 알킬렌카르보네이트 및 탄소수 6 내지 9의 아릴기를 갖는 디아릴카르보네이트)로부터, 탈알코올 반응시키면서 축합시킴으로써 제조할 수 있는 폴리카르보네이트폴리올을 들 수 있다.

[0077] 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올로서는 이하의 것이 예시된다.

[0078] i) 탄소수 2 내지 12의, 직쇄 또는 분지의 지방족 2가 알코올

[0079] 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-도데칸디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜 등의 직쇄 알코올; 1,2-, 1,3- 또는 2,3-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,6-헥산디올, 3-메틸-1,6-헥산디올, 2-메틸-1,7-헵탄디올, 3-메틸-1,7-헵탄디올, 4-메틸-1,7-헵탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 3-메틸-1,8-옥탄디올 및 4-메틸옥탄디올 등의 분지 알코올

[0080] ii) 탄소수 6 내지 20의 지환식 2가 알코올

[0081] 예를 들어, 1,4-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 1,3-시클로헵탄디올, 1,4-시클로헵탄디올, 2,5-비스(히드록시메틸)-1,4-디옥산, 2,7-노르보르난디올, 테트라히드로푸란디메탄올, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산 및 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판

[0082] iii) 탄소수 8 내지 20의 방향환 함유 2가 알코올

[0083] 예를 들어, m- 또는 p-크실릴렌 글리콜, 비스(히드록시메틸)벤젠, 비스(히드록시메틸)벤젠

[0084] iv) 탄소수 3 내지 20의 3가 알코올

[0085] 예를 들어, 지방족 트리올(글리세린 및 트리메틸올프로판)

- [0086] v) 탄소수 5 내지 20의 4 내지 8가 알코올
- [0087] 예를 들어, 지방족 폴리올(펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨, 소르비탄, 디글리세린 및 디펜타에리트리톨)
- [0088] vi) 당류
- [0089] 예를 들어, 자당, 글루코오스, 만노오스, 프룩토오스, 메틸글루코시드 및 그들의 유도체.
- [0090] 여기에서 다가 알코올은 2종 이상 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 얻어지는 시트상물의 감축의 관점에서, 폴리카르보네이트폴리올은, 용점이 20℃ 이하로 되는 폴리카르보네이트폴리올을 포함하는 것이 바람직하다. 용점이 20℃ 이하인 폴리카르보네이트폴리올은 실온에서 결정이 적은 구조를 갖고 있으며, 이러한 폴리카르보네이트폴리올(이하 비정질 폴리카르보네이트폴리올이라고 함)은, 결정 구조를 갖는 폴리카르보네이트폴리올에 비해서 유연한 폴리우레탄 수지를 부여하기 쉽다. 상기한 비정질 폴리카르보네이트폴리올의 함유량은, 바람직하게는 폴리카르보네이트폴리올의 전체에 대하여, 80 내지 100질량%이고, 보다 바람직하게는 90 내지 100질량%이다.
- [0092] 또한, 얻어지는 시트상물의 감축 개선책을 다른 관점에서 말하면, 폴리카르보네이트폴리올은, 탄소 골격이 다른 2종 이상의 다가 알코올이 공중합된 것을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 탄소 골격이 다른 다가 알코올이 공중합된 폴리카르보네이트폴리올(이하 공중합 폴리카르보네이트폴리올이라고 함)은, 분자의 배열 규칙성이 없는 구조를 취하기 쉬워, 주로 폴리올로 형성되는 소프트 세그먼트부가 부드러워져서, 유연한 폴리우레탄 수지를 부여하기 쉽다. 상기 공중합 폴리카르보네이트폴리올의 함유량은, 바람직하게는 폴리카르보네이트폴리올의 전체에 대하여, 80 내지 100질량%이고, 보다 바람직하게는 90 내지 100질량%이다.
- [0093] 또한, 비정질 폴리카르보네이트폴리올 및 공중합 폴리카르보네이트폴리올 각각의 40℃에서의 점도는, 바람직하게는 10,000 내지 50,000mPa·s이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 40,000mPa·s이다.
- [0094] 비정질 폴리카르보네이트폴리올 및 공중합 폴리카르보네이트폴리올은, 위에서 설명한 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올로서 탄소수 2 내지 12의 직쇄 또는 분지의 지방족 2가 알코올을 2종 이상 병용한 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올 및 2-메틸-1,8-옥탄디올이다. 또한 상기 폴리카르보네이트폴리올에서 선택되는 2종 이상의 2가 알코올을 병용한 것으로, 특히 바람직한 것은 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올을 병용한 것이다.
- [0095] 비정질 폴리카르보네이트폴리올의 용점은, 폴리우레탄 수지의 유연성 및 반발 탄성의 관점에서, 바람직하게는 -80 내지 15℃이다.
- [0096] 비정질 폴리카르보네이트폴리올의 시판품으로서, 「"듀라놀"(등록상표. 이하 동일) G4672」(탄소 골격이 C4 직쇄와 탄소 골격이 C5 직쇄 구조인 공중합)[아사히가세이케미컬즈(주) 제조], 「"듀라놀" T5652」(탄소 골격이 C5 직쇄와 탄소 골격이 C6 직쇄 구조인 공중합)[아사히가세이케미컬즈(주) 제조], 「"구라레폴리올"(등록상표. 이하 동일) C-2090」(탄소 골격이 C5 직쇄이고 메틸기의 분지 구조를 포함하는 것과 탄소 골격이 C6 직쇄 구조인 공중합)[구라레(주) 제조], 「"구라레폴리올" C-2050」(탄소 골격이 C8 직쇄이고 메틸기의 분지 구조를 포함하는 것과 탄소 골격이 C9 직쇄 구조인 공중합)[구라레(주) 제조] 및 「"구라레폴리올" C-2015N」[구라레(주) 제조]을 들 수 있다.
- [0097] 한편, 결정을 갖는 폴리카르보네이트폴리올의 시판품으로서, 「"듀라놀" T6002」[아사히가세이케미컬즈(주) 제조], 「"ETERNACOLL"(등록상표) UH-200」[우베고산(주) 제조], 「"넛포란"(등록상표) -980R」[닛본폴리우레탄(주) 제조], 「"플락셀"(등록상표) CD220」[다이셀(주) 제조] 등을 들 수 있다. 상기한 결정을 갖는 폴리카르보네이트폴리올은 탄소 골격이 C6 직쇄만으로 형성되어 있다.
- [0098] 폴리카르보네이트폴리올 이외의 폴리올로서 폴리에스테르폴리올을 사용할 수 있다. 이것은 폴리우레탄 수지의 분자 내에 에스테르 결합을 부여한다. 폴리에스테르로서는, 탈수 축합형 폴리에스테르폴리올 및 폴리락톤폴리올이 예시된다.
- [0099] 탈수 축합형 폴리에스테르폴리올로서는, 상기 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올과 탄소수 2 내지 10의 다가 카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체(예를 들어, 산 무수물, 저급(탄소수 1 내지 4) 알킬에스테르 및 산할라이드 등)의 축합에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다.
- [0100] 탄소수 2 내지 10의 다가 카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체로서는 이하의 것이 예시된다.

- [0101] i) 지방족 디카르복실산
- [0102] 예를 들어, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 푸마르산 및 말레산
- [0103] ii) 지환식 디카르복실산
- [0104] 예를 들어, 다이머산
- [0105] iii) 방향족 디카르복실산
- [0106] 예를 들어, 테레프탈산, 이소프탈산 및 프탈산
- [0107] iv) 3가 또는 그 이상의 폴리카르복실산
- [0108] 예를 들어, 트리멜리트산 및 피로멜리트산
- [0109] v) 위에 나타낸 산의 무수물
- [0110] 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 프탈산 및 무수 트리멜리트산
- [0111] vi) 위에 나타낸 산의 할로겐화물
- [0112] 예를 들어, 아디프산디클로라이드
- [0113] vii) 위에 나타낸 산의 저분자량 알킬에스테르
- [0114] 예를 들어, 숙신산디메틸 및 프탈산디메틸
- [0115] 또한 상기 화합물의 병용을 할 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은, 지방족 디카르복실산 및 그의 에스테르 형성성 유도체이다.
- [0116] 축합형 폴리에스테르폴리올에 사용되는 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올 및 탄소수 2 내지 10의 다가 카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체는, 각각 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0117] 폴리락톤폴리올로서는, 상기 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올을 개시제로서, 락톤 단량체(예를 들어, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤 및 이들의 2종 이상 혼합물)를 개환 중합한 것 등을 들 수 있다.
- [0118] 폴리카르보네이트폴리올 이외의 폴리올로서 폴리에테르폴리올이 있다. 이것은 폴리우레탄 수지의 분자에 에테르 결합을 부여한다. 폴리에테르폴리올로서는, 상기한 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올을 개시제로서, 알킬렌옥사이드(이하, A0로 약기하는 경우가 있음)를 부가·중합한 것 등을 들 수 있다.
- [0119] 개시제로서의 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올에 부가시키는 A0로서는, 탄소수 2 내지 12의 A0를 들 수 있다. 이러한 A0로서는 에틸렌옥사이드(이하, E0로 약기하는 경우가 있음), 1,2- 또는 1,3-프로필렌옥사이드, 1,2-, 1,3- 또는 2,3-부틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란(이하, THF로 약기하는 경우가 있음), 3-메틸테트라히드로푸란, 스티렌옥사이드, α -올레핀옥사이드 및 에피클로로히드린이 있다.
- [0120] A0는, 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 사용해도 된다. A0를 2종 이상 병용하는 경우, 그 중합 구조는, 랜덤이어도 되고 블록이어도 되며, 또한 이들의 병용이어도 된다.
- [0121] 폴리에테르폴리올 중, 폴리우레탄 수지의 내후성 및 기계적 강도의 관점에서, 공중합 구조를 갖는 것이며, 그 중에서도 폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 및 THF와 3-메틸테트라히드로푸란의 공중합체이며 양쪽 말단에 수산기를 갖는 화합물이다.
- [0122] 폴리올에 있어서 폴리카르보네이트폴리올과 병용되는 폴리에스테르폴리올 또는 폴리에테르폴리올 중, 폴리우레탄 수지의 유연성 및 반발성의 관점에서 바람직한 것은, 폴리에테르폴리올이고, 더욱 바람직한 것은 폴리에테르디올이다.
- [0123] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 수지의 원료로서, 이소시아네이트와 반응하는 활성 수소를 갖는 화합물로서, 상기 고분자 폴리올 이외의 것도 사용할 수 있다. 예를 들어 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물, 쇠 신장제 및 반응 정지제 등도 사용할 수 있다. 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물을 바람직한 원료로서 사용하는 이유는, 폴리우레탄 수지를 수성 매체에 분산시키고자 하는 경우, 친수성기가 분산성에 기여하기 때문이다. 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 음이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물 및 양이온성기와 활성 수소를 함유하는 화합물을 들 수 있다.

- [0124] 음이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는 이하의 것이 예시된다.
- [0125] i) 음이온성기로서 카르복실기를 갖는 탄소수가 2 내지 10의 화합물
- [0126] 예를 들어 디알킬몰알칸산(구체적으로는 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올헵탄산 및 2,2-디메틸올옥탄), 타르타르산 및 아미노산(구체적으로는, 글리신, 알라닌 및 발린),
- [0127] ii) 음이온성기로서 술포기를 갖는 탄소수가 2 내지 16의 화합물
- [0128] 예를 들어, 3-(2,3-디히드록시프로폭시)-1-프로판술포산 및 술포이소프탈산디(에틸렌글리콜)에스테르 등
- [0129] iii) 음이온성기로서 술포민산기를 갖는 탄소수가 2 내지 10의 화합물
- [0130] 예를 들어, N,N-비스(2-히드록실에틸)술포민산 등
- [0131] 그리고, 상기 화합물을 중화제로 중화한 염을 들 수 있다.
- [0132] 양이온성기와 활성 수소를 함유하는 화합물로서는 이하의 것이 예시된다.
- [0133] i) 탄소수 1 내지 20의 3급 아미노기 함유 디올
- [0134] 예를 들어, N-알킬디알칸올아민(예를 들어 N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민 및 N-메틸디프로판올아민) 및 N,N-디알킬모노알카놀아민(예를 들어, N,N-디메틸에탄올아민)
- [0135] 그리고 상기 화합물을 중화제로 중화한 염을 들 수 있다.
- [0136] 폴리우레탄 수지를 합성할 때에 필요에 따라 쇠 신장제가 첨가된다. 쇠 신장제로서는 이하의 것이 예시된다.
- [0137] i) 물
- [0138] ii) 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올
- [0139] iii) 탄소수 2 내지 36의 지방족 폴리아민
- [0140] 예를 들어 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등의 알킬렌디아민; 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 디헥실렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민 및 헥사에틸렌헵타민 등의 폴리(중합도 2 내지 6) 알킬렌(탄소수 2 내지 6) 폴리(n=3 내지 7)아민
- [0141] iv) 탄소수 6 내지 20의 지환식 폴리아민
- [0142] 예를 들어, 1,3- 또는 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'- 또는 2,4'-디시클로헥실메탄디아민 및 이소포론디아민
- [0143] v) 탄소수 6 내지 20의 방향족 폴리아민
- [0144] 예를 들어, 1,3- 또는 1,4-페닐렌디아민, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌디아민, 4,4'- 또는 2,4'-메틸렌비스아닐린
- [0145] vi) 탄소수 3 내지 20의 복소환식 폴리아민
- [0146] 예를 들어, 2,4-디아미노-1,3,5-트리아진, 피페라진 및 N-아미노에틸피페라진
- [0147] vii) 히드라진 또는 그의 유도체
- [0148] 예를 들어 이염기산디히드라지드(또한 예를 들어, 아디프산디히드라지드)
- [0149] viii) 탄소수 2 내지 20의 아미노알코올류
- [0150] 예를 들어, 에탄올아민, 디에탄올아민, 2-아미노-2-메틸프로판올 및 트리에탄올아민.
- [0151] 폴리우레탄 수지의 기계적 강도의 관점에서, 바람직한 쇠 신장제로서는, 물, 탄소수 2 내지 20의 다가 알코올, 탄소수 2 내지 36의 지방족 폴리아민, 탄소수 6 내지 20의 지환식 폴리아민 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 폴리아민 등을 들 수 있다.
- [0152] 폴리우레탄 수지의 합성에 있어서 필요에 따라 반응 정지제를 사용할 수 있다. 반응 정지제로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0153] i) 탄소수 1 내지 20의 1가 알코올
- [0154] 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 옥탄올, 데칸올, 도데실알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올 및 스테아릴

알코올

- [0155] ii) 탄소수 1 내지 20의 모노알킬아민
- [0156] 예를 들어, 모노메틸아민, 모노에틸아민, 모노부틸아민, 디부틸아민 및 모노옥틸아민 및 모노에탄올아민
- [0157] iii) 탄소수 2 내지 20의 디알킬아민
- [0158] 예를 들어, 디에틸아민, 디부틸아민
- [0159] iv) 모노알칸올아민, 디알칸올아민
- [0160] 예를 들어, 디에탄올아민 및 디이소프로판올아민.
- [0161] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 수지의 합성에 사용되는 유기 폴리이소시아네이트 성분으로서는, 폴리우레탄의 제조에 사용할 수 있는 것을 사용함으로써 차른다. 2 내지 3개 또는 그 이상의 이소시아네이트기를 갖는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 탄소수 8 내지 26의 방향족 폴리이소시아네이트, 탄소수 4 내지 22의 지방족 폴리이소시아네이트, 탄소수 8 내지 18의 지환식 폴리이소시아네이트, 탄소수 10 내지 18의 방향 지방족 폴리이소시아네이트 및 이들의 폴리이소시아네이트의 변성물을 들 수 있다. 유기 폴리이소시아네이트 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0162] 탄소수 8 내지 26의 방향족 폴리이소시아네이트로서는 이하의 것이 예시된다.
- [0163] 1,3- 또는 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌다이소시아네이트(이하, 톨릴렌다이소시아네이트를 TDI로 약기하는 경우가 있음), 조제 TDI, 4,4'- 또는 2,4'-디페닐메탄다이소시아네이트(이하, 디페닐메탄다이소시아네이트를 MDI로 약기하는 경우가 있음), 조제 MDI, 폴리아릴폴리이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아네이토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-다이소시아네이토디페닐메탄, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트, 4,4',4"-트리페닐메탄트리이소시아네이트 및 m- 또는 p-이소시아네이토페닐술폰다이소시아네이트.
- [0164] 탄소수 4 내지 22의 지방족 폴리이소시아네이트로서는 이하의 것이 예시된다. 에틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트(이하, HDI로 약기하는 경우가 있음), 도데카메틸렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 2,6-다이소시아네이토메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이토에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이토에틸)카르보네이트 및 2-이소시아네이토에틸-2,6-다이소시아네이토헥사노에이트.
- [0165] 탄소수 8 내지 18의 지환식 폴리이소시아네이트로서는 이하의 것이 예시된다. 이소포론다이소시아네이트(이하, IPDI로 약기하는 경우가 있음), 4, 4-디시클로헥실메탄다이소시아네이트(이하, 수소 첨가 MDI로 약기하는 경우가 있음), 시클로헥실렌다이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌다이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이토에틸)-4-시클로헥센-1,2-디카르복실레이트 및 2,5- 또는 2,6-노르보르난다이소시아네이트.
- [0166] 탄소수 10 내지 18의 방향 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들어 m- 또는 p-크실릴렌다이소시아네이트 및 a, a, a', a'-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트
- [0167] 를 들 수 있다.
- [0168] 폴리이소시아네이트의 변성물로서는, 상기에서 설명한 폴리이소시아네이트 화합물의 변성물이 예시되며, 예를 들어 변성 MDI(우레탄 변성 MDI, 카르보디이미드 변성 MDI 및 트리히드로카르빌포스페이트 변성 MDI 등), 우레탄 변성 TDI, 뷰렛 변성 HDI, 이소시아누레이트 변성 HDI 및 이소시아누레이트 변성 IPDI 등의 폴리이소시아네이트의 변성물을 들 수 있다.
- [0169] 얻어지는 시트상물의 기계적 물성의 관점에서, 유기 폴리이소시아네이트 성분 중 바람직한 것은, 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 및 지환식 폴리이소시아네이트이다. 더욱 바람직한 것은 방향족 폴리이소시아네이트 및 지환식 폴리이소시아네이트, 특히 바람직한 것은 MDI, IPDI 및 수소 첨가 MDI다.
- [0170] 본 발명의 폴리우레탄 수지에, 수산기, 카르복실기, 술폰기 및 1급 또는 2급 아미노기에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 도입하도록 해도 된다. 이들 관능기에 반응성을 갖는 가교제를 첨가함으로써, 반응이 더욱 발생해서, 폴리우레탄 수지가 고분자량화하거나 또는 폴리우레탄 수지의 가교 밀도가 증가한다. 그로 인해, 내구성, 내후성, 내열성 및 습윤 시의 강력 유지율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0171] 폴리우레탄 수지에 수산기를 도입하는 방법으로서, 폴리우레탄 수지의 합성에 있어서, 활성 수소로서 수산기

를 갖는 화합물을 사용하여, 활성 수소인 수산기의 수가 이소시아네이트기의 수보다도 많게 하도록 하는 방법이 있다. 활성 수소로서 수산기를 갖는 화합물로서는, 위에서 설명한 바와 같다.

- [0172] 폴리우레탄 수지에 카르복실기나 술포기를 도입하는 방법으로서, 활성 수소를 갖는 화합물의 일부에, 상기 음이온성기로서 카르복실기 또는 술포기를 갖는 것을 사용하는 것을 들 수 있다. 이 경우, 탄소수가 2 내지 10의 화합물인 것이 바람직하다.
- [0173] 폴리우레탄 수지에 1급 또는 2급의 아미노기를 도입하는 방법으로서, 이소시아네이트기가 잔존하고 있는 우레탄 예비중합체를 반응에 의해 얻은 후, 이 우레탄 예비중합체의 이소시아네이트기에 폴리아민을 반응시키는 방법이 있다. 폴리아민으로서, 탄소수 2 내지 36의 지방족 폴리아민, 탄소수 6 내지 20의 지환식 폴리아민, 탄소수 6 내지 20의 방향족 폴리아민 및 탄소수 3 내지 20의 복소환식 폴리아민이 예시된다.
- [0174] 가교제로서는, 폴리우레탄에 도입된 반응성기와 반응할 수 있는 반응성기를, 분자 내에 2개 이상 갖는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 수용성 이소시아네이트 화합물, 블록이소시아네이트 화합물, 멜라민 화합물, 옥사졸린 화합물, 카르보디이미드 화합물, 아지리딘 화합물, 에폭시 화합물 및 히드라진 화합물 등을 들 수 있다. 가교제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0175] 이소시아네이트 화합물은, 분자 내에 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 것이며, 예를 들어 상기 유기 폴리이소시아네이트 성분으로서 예시한 것과 마찬가지로 이소시아네이트 화합물이 예시된다.
- [0176] 블록이소시아네이트 화합물은, 분자 내에 블록이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 것이며, 예를 들어 상기 이소시아네이트 화합물을 블록화제로 이소시아네이트기를 블록한 것이다. 블록화제로서는, 이하의 것이 예시된다. 페놀화합물, 제2급 또는 제3급의 알코올, 옥심 화합물, 지방족 또는 방향족의 제2급 아민 화합물, 프탈산 이미드 화합물, 락탐 화합물, 활성 메틸렌을 갖는 화합물(예를 들어, 말론산디알킬에스테르), 피라졸계 화합물(예를 들어, 피라졸 및 3,5-디메틸피라졸) 및 산성아황산소다.
- [0177] 블록이소시아네이트의 시판품으로서, 아사히가세이케미컬즈(주) 제조의 "듀라네이트"(등록상표. 이하 동일) 시리즈("듀라네이트" 22A-75P, 24A-100, 21S-75E, TPA-100, TKA-100, MFA-75B, MHG-80B, TLA-100, TSA-100, TSS-100, TSE-100, P301-75E, E402-80B, E405-70B, AE700-100, D101, D201, MF-K60X 및 A201H 등) 및 미쯔이가가꾸(주) 제조의 "타케네이트"(등록상표. 이하 동일) 시리즈("타케네이트" D-103N, D-160N, D-140N, D-110N, D-181N, D-120N, D-165N90CX, D-204, D-170N, PW 시리즈 및 B 시리즈 등)를 들 수 있다.
- [0178] 멜라민 화합물로서는, 분자 내에 메틸올기나 메톡시메틸올기를 2개 이상 갖는 메틸올화 멜라민 화합물 및 메톡시메틸올화 멜라민 화합물이 예시된다. 예를 들어, 미쯔이가가꾸(주) 제조의 "유벤"(등록상표. 이하 동일) 시리즈("유벤") 120, 20HS, 2021, 2028, 228, 2860 및 22R 등), 니폰사이텍(주) 제조의 "사이멜"(등록상표. 이하 동일) 시리즈("사이멜" 202, 232, 235, 238, 254, 266, 267, 272, 285, 301, 303, 325, 327, 350, 370, 701, 703, 736, 738, 771, 114, 1156 및 1158 등) 및 스미토모가가꾸(주) 제조의 "스미마르"(등록상표. 이하 동일) 시리즈("스미마르" M-30W, M-50W, M-55, M-66B 및 50B)를 들 수 있다.
- [0179] 옥사졸린 화합물로서는, 분자 내에 옥사졸린기(옥사졸린 골격)를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다. 예를 들어, 2,2'-이소프로필리덴비스(4-페닐-2-옥사졸린) 등의 옥사졸린기를 2개 이상 갖는 화합물; 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-비닐-2-옥사졸린 및 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린 등의 중합성 옥사졸린 화합물의 (공)중합체; 상기 중합성 옥사졸린 화합물과, 옥사졸린기와 반응하지 않는 공중합 가능한 단량체[(메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산히드록시에틸 및 (메트)아크릴산폴리에틸렌글리콜 등의 (메트)아크릴에스테르류, (메트)아크릴산아미드아세트산비닐, 스티렌 및 α -메틸스티렌스티렌술폰산나트륨 등]의 공중합체 등;을 들 수 있다. 옥사졸린 화합물의 시판품으로서, 닛본쇼쿠바이 가부시끼가이샤 제조 「"에포크로스"(등록상표. 이하 동일) K-2010E」, 「"에포크로스" K-2020E」 및 「"에포크로스" WS-500」을 들 수 있다.
- [0180] 카르보디이미드 화합물로서는, 분자 내에 카르보디이미드기를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다. 예를 들어, 상기 탄소수 8 내지 26의 방향족 폴리이소시아네이트, 탄소수 4 내지 22의 지방족 폴리이소시아네이트, 탄소수 8 내지 18의 지환식 폴리이소시아네이트 또는 탄소수 10 내지 18의 방향 지방족 폴리이소시아네이트를 중합해서 얻어지는 지방족 폴리카르보디이미드(예를 들어, 폴리(헥사메틸렌카르보디이미드)), 지환식 폴리카르보디이미드(예를 들어, 폴리(4,4'-디시클로헥실메탄카르보디이미드)) 및 지방족 폴리카르보디이미드(예를 들어, 폴리(p-페닐렌카르보디이미드), 폴리(4,4'-디페닐메탄카르보디이미드) 및 폴리(디이소프로필페닐카르보디이미드))를 사용할 수 있다. 카르보디이미드 화합물의 시판품으로서, 닛신보우세끼가부시끼가이샤 제조 「"카르보디라이트"(등록상표. 이하 동일) V-01」, 「"카르보디라이트" V02」, 「"카르보디라이트" V-03」, 「"카르보디라이트" V-

04」, 「"카르보디라이트" V-05」, 「"카르보디라이트" V-07」, 「"카르보디라이트" V-09」, 「"카르보디라이트"E-02」, 「"카르보디라이트"E-03A」 및 「"카르보디라이트"E-04」 등을 들 수 있다.

- [0181] 아지리딘 화합물로서는, 분자 내에 아지리딘기를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다. 예를 들어, 테트라메틸 올메탄트리스(β -아지리딘프로피오네이트) 및 트리메틸올프로판트리스(β -아지리딘프로피오네이트)를 들 수 있다.
- [0182] 에폭시 화합물로서는, 분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다. 예를 들어, 페닐글리시딜에테르, 레조르시놀 디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세롤 폴리글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 펜타에리 트리톨폴리글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르를 들 수 있다.
- [0183] 히드라진 화합물로서는, 히드라진 및 분자 내에 히드라진기(히드라진 골격)를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다. 예를 들어, 탄소수 2 내지 10의 디카르복실산디히드라지드(옥살산디히드라지드, 말론산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 글루타르산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 세바스산디히드라지드, 말레산디히드라지드, 푸마르산디히드라지드 및 이타콘산디히드라지드 등) 및 탄소수 2 내지 10의 알킬렌디히드라진(에틸렌디히드라진, 1,3-프로필렌디히드라진 및 1,4-부틸렌디히드라진 및 1,6-헥실렌디히드라진 등)을 들 수 있다.
- [0184] 폴리우레탄의 합성 시에 술포기, 카르복실기, 수산기 또는 1급 혹은 2급 아미노기를 갖는 화합물을 첨가함으로써, 적절히 반응하는 전술한 화합물을 가교제로서 사용할 수 있다.
- [0185] 이들 중에서도, 가교 반응 속도의 관점에서, 폴리우레탄 수지가 갖는 관능기로서 바람직한 것은 카르복실기이며, 가교제로서 바람직한 것은 옥사졸린 화합물 및 카르보디이미드 화합물이다.
- [0186] 가교제의 사용량은, 폴리우레탄 수지가 갖는 전술한 술포기, 카르복실기, 수산기 또는 1급 혹은 2급 아미노기 등의 반응성기의 수에 대한 가교제가 갖는 반응성기의 수가, 0.05 내지 2.0배가 되는 양이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0배가 되는 양이다. 가교제 사용량이 폴리우레탄 수지 내의 반응성기의 0.05배 이하에서는 가교 반응이 부족하고, 2.0 이상에서는 반응하지 않는 가교제도 많아, 생산 비용이 높아진다.
- [0187] 시트상물의 기계적 강도, 내후성 및 유연성의 관점에서, 가교제의 분자량은, 반응성기 1개당, 100 내지 800인 것이 바람직하다.
- [0188] 위에서 설명한 용매에, 폴리우레탄 수지를 용해 또는 분산시킨 폴리우레탄 수지 조성물에 이하의 각종 첨가제를 포함시킬 수 있다.
- [0189] (i) 안료
- [0190] 예를 들어 카본 블랙
- [0191] (ii) 산화 방지제
- [0192] 예를 들어, 힌더드페놀계, 황계, 인계 등의 산화 방지제
- [0193] (iii) 자외선 흡수제
- [0194] 예를 들어, 벤조트리아졸계, 트리아진계, 벤조페논계 및 벤조에이트계의 자외선 흡수제
- [0195] (iv) 내후 안정화제
- [0196] 예를 들어, 힌더드아민계 내후 안정제
- [0197] (v) 유연 발수제
- [0198] 예를 들어, 폴리실록산, 변성 실리콘 오일 등의 실리콘 화합물, 아크릴산의 플루오로알킬에스테르계 중합체 등의 불소 화합물 등의 유연 발수제
- [0199] (vi) 습윤제
- [0200] 예를 들어, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등의 습윤제
- [0201] (vii) 소포제

- [0202] 예를 들어, 옥틸알코올, 소르비탄모노올레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르 변성 실리콘, 불소 변성 실리콘
- [0203] (viii) 충전제
- [0204] 예를 들어, 탄산칼슘, 산화티타늄, 실리카, 탈크, 세라믹스, 수지 등의 미립자, 중공 비즈
- [0205] (ix) 난연제
- [0206] 예를 들어, 할로젠계, 인계, 안티몬계, 셀라민계, 구아니딘계, 구아닐 요소계, 실리콘계 및 무기계의 난연제
- [0207] (x) 발포제
- [0208] 예를 들어, 디니트로소펜타메틸렌테트라민(예:산료카세이 제조 "셀마크(등록상표. 이하 동일) A"), 아조디카르본아미드(예:산료카세이 제조 "셀마크 CAP), p,p'-옥시비스벤젠술포닐히드라이드(예:산료카세이 제조 "셀마크 S"), N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민(예:에이와카세이 제조 "셀룰러 GX") 등의 유기계 발포제 또한 탄산수소나트륨(예:산료카세이 제조 "셀마크 266"(등록상표)) 등의 무기계 발포제
- [0209] (xi) 점도 조정제 및 가소제
- [0210] 예를 들어, 프탈산 에스테르, 아디프산 에스테르
- [0211] (xii) 이형제
- [0212] 예를 들어, 왁스계, 금속 비누계 또는 이들의 혼합계의 이형제.
- [0213] 본 발명에서는, 유연하고, 접힌 주름 회복성이 우수한 감촉이며, 또한 내구성과 내광성이 우수한 시트상물을 얻기 위해서, 바람직하게는 폴리카르보네이트폴리올인 비정질성 폴리카르보네이트폴리올을 사용하고, 또한 폴리에스테르폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올을 병용한다. 바람직한 형태로서 이하의 점이 있다.
- [0214] 기계적 강도 및 유연성 및 접힌 주름 회복성의 관점에서, 폴리우레탄 수지 중의 우레탄기 농도와 우레아기 농도의 합계값은, 바람직하게는 7 내지 11질량%이고, 보다 바람직하게는 7.5 내지 10질량%이다. 또한, 폴리우레탄 수지의 기계적 강도와 유연성의 관점에서 우레아기 농도는, 바람직하게는 1 내지 4질량%이고, 보다 바람직하게는 1.5 내지 3질량%이다. 우레탄기 농도와 우레아기 농도란, 폴리우레탄 수지 내의 이소시아네이트 유래의 단단한 구조를 형성한다. 이들 농도가 높을수록, 기계적 강도가 우수하지만, 폴리우레탄 수지는 단단해진다. 우레탄기 농도와 우레아기 농도의 합계값이 상기 범위에 있는 것으로, 보다 유연한 감촉의 시트상물이 얻어지고, 또한 보다 주름 회복성이 우수한 것이 얻어진다. 더욱 바람직한 양태로서, 본 발명에 있어서의 폴리우레탄 수지막의 20℃의 온도에서의 저장 탄성률 E'는, 유연성 및 반발 탄성의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 70MPa이고, 보다 바람직하게는 5 내지 40MPa이고, 또한 tan δ는, 바람직하게는 0.05 내지 0.3이고, 보다 바람직하게는 0.06 내지 0.2이다.
- [0215] E'는, 폴리우레탄 수지의 탄성 성질을 나타내고, 지나치게 작으면 시트의 접힌 주름 회복성이 부족하고, 지나치게 크면 시트상물의 촉감이 단단해진다.
- [0216] 한편, E''/E'(E''는 손실 탄성률이며 점성 성질을 나타냄)로 나타나는 tan δ는, 폴리우레탄 수지의 탄성 성질을 기준으로 할 때의 점성 성질의 비율을 의미한다. tan δ가 지나치게 작으면, E'와 마찬가지로, 시트상물의 접힌 주름 회복성이 부족하고, 0.3보다 크면 시트상물의 촉감이 단단해진다.
- [0217] 본 발명에 있어서의 저장 탄성률 E' 및 tan δ는, 막 두께가 200μm인 폴리우레탄 수지의 필름에 대해서, 저장 탄성률 측정 장치[Rheogel E4000 {UBM(주) 제조}]를 사용해서 주파수 11Hz로 측정할 값이다.
- [0218] 본 발명에 있어서의 폴리우레탄 수지가 가교 구조를 갖지 않고, 수평균 분자량을 측정 가능한 경우, 폴리우레탄 수지의 수평균 분자량은, 수지의 기계적 강도 및 내후성의 관점에서, 바람직하게는 1만 내지 100만이고, 더욱 바람직하게는 1만 내지 50만이고, 특히 바람직하게는 1만 내지 20만이고, 가장 바람직하게는 1만 내지 10만이다.
- [0219] 폴리우레탄 수지의 수평균 분자량은, 예를 들어 도소(주) 제조 「HLC-8220GPC」를 사용해서 겔 투과 크로마토그래피에 의해, 용제로서 N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF로 약기하는 경우가 있음)를 사용하여, 폴리스티렌을 표준 물질로 해서, 샘플 농도는 0.125질량%로 하고, 칼럼 고정상에는 Guardcolumn α, "TSK 겔(gel)"(등록상표) α-M[모두 도소(주)]을 사용하여, 칼럼 온도는 40℃로 해서 측정할 수 있다.
- [0220] 본 발명의 시트상물의 밀도는, 바람직하게는 0.2 내지 0.7g/cm³이다. 더욱 바람직하게는 0.3g/cm³ 이상이다. 또

한 바람직하게는 0.6g/cm³ 이하이다. 이 범위이면 표면이 치밀해지고, 시트상물이 고급인 품위의 외관을 가져, 감촉이 적당해진다.

- [0221] 본 발명의 시트상물에 대한 폴리우레탄 수지의 비율은, 10질량% 이상, 15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 80질량% 이하, 70% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리우레탄 수지의 비율을, 위에서 설명한 아래쪽의 값 이상으로 함으로써, 시트의 강도를 얻음과 함께 섬유와 탈락을 방지할 수 있다. 또한, 위에서 설명한 위쪽의 값 이하로 함으로써, 감촉이 단단해지는 것을 방지하여 양호한 입모 품위를 얻을 수 있다.
- [0222] [폴리우레탄 수지의 제조 방법]
- [0223] 이어서, 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄 수지의 제조 방법에 대해서 설명한다. 유기 용제 용해형 폴리우레탄 수지를 제조하는 방법으로서, 예를 들어, 활성 수소를 갖는 화합물과 유기 폴리이소시아네이트 성분을 이하의 유기 용제 내에서 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0224] 활성 수소를 갖는 화합물은 상기 폴리올을 필수로 하지만, 그 외에 친수성기를 갖는 화합물,쇄 신장제, 반응 정지제의 1개 이상을 포함하고 있어도 된다.
- [0225] 용매로서 사용되는 유기 용제로서는, 케톤계 용제(예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤), 에스테르계 용제(예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 γ -부티로락톤), 에테르계 용제(예를 들어, THF 디옥산, 디에틸에테르), 아미드계 용제(예를 들어 DMF, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 N-메틸카프로락탐), 알코올계 용제(예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 이소프로필알코올) 및 방향족 탄화수소계 용제(톨루엔 및 크실렌 등) 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중, 폴리우레탄 수지의 용해성의 관점에서 바람직한 유기 용제는, 아미드계 용제다.
- [0226] 폴리우레탄 수지 용액의 제조 방법으로서는 통상의 제조 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이하의 방법이다.
- [0227] i) 활성 수소를 갖는 화합물과 유기 폴리이소시아네이트 성분과 유기 용제를 일괄해서 반응 용기에 넣고 반응시키는 방법.
- [0228] ii) 유기 용제의 존재 하에 활성 수소를 갖는 화합물과 유기 폴리이소시아네이트 성분을 분할해서 반응계에 투입하여, 다단 반응을 시키는 방법.
- [0229] iii) 미리 혼합한 활성 수소를 갖는 화합물과 유기 폴리이소시아네이트와 유기 용제를 포함하는 조성물을 가열된 다축 압출기 안을 통과시켜서 반응시키는 방법.
- [0230] 폴리우레탄화합물의 반응 온도는, 통상 30 내지 180℃이고, 바람직하게는 60 내지 120℃이다. 또한, 폴리우레탄화합물 반응을 촉진시키기 위해서, 필요에 따라, 우레탄화 반응에 사용되는 촉매를 사용할 수 있다.
- [0231] 촉매로서는 이하의 것이 예시된다.
- [0232] i) 아민 촉매
- [0233] 예를 들어 트리에틸아민, N-에틸모르폴린, 트리에틸렌디아민 및 미국특허 제4524104호 명세서에 기재되어 있는 시클로아미딘류(예를 들어 1,8-디아자-비시클로 [5,4,0]-7-운데센(제품으로서, 산-아프로사 제조 「DBU」))
- [0234] ii) 주석계 촉매
- [0235] 예를 들어 디부틸주석디라우릴레이트, 디옥틸주석디라우릴레이트 및 옥틸산주석
- [0236] iii) 티타늄계 촉매
- [0237] 예를 들어 테트라부틸티타네이트
- [0238] iv) 비스무트계 촉매
- [0239] 예를 들어 트리옥틸산비스무트.
- [0240] 폴리우레탄 수지의 수성 분산체를 제조하는 방법으로서, 예를 들어 다음의 [i] 및 [ii]의 방법을 들 수 있다. 수성 매체로서는, 물과, 유기 용제계 폴리우레탄의 용매에 적용할 수 있는 유기 용매와의 혼합물을 들 수 있다. 수성 매체에 사용되는 유기 용제는, 분산성의 관점에서 수용성의 유기 용제인 것이 바람직하다.
- [0241] [i] 활성 수소를 갖는 화합물 중, 고분자 폴리올, 친수성기를 함유하는 화합물 및 유기 폴리이소시아네이트 성분과, 필요에 따라쇄 신장제, 반응 정지제를, 유기 용제의 존재 하 또는 비존재 하에서 일단 또는 다단으로 반

응시시켜서 폴리우레탄 수지를 형성한다. 그 후, 수성 매체에 분산한다. 수성 매체로의 분산에 있어서 폴리우레탄 수지가 갖는 친수성기와 중화하는 화합물을 첨가하여, 친수성기의 염으로 해도 된다. 또한 수성 매체가 유기 용제나 계면 활성제를 포함하고 있어도 된다.

- [0242] [ii] 먼저, 고분자 폴리올, 친수성기를 함유하는 화합물 및 유기 폴리이소시아네이트 성분과, 필요에 따라쇄 신장제, 반응 정지제를, 1단계 또는 그 이상의 횟수 첨가, 혼합하여, 우레탄 예비중합체를 형성한다. 이 경우 유기 용제가 존재해도 된다. 계속해서 예비중합체를 수성 매체에 분산하고, 이소시아네이트기가 없어질 때까지 반응시키는 방법. 그 때, 친수기를 중화하여 염으로 하는 화합물을 첨가해도 된다. 또한 유기 용제, 계면 활성제,쇄 신장제 및 반응 정지제 중 적어도 1종 이상이 첨가되어 있어도 된다. 이소시아네이트기의 소멸은, 물,쇄 신장제 및 반응 정지제 중 어느 하나와의 반응에 의해 일어난다.
- [0243] 상기 [i] 및 [ii]의 방법에 있어서의 우레탄화 반응에서는, 반응을 촉진시키기 때문에, 위에서 설명한 촉매를 사용할 수 있다.
- [0244] 분산 안정성 및 수송 비용의 관점에서, 수성 분산체에 있어서의 우레탄 수지의 농도가 15 내지 70질량%가 되는 양인 것이 바람직하고, 20 내지 60질량%가 되는 양인 것이 더욱 바람직하다.
- [0245] 폴리우레탄 수지의 수성 분산체에 있어서의 폴리우레탄 수지의 체적 평균 입자 직경은, 저장 안정성 및 점도의 관점에서, 바람직하게는 0.01 내지 1 μ m이고, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.7 μ m이고, 특히 바람직하게는 0.03 내지 0.5 μ m이다.
- [0246] 폴리우레탄 수지를 수성 매체에 분산시키는 경우, 폴리우레탄 수지의 원료로서 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물을 사용하는 것이 폴리우레탄 수지의 분산 안정성의 관점에서 바람직하고, 또한 중화로서 분산시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0247] 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물의 중화에 사용되는 중화제로서는, 예를 들어 암모니아, 탄소수 1 내지 20의 아민 화합물 및 알칼리 금속(금속으로서 예를 들어, 나트륨, 칼륨 및 리튬)의 수산화물을 들 수 있다.
- [0248] 탄소수 1 내지 20의 아민 화합물로서는, 모노메틸아민, 모노에틸아민, 모노부틸아민, 모노에탄올아민 및 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등의 1급 아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디에탄올아민 및 N-메틸디에탄올아민 등의 2급 아민 및 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디메틸에틸아민 및 트리에탄올아민 등의 3급 아민이 예시된다.
- [0249] 이들 중, 폴리우레탄 수지 조성물의 악취 및 내수성의 관점에서 바람직한 중화제는, 증기압이 낮은 아민 화합물이고, 더욱 바람직한 중화제는, 트리에틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 N-메틸디에탄올아민이다.
- [0250] 중화제로서는, 상기 물질 이외에, 탄소수 1 내지 10의 모노카르복실산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로판산 및 락트산 등), 탄산, 염산, 인산, 황산, 탄산디메틸, 황산디메틸, 메틸클로라이드 및 벤질클로라이드 등도 들 수 있다. 이들 중, 폴리우레탄 수지의 악취 등의 관점에서 바람직한 중화제는, 탄산 및 인산이다.
- [0251] 폴리우레탄 수지의 수성 분산체를 얻을 때에 원료로서 사용되는 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물 중, 폴리우레탄 수지의 기계적 강도 및 분산 안정성의 관점에서, 바람직한 것은, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산 및 이들의 중화염이고, 더욱 바람직한 화합물은, 2,2-디메틸올프로피온산 또는 2,2-디메틸올부탄산의 아민 화합물에 의한 중화염이다.
- [0252] 친수성기에의 중화제는, 우레탄화 반응 전, 우레탄화 반응 중, 우레탄화 반응 후, 수성 매체에의 분산 공정 전, 수성 매체에의 분산 공정 중 및 수성 매체에의 분산 후, 어느 하나의 시기에 첨가해도 된다. 폴리우레탄 수지의 안정성 및 수성 분산체의 안정성의 관점에서, 수성 매체에의 분산 공정 전 또는 수성 매체에의 분산 공정 중에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0253] 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물을 사용할 때에, 카르복실기 및/또는 그의 염, 및 술폰산기 및/또는 그의 염의 합계 함유량은, 폴리우레탄 수지의 분산 안정성 및 내수성의 관점에서, 폴리우레탄 수지에 대하여 0.01 내지 10질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 5질량%이다.
- [0254] 폴리우레탄 수지를 입자로 해서 수성 매체에 분산시키는 경우, 상기한 친수성기와 활성 수소를 하는 화합물을 사용하거나, 또한 계면 활성제를 첨가해서 폴리우레탄 수지를 수성 매체에 분산시킬 수 있다.
- [0255] 계면 활성제로서는, 비이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제, 양성 계면 활성제 및 그 밖의 유화 분산제를 들 수 있다. 계면 활성제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0256] 비이온 계면 활성제로서는, 예를 들어 A0 부가형 비이온성 계면 활성제 및 다가 알코올형 비이온성 계면 활성제를 들 수 있다. A0 부가형 비이온성 계면 활성제로서는, 탄소수 10 내지 20의 지방족 알코올 EO 부가물, 페놀의 EO 부가물, 노닐페놀의 EO 부가물, 탄소수 8 내지 22의 알킬아민 EO 부가물 및 폴리프로필렌글리콜의 EO 부가물 등을 들 수 있다. 또한, 다가 알코올형 비이온성 계면 활성제로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0257] 다가 알코올의 지방산 에스테르(알코올 가수는 3 내지 8이 바람직하다. 알코올의 탄소수는 2 내지 30이 바람직하다. 지방산의 탄소수는 8 내지 24가 바람직하다.)
- [0258] 예를 들어, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린모노올레레이트, 소르비탄 모노라우레이트 및 소르비탄모노올레레이트 및 알킬(탄소수4 내지 24) 폴리(중합도1 내지 10)글리코시드.
- [0259] 음이온성 계면 활성제로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0260] i) 에테르 카르복실산 또는 그의 염(에테르 결합을 형성하는 탄화수소기의 탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0261] 예를 들어, 라우릴에테르아세트산나트륨 및 (폴리)옥시에틸렌(부가물수 1 내지 100)라우릴에테르아세트산나트륨
- [0262] ii) 황산 에스테르 또는 에테르 황산 에스테르(이들의 탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다) 및 이들의 염
- [0263] 예를 들어, 라우릴황산나트륨, (폴리)옥시에틸렌(부가물수 1 내지 100)라우릴황산나트륨, (폴리)옥시에틸렌(부가물수 1 내지 100)라우릴황산트리에탄올아민 및 (폴리)옥시에틸렌(부가물수 1 내지 100)야자유지방산 모노에탄올아미드황산나트륨
- [0264]) 탄화수소기를 갖는 술폰산염(탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0265] 예를 들어 도데실벤젠술폰산나트륨.
- [0266] iv) 탄화수소기를 1개 또는 2개 갖는 술폰 숙신산염(탄화수소기의 탄소수는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0267] v) 탄화수소기를 갖는 인산 에스테르 또는 에테르 인산 에스테르 및 그들의 염(탄화수소기의 탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0268] 예를 들어 탄소수 8 내지 24의 탄화수소기를 갖는 인산 에스테르 또는 에테르 인산 에스테르 및 그들의 염
- [0269] 예를 들어, 라우릴 인산나트륨 및 (폴리)옥시에틸렌(부가물수 1 내지 100)라우릴에테르 인산나트륨
- [0270] (vi) 탄화수소기를 갖는 지방산염(탄화수소기의 탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0271] 예를 들어, 라우르산나트륨 및 라우르산트리에탄올아민
- [0272] (vii) 탄화수소기를 갖는 아실화아미노산염(탄화수소기의 탄소수로서는 8 내지 24가 바람직하다)
- [0273] 예를 들어, 야자유지방산메틸타우린나트륨, 야자유지방산사르코신나트륨, 야자유지방산사르코신티리에탄올아민, N-야자유지방산아실-L-글루탐산트리에탄올아민, N-야자유지방산아실-L-글루탐산나트륨 및 라우로일메틸-β-알라닌나트륨 등.
- [0274] 양이온성 계면 활성제로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0275] (i) 제4급 암모늄염
- [0276] 예를 들어, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 염화베헤닐트리메틸암모늄, 염화디스테아릴디메틸암모늄 및 에틸황산라놀린지방산아미노프로필에틸디메틸암모늄
- [0277] (ii) 아민의 염
- [0278] 예를 들어, 스테아르산디에틸아미노에틸아미드유산염, 디라우릴아민염산염 및 올레일아민유산염.
- [0279] 양성 계면 활성제로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0280] i) 베타인형 양성 계면 활성제
- [0281] 예를 들어, 야자유지방산아미드프로필디메틸아미노아세트산베타인, 라우릴디메틸아미노아세트산베타인, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸륨베타인, 라우릴히드록시술포베타인 및 라우로일아미드에틸히드록시에틸카르복시메틸베타인히드록시프로필인산나트륨 등

- [0282] ii) 아미노산형 양성 계면 활성제
- [0283] 예를 들어, β -라우틸아미노프로피온산나트륨.
- [0284] 그 밖의 유화 분산제로서는, 이하의 것이 예시된다. 폴리비닐알코올.
- [0285] 전분 및 그의 유도체, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 및 히드록시에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체 등의 당의 유도체.
- [0286] 폴리아크릴산소다 등의 카르복실기 함유 (공)중합체.
- [0287] 미국특허 제5906704호 명세서에 기재되어 있는 우레탄기 또는 에스테르기를 갖는 유화 분산제.
- [0288] 예를 들어, 폴리카프로락톤폴리올과 폴리에테르디올을 폴리이소시아네이트에서 연결시킨 것.
- [0289] 계면 활성제는, 폴리우레탄 수지의 우레탄화 반응 전, 우레탄화 반응 중, 우레탄화 반응 후, 폴리우레탄 수지의 수분산 공정 전, 수분산 공정 중 또는 수분산 후 중 어느 하나의 시기에 첨가해도 되지만, 폴리우레탄 수지의 분산성 및 수성 분산체의 안정성의 관점에서, 수분산 공정 전 또는 수분산 공정 중에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0290] 계면 활성제의 함유량은, 건조 피막의 내수성의 관점에서 폴리우레탄 수지의 질량에 기초하여, 바람직하게는 0 내지 20질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10질량%이고, 특히 바람직하게는 0.2 내지 5질량%이다.
- [0291] 인공피혁은, 섬유질 기재 내에 폴리우레탄 수지 등의 고분자 탄성체를 함침하고, 응고시켜서, 유연하고, 접힌 주름 회복성이 많은 시트를 기초로 하는 것이 일반적이다. 그리고 필요에 따라, 고분자 탄성을 응고시킨 시트 표층을 기모하고, 염색함으로써 표층에 치밀한 섬유(넙층)를 갖는 인공피혁을 얻을 수 있다.
- [0292] 활섬유 기재에 폴리우레탄 수지를 부여하는 방법으로는, 전술한 용매에 용해 또는 분산된 폴리우레탄 수지 조성물을 섬유 기재에 침지하고, 맹글로 닦하여, 부여량을 조정하는 등으로 해서 폴리우레탄 수지를 섬유 기재에 부여하고, 그 후 건조시킴으로써 응고하고, 고화시키는 방법을 들 수 있다.
- [0293] 폴리우레탄 수지 용액으로 되어 있는 경우, 섬유 기재에 폴리우레탄 수지 용액을 도포한 후, 폴리우레탄 수지를 용해할 수 없는 액체에 침지시킴으로써 폴리우레탄 수지를 응고시킬 수도 있다.
- [0294] 수분산형 폴리우레탄 수지를 침지한 후의 응고 방법은, 건열, 습열 및 습식 응고 등의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 특별히 한정되지 않지만, 수분산형 폴리우레탄에 감열 응고제(폴리우레탄 수지를 100℃ 이하의 온도에서 응고시키는 보조제)를 병용함으로써, 폴리우레탄 수지에 감열 응고성을 부여할 수 있다. 그것을 더 습열 처리함으로써 폴리우레탄 수지를 응고할 수 있다. 이 경우, 건조 시에 수분 증발과 함께 폴리우레탄 수지가 섬유 기재 표층으로 편재화한다고 하는 현상을 억제하고, 섬유 기재에 폴리우레탄 수지를 균일하게 함침시킬 수 있다.
- [0295] 감열 응고제로서는, 유기산염, 무기염, 폴리비닐메틸에테르, 실리콘폴리에테르 공중합체 및 폴리실록산 등을 들 수 있다. 감열 응고제는, 첨가함으로써 수분산형 폴리우레탄 수지의 에멀전 수화 상태를 불안정화시키고, 어떤 온도 이상에서 에멀전의 수화 구조를 깨뜨려서, 폴리우레탄 수지를 응집시키는 기능을 갖는다.
- [0296] 유기산염으로는, 탄소수 1 내지 20의 카르복실산(예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 말산 등) 또는 술파민산과, 중화제의 중화염을 들 수 있다. 중화제로서는, 음이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물의 중화제로서 예로 든 것을 사용할 수 있다.
- [0297] 무기염으로는, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 마그네슘염 및 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0298] 알칼리 금속염으로는, 이하의 것이 예시된다.
- [0299] i) 알칼리 금속 탄산염
- [0300] 예를 들어, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 및 탄산리튬
- [0301] ii) 알칼리 금속 황산염
- [0302] 예를 들어, 황산나트륨 및 황산칼륨
- [0303] iii) 알칼리 금속 질산염

- [0304] 예를 들어 질산나트륨 및 질산칼륨
- [0305] iv) 알칼리 금속 인산염
- [0306] 예를 들어, 인산나트륨, 인산수소나트륨 및 인산칼륨
- [0307] v) 알칼리 금속 아황산염
- [0308] 예를 들어, 아황산나트륨, 아황산수소나트륨 및 아황산칼륨
- [0309] vi) 알칼리 금속의 할로겐화물
- [0310] 예를 들어, 염화나트륨, 염화칼륨, 브롬화나트륨, 요오드화 칼륨 및 불화칼륨.
- [0311] 알칼리 토금속염으로서는, 이하의 것이 예시된다.
- [0312] i) 알칼리 토금속 탄산염
- [0313] 예를 들어, 탄산칼슘
- [0314] ii) 알칼리 토금속 황산염
- [0315] 예를 들어, 황산칼슘
- [0316] iii) 알칼리 토금속 질산염
- [0317] 예를 들어, 질산칼슘
- [0318] iv) 알칼리 토금속 인산염
- [0319] 예를 들어, 인산수소칼슘
- [0320] v) 알칼리 토금속 아황산염
- [0321] 예를 들어, 아황산칼슘 등
- [0322] vi) 알칼리 토금속 할로겐화물
- [0323] 예를 들어, 염화칼슘, 브롬화칼슘, 요오드화 칼슘 및 불화칼슘.
- [0324] 마그네슘염으로서는, 이하의 것이 예시된다. 탄산마그네슘, 황산마그네슘, 질산마그네슘, 인산수소마그네슘, 아황산마그네슘, 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요오드화마그네슘 및 불화마그네슘 등을 들 수 있다. 또한, 암모늄염으로서는, 할로겐화암모늄(예를 들어, 염화암모늄 및 브롬화암모늄)을 들 수 있다.
- [0325] 이들 중에서 바람직한 감열 응고제는, 유기산류 및 무기염이고, 더욱 바람직한 감열 응고제는 알칼리 토금속염 및 마그네슘염이다.
- [0326] 폴리우레탄 수지가 친수성기와 활성 수소를 갖는 화합물을 사용한 것인 경우, 그 감열 응고성의 관점에서, 계면 활성제를 병용하는 것이 바람직하고, 비이온성 계면 활성제를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 특히 비이온성 계면 활성제 중, 40℃ 내지 180℃의 온도의 운점을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0327] 폴리우레탄 수지를 입자로서 수성 매체에 분산시킨 경우, 폴리우레탄 수지 조성물의 감열 응고 온도는, 보존 안정성 및 가공 후의 섬유 제품의 감축의 관점에서 바람직하게는 40 내지 90℃이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 80℃이다. 폴리우레탄 수지 조성물의 감열 응고 온도는, 가온해 가서, 응고 유동하지 않게 되는 온도를 판독함으로써 측정할 수 있다.
- [0328] 한편, 폴리우레탄 수지를 섬유 기재에 부여하기 전에, 극세 섬유와 셀룰로오스 유도체나 폴리비닐알코올(이하, PVA로 약기하는 경우가 있음) 등의 접착을 저해하는 재료(이하 「저해제」라고 하는 경우가 있음)를 첨가함으로써, 극세 섬유와 폴리우레탄 수지의 밀착성을 낮출 수 있어, 더욱 유연한 감축을 달성할 수도 있다. 상기 저해제 부여는, 해도 구조의 섬유의 탈해 처리 전 또는 후 중 어느 하나에도 행할 수 있다. 탈해 처리했을 때, 섬유가 탈해된 만큼, 단위면적당 중량이 내려가서, 시트의 항장력이 저하된다. 탈해 처리 전에 저해제를 부여함으로써, 시트의 항장력을 높일 수 있기 때문에, 시트 가공 시의 장력에 의한 신장을 억제할 수 있다. 이로 인해, 박물의 시트라도, 공정에서 부여되는 장력으로 시트가 신장되기 어렵게 되고, 그리고 파단하기 어렵게 된다. 또한 탈해 처리 공정에서의 섬유질 기재의 두께를 유지할 수 있기 때문에, 섬유질 기재의 고밀도화를 억제할 수 있다. 한편, 상기한 저해제 부여를 탈해 처리 후에 행함으로써, 섬유질 기재의 고밀도화를 실현할 수

있기 때문에, 목적에 따라 저해제 부여의 타이밍은 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

[0329] 폴리우레탄 수지가 부여된 시트상물을, 시트 두께 방향으로 반질 또는 수매로 분할하는 것은, 생산 효율이 우수하여 바람직한 형태이다.

[0330] 본 발명의 시트상물은, 압축률이 13% 이상 20% 이하이고, 또한, 압축 탄성률이 55% 이상 75% 이하인 시트상물인 것이 바람직하다. 압축률이 낮으면 인공피혁으로서는 단단한 것이 된다. 압축률이 높으면 유연성이 우수하지만, 인공피혁으로서는 지나치게 부드러워, 성형 시에 주름이 들어가기 쉬워진다. 한편, 압축 탄성률이 낮으면 인공피혁으로서 접힌 주름 회복성이 부족하게 되는 경향이 있고, 압축률이 높으면 반발성이 우수하지만 인공피혁으로서는 당기는 힘이 지나치게 강한 경향이 있다.

[0331] 인공피혁으로 하기 위해 행하는 기모 처리 전에, 시트상물에, 실리콘 에멀전 등의 활제를 부여할 수 있다. 또한, 기모 처리 전에 대전 방지제를 부여하는 것은, 연삭에 의해 시트상물로부터 발생한 연삭 가루가 샌드페이퍼 상에 퇴적하기 어렵게 하는 데 있어서 바람직한 형태이다.

[0332] 시트상물의 표면에 입모를 형성하기 위해서, 기모 처리를 행할 수 있다. 기모 처리는, 샌드페이퍼나 롤 샌더 등을 사용해서 연삭하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0333] 시트상물의 두께는, 지나치게 얇으면 시트상물의 인장 강력이나 인열 강력 등의 물리 특성이 약해지고, 지나치게 두꺼우면 시트상물의 감촉은 단단해지는 점에서, 0.1 내지 5.0mm 정도인 것이 바람직하다.

[0334] 시트상물은, 염색할 수 있다. 염색 방법으로는, 액류 염색기를 사용하는 것이, 시트상물을 염색하는 것과 동시에 비비기 효과를 주어 시트상물을 유연화할 수 있는 점에서 바람직하다. 염색 온도는, 너무 높으면 폴리우레탄이 열화되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 낮으면 섬유에의 염착이 불충분해지기 때문에, 섬유의 종류에 따라 설정하는 것이 좋고, 일반적으로 80℃ 이상 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 110℃ 이상 130℃ 이하이다.

[0335] 염료는, 섬유질 기재를 구성하는 섬유의 종류에 맞춰서 선택하면 되며, 예를 들어 폴리에스테르계 섬유이면 분산 염료를 사용할 수 있다. 폴리아미드계 섬유이면 산성 염료나 금 함유 염료를 사용하고, 또한 그들의 조합을 사용할 수 있다. 분산 염료로 염색한 경우에는, 염색 후에 환원 세정을 행할 수 있다.

[0336] 또한, 염색 시에 염색 조제를 사용하는 것도 바람직한 형태이다. 염색 조제를 사용함으로써, 염색의 균일성이나 재현성을 향상시킬 수 있다. 또한, 염색과 동욕에서 또는 염색 후에, 실리콘 등의 유연제, 대전 방지제, 발수제, 난연제, 내광제 및 향균제 등을 사용한 마무리제 처리를 실시할 수 있다.

[0337] 본 발명에 의해 얻어지는 시트상물은, 주로 인공피혁으로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 가구, 의자 및 벽재나, 자동차, 전철 및 항공기 등의 차량 실내에 있어서의 좌석, 천장 및 내장 등의 표피재로서 매우 우미한 외관을 갖는 내장재, 셔츠, 재킷, 캐주얼 슈즈, 스포츠화, 신사화 및 부인화 등의 구두의 어퍼, 트림 등, 가방, 벨트, 지갑 등 및 그들의 일부에 사용한 의료용 자재, 와이핑 클로스, 연마포 및 CD 커튼 등의 공업용 자재로서 사용할 수 있다.

[0338] **실시예**

[0339] 이어서, 실시예에 의해, 본 발명의 시트상물과 그의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0340] [평가 방법]

[0341] (1) 시트상물의 감촉:

[0342] A. 압축률

[0343] 시트상물의 유연성의 지침으로서, JIS L1096-8.20(2010) 기재의 압축률 측정 방법에 기초하여, 3cm×3cm의 시험편을 3매 겹쳐서, 표준 압력 50gf/cm²(4.9kPa) 하에서 1분간 방치하여 두께(T₀: mm)를 측정하고, 다음에 300gf/cm²(29.4kPa)의 압력 하에서 1분간 방치하여 두께(T₁: mm)를 측정하였다. 전술한 측정 방법으로 측정된 두께를 사용하여, 다음의 수식을 사용해서 압축률(C_r: %)을 산출하였다.

[0344] $C_r = (T_0 - T_1) / T_0 \times 100$

[0345] B. 압축 탄성률

[0346] 시트상물의 접힌 주름 회복성의 지침으로서, JIS L1096-8.20(2010) 기재의 압축률 측정 방법에 기초하여, 3cm×3cm의 시험편을 3매 겹쳐서, 표준 압력 50gf/cm²(4.9kPa) 하에서 1분간 방치하여 두께(T₀: mm)를 측정하고, 다음에 300gf/cm²(29.4kPa)의 압력 하에서 1분간 방치하여 두께(T₁: mm)를 측정하였다. 그 후, 가한 압력을 제거하고, 다시 상기 표준 압력 아래에서 1분간 방치한 후, 두께(T₂: mm)를 측정하여, 전술한 측정 방법으로 측정된 두께를 사용하여, 다음의 수식을 사용해서 압축 탄성률(C_e: %)을 산출하였다.

[0347] $C_e = (T_2 - T_1) / (T_0 - T_1) \times 100$

[0348] (2) 폴리우레탄 수지의 우레탄기 및 우레아기의 함유량:

[0349] 폴리우레탄 수지의 우레탄기 및 우레아기의 함유량이란, 폴리우레탄 수지에 차지하는 우레탄기 및 우레아기의 질량 합계 비율을, 다음 식에서 계산한 값이다.

[0350] · 우레탄기 및 우레아기의 함유량(%)=[(우레탄기(-NHCOO-) 및/또는 우레아기(-NHCONH-) 및 (-NHCON<))의 질량 합계]/폴리우레탄 수지 질량]×100

[0351] 우레탄기 농도 및 우레아기 농도는, 폴리우레탄 중합 시의 원료의 투입량으로부터 산출할 수도 있고, 시트상물로 폴리우레탄을 채취하여, 이하의 분석 방법에 의해 측정할 수도 있다.

[0352] 폴리우레탄 수지의 우레탄기 농도 및 우레아기 농도는, 질소 분석계[예를 들어, ANTEK7000(안테크사 제조)]에 의해 정량되는 질소 원자 함유량과 ¹H-NMR에 의해 정량되는 우레탄기와 우레아기의 비율로부터 산출한다. ¹H-NMR을 측정하여, 지방족 이소시아네이트를 사용한 경우, 화학 시프트 6ppm 부근의 우레아기 유래의 수소에 기인하는 피크의 면적과, 화학 시프트 7ppm 부근의 우레탄기 유래의 수소에 기인하는 피크의 면적의 비율로부터 우레아기와 우레탄기의 질량비를 측정하고, 그 질량비와 상기 질소 원자 함유량으로부터 우레탄기 농도 및 우레아기 농도를 산출한다. 방향족 이소시아네이트를 사용한 경우, 화학 시프트 8ppm 부근의 우레아기 유래의 수소에 기인하는 피크의 면적과 화학 시프트 9ppm 부근의 우레탄기 유래의 수소에 기인하는 피크의 면적의 비율로부터 우레아기와 우레탄기의 질량비를 산출하고, 그 질량비와 상기 질소 원자 함유량으로부터 우레탄기 농도 및 우레아기 농도를 산출한다.

[0353] 또한, 폴리우레탄 수지가 분자 내에 가교 구조를 갖고, 용매에 녹기 어려운 것에 대해서는, 폴리우레탄 수지를 수산화나트륨이나 피리딘 등의 염기성 조건 하에서 가수 분해함으로써, 이소시아네이트 성분은 아민으로서 회수할 수 있다. 그 후, FTIR, NMR, GC-MS, LC-MS에서 각 성분의 분석을 행하여, 우레탄기 및 우레아기의 함유량 평가를 행한다.

[0354] (3) 폴리카르보네이트폴리올의 점도 측정

[0355] 폴리카르보네이트폴리올을 40℃로 유지하고, 회전 점도계(B형 점도계)를 사용해서 30회전/분의 회전 속도 조건 하에서 측정하였다.

[0356] (4) 폴리카르보네이트폴리올의 용점 측정

[0357] TA Instruments사 제조 DSC Q20을 사용해서 측정하였다. 승강온은, 샘플을 실온에서부터 100℃까지 20℃/분의 스피드로 승온하고, 다음에 -100℃까지 90℃/분의 스피드로 냉각하고, 또한 100℃까지 20℃/분의 스피드로 승온하여, 흡발열을 관측하였다. 용점은, -80℃에서부터 100℃까지 승온할 때의 DSC 곡선에서의 용해에 의한 흡열 개시 전의 베이스 라인의 연장선과, 흡열 피크 상의 흡열 개시로부터 흡열의 피크톱까지에서의 변곡점을 통과하는 접선의 교점의 온도를 용점으로 해서 산출하였다.

[0358] (5) 폴리우레탄 수지 내의 고분자 폴리올:

[0359] 폴리우레탄 수지를 DMF 용액에 용해시켜서, NMR, IR, GC-MS, LC-MS, 열분해GC-MS, SEC에서 분석을 행하여, 폴리우레탄을 구성하는 고분자 폴리올의 종류(폴리카르보네이트폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올) 및 폴리우레탄을 부여하는 각종 폴리올의 질량 비율을 산출하였다. 또한, 그 폴리우레탄 수지가 DMF에 용해하기 어려운 경우에는, 수산화나트륨 및 피리딘 등의 염기성 조건 하에서 가수 분해하고, 각 성분으로 분해하는 것에 의해 분석을 실시하였다.

- [0360] (6) 폴리우레탄 수지막의 점탄성 특성:
- [0361] 저장 탄성률 E' 및 tan δ는, 막 두께가 200 μ m인 폴리우레탄 수지의 필름에 대해서, 저장 탄성률 측정 장치 [Rheogel E4000(UBM(주) 제조)]를 사용해서 주파수 11Hz로 측정하였다.
- [0362] (7) 마틴데일 마모 평가(내구성 평가):
- [0363] 마틴데일 마모 시험기로서, James H. Heal&Co. 제조의 Model 406을 사용하고, 또한 표준 마찰포로서 동사의 ABRASTIVE CLOTH SM25를 사용하여, 시료에 12kPa 상당의 하중을 가하여, 마모 횟수 20,000회의 조건에서 마찰시켰다. 그 후의 인공피혁의 외관을 육안으로 관찰하여, 평가하였다. 평가 기준은, 인공 피혁의 외관이 마찰 전과 전혀 변화가 없었던 것을 5급이라 하고, 굵슬마디가 다수 발생한 것을 1급이라 하고, 그 사이를 0.5급씩으로 구획하였다.
- [0364] 또한, 내광성의 평가로서, 시료에 150W/m² 크세논 램프를 사용한 스가시켄끼기사 제조의 크세논 웨더 미터를 사용하여, 파장 300 내지 400nm의 광을 150시간 광조사하는 강제 열화 처리를 실시한 후에, 상기 마틴데일 마모 평가를 실시하였다.
- [0365] (8) 시트상물의 외관 품위:
- [0366] 시트상물의 외관 품위는, 건강한 성인 남성과 성인 여성 각 10명씩, 계 20명을 평가자로 해서, 육안과 관능 평가로 하기와 같이 5단계 평가하고, 가장 많은 평가를 외관 품위로 하였다. 외관 품위는, 4급 내지 5급을 양호하다고 하였다.
- [0367] 5급: 균일한 섬유입의 입모가 있고, 섬유의 분산 상태는 양호하며 외관은 양호하다.
- [0368] 4급: 5급과 3급 사이의 평가이다.
- [0369] 3급: 섬유의 분산 상태는 약간 좋지 못한 부분이 있지만, 섬유입의 입모는 있어 외관은 그럭저럭 양호하다.
- [0370] 2급: 3급과 1급 사이의 평가이다.
- [0371] 1급: 전체적으로 섬유입의 분산 상태는 매우 나쁘고, 외관은 불량하다.
- [0372] [폴리우레탄 수지 조성물의 조정 방법]
- [0373] [폴리우레탄 수지 조성물 A의 제조][폴리우레탄 용액]
- [0374] 교반기 및 가열 장치를 구비한 반응 용기에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미컬즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) G4672」] 173질량부, Mn이 2,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG2000」] 43질량부, 1,4-부탄디올 9.1질량부 및 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 71질량부를 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 80℃의 온도로 가열하여 3시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 계속해서 용기 안을 40℃의 온도까지 냉각한 후, DMF 650질량부를 넣어 균일하게 용해하고, 다음에 DMF 52질량부에 물 1.3질량부를 용해한 용액을 첨가해서 55℃의 온도에서 6시간 반응시킨 후, 메탄올 1.0질량부를 첨가해서 55℃의 온도에서 1시간 반응시켰다. 그 후, 힌더드페놀계 산화 방지제[BASF(주) 제조 「"IRGANOX"(등록상표) 1010」] 1.5질량부, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제[BASF(주) 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 571」] 3.0질량부 및 힌더드아민계 광안정제[BASF(주) 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 144」] 3.0질량부를 넣고, 균일하게 용해시켜서 폴리우레탄 수지 조성물 A를 얻었다.
- [0375] [폴리우레탄 수지 조성물 B의 제조][폴리우레탄 용액]
- [0376] 교반기 및 가열 장치를 구비한 반응 용기에, Mn이 2,000의 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미컬즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) T5652」] 98질량부, Mn이 2,000인 THF와 3-메틸테트라히드로푸란의 공중합 디올[호도가야가가꾸(주) 제조 「PTG-L2000」] 98질량부, 에틸렌글리콜 1.8질량부 및 2,4-톨릴렌디이소시아네이트와 2,6-톨릴렌디이소시아네이트의 혼합물[닛본폴리우레탄고교(주) 제조 「"코로네이트"(등록상표) T-80」] 30질량부를 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 80℃의 온도로 가열하여 3시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 계속해서 용기 안을 40℃의 온도까지 냉각한 후, DMF 712질량부를 넣어 균일하게 용해하고, 다음에 DMF 52부에 이소포론디아민 7.1질량부를 용해한 용액을 첨가해서 55℃의 온도에서 6시간 반응시킨 후, n-부탄올 2.3질량부를 첨가해서 55℃의 온도에서 1시간 반응시켜서 폴리우레탄 수지 조성물 B를 얻었다.

- [0377] [폴리우레탄 수지 조성물 C의 제조][폴리우레탄 용액]
- [0378] 교반기 및 가열 장치를 구비한 반응 용기에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[(주)구라레 제조 「"구라레폴리올"(등록상표) C-2090」] 86질량부, Mn이 3,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG3000」] 129질량부, 1,4-부탄디올 0.3질량부, HDI 27질량부 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 80℃의 온도로 가열하여 3시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 계속해서 용기 안을 40℃의 온도까지 냉각한 후, DMF 710질량부를 넣어 균일하게 용해하고, 다음에 DMF 48질량부에 에틸렌디아민 4.0질량부를 용해한 용액을 첨가해서 55℃의 온도에서 6시간 반응시킨 후, 메탄올 1.0질량부를 첨가해서 55℃의 온도에서 1시간 반응시켜서 폴리우레탄 수지 조성물 C를 얻었다.
- [0379] [폴리우레탄 수지 조성물 D의 제조][폴리우레탄 분산액]
- [0380] 교반기 및 가열 장치를 구비한 간이 가압 반응 장치에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미컬즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) T5652」] 173질량부, Mn이 2,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG2000」] 115질량부, 1,4-부탄디올 5.1질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 6.7질량부, 수소 첨가 MDI 98질량부 및 아세톤 214질량부를 넣었다. 계속해서 건조 질소 분위기 하에서 90℃의 온도로 가열하고, 10시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 반응 용액을 40℃의 온도로 냉각 후, 헥사데실알코올의 EO 14몰 부가물 4.0질량부 및 트리에틸아민 5.0질량부를 첨가, 혼합하고, 물 500질량부를 더 첨가하여 회전자-고정자식 방식의 기계 유평기로 유평함으로써 수성 분산체를 얻었다. 얻어진 수성 분산체에 교반 하, 물 63질량부에 에틸렌디아민 2.4질량부를 용해한 수용액을 첨가하여, 50℃의 온도에서 5시간 교반해서 쇠신장 반응을 행하였다. 그 후, 감압 하에 65℃의 온도에서 아세톤을 증류 제거하여, 폴리우레탄 수지 조성물 D를 얻었다.
- [0381] [폴리우레탄 수지 조성물 E의 제조][폴리우레탄 분산액]
- [0382] 교반기 및 가열 장치를 구비한 간이 가압 반응 장치에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[(주)구라레 제조 「"구라레폴리올"(등록상표) C-2090」] 186질량부, Mn이 2,000인 THF와 3-메틸테트라히드로푸란의 공중합 디올[호도가야가가꾸(주) 제조 「PTG-L2000」] 152질량부, 에틸렌글리콜 2.1질량부, 2,2-디메틸올부탄산 5.7질량부, IPDI 83질량부 및 아세톤 240질량부를 넣었다. 계속해서 건조 질소 분위기 하에서 90℃로 가열하고, 10시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 반응 용액을 40℃의 온도로 냉각 후, 힌더드페놀계 산화 방지제[BASF(주) 제조 「"IRGANOX"(등록상표) 1010」] 0.9질량부, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제[BASF(주) 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 571」] 1.4질량부, 힌더드아민계 광안정제[BASF(주) 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 144」] 1.8질량부, 헥사데실알코올의 EO 14몰 부가물 13.5질량부 및 트리에틸아민 4.0질량부를 첨가, 혼합하고, 교반하면서 물 500질량부를 1시간 걸쳐 첨가하여 유평함으로써 수성 분산체를 얻었다. 얻어진 수성 분산체에, 교반 하, 물 48질량부 및 아세톤 46질량부의 혼합액에 4,4'-메틸렌비스아닐린 8.0질량부를 용해한 용액을 첨가하여, 50℃의 온도에서 5시간 교반해서 쇠신장 반응을 행하였다. 그 후, 감압 하, 65℃의 온도에서 아세톤을 증류 제거하여, 폴리우레탄 수지 조성물 E를 얻었다.
- [0383] [폴리우레탄 수지 조성물 F의 제조][폴리우레탄 분산액]
- [0384] 교반기 및 가열 장치를 구비한 간이 가압 반응 장치에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미컬즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) G4672」] 82질량부, Mn이 3,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG3000」] 185질량부, 1,4-부탄디올 0.1질량부, 2,2-디메틸올부탄산 6.6질량부, IPDI 59질량부 및 아세톤 222질량부를 넣었다. 계속해서 건조 질소 분위기 하에서 90℃의 온도로 가열하고, 10시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 반응 용액을 40℃의 온도로 냉각 후, 헥사데실알코올의 에틸렌옥사이드 14몰 부가물 6.9질량부 및 트리에틸아민 3.6질량부를 첨가, 혼합하고, 물 550질량부를 더 첨가하여 회전자-고정자식 방식의 기계 유평기로 유평함으로써 수성 분산체를 얻었다. 얻어진 수성 분산체에 교반 하, 물 98질량부에 이소포론디아민 8.9질량부를 용해한 수용액을 첨가하고, 50℃의 온도에서 5시간 교반해서 쇠신장 반응을 행하였다. 그 후, 감압 하에 65℃의 온도에서 아세톤을 증류 제거하여, 카르보디이미드계 가교제[닛신보우세끼가부시끼가이샤 제조 「"카르보디라이트"(등록상표) E-04」] 19질량부를 첨가, 혼합해서 폴리우레탄 수지 조성물 F를 얻었다.
- [0385] [폴리우레탄 수지 조성물 G의 제조][폴리우레탄 용액]
- [0386] 교반기 및 가열 장치를 구비한 반응 용기에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미컬즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) T6002」] 191질량부, 1,4-부탄디올 9.4질량부, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 95질

량을 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 80℃의 온도로 가열하여 3시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 계속해서 계 안을 40℃의 온도까지 냉각한 후, DMF 650질량부를 넣어 균일하게 용해하고, 다음에 DMF 52질량부에 물 3.1질량부를 용해한 용액을 첨가해서 55℃의 온도에서 6시간 반응시킨 후, 메탄올 1.0질량부를 첨가해서 55℃의 온도에서 1시간 반응시켜서 폴리우레탄 수지 조성물 G를 얻었다.

[0387] [폴리우레탄 수지 조성물 H의 제조][폴리우레탄 용액]

[0388] 교반기 및 가열 장치를 구비한 반응 용기에, Mn이 2,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG2000」] 219질량부, 에틸렌글리콜 11.0질량부, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트와 2,6-톨릴렌디이소시아네이트의 혼합물[닛본폴리우레탄고교(주) 제조 「"코로네이트"(등록상표) T-80」] 50질량부 및 DMF 720질량부를 넣고, 건조 질소 분위기 하에서 70℃의 온도로 가열해서 15시간 우레탄화 반응시킨 후, 메탄올 1.0질량부를 첨가해서 55℃의 온도에서 1시간 반응시켜서 폴리우레탄 수지 조성물 H를 얻었다.

[0389] [폴리우레탄 수지 조성물 I의 제조][폴리우레탄 분산액]

[0390] 교반기 및 가열 장치를 구비한 간이 가압 반응 장치에, Mn이 2,000인 폴리카르보네이트디올[아사히가세이케미칼즈(주) 제조 「"듀라놀"(등록상표) T5652」] 241질량부, 1,4-부탄디올 17.2질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 9.5질량부, 수소 첨가 MDI 130질량부 및 아세톤 214질량부를 넣었다. 계속해서 건조 질소 분위기 하에서 90℃의 온도로 가열하고, 10시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 반응 용액을 40℃의 온도로 냉각 후, 힌더드페놀계 산화 방지제[BASF(주) 제조 「"IRGANOX"(등록상표) 1010」] 1.5질량부, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제[BASF(주) 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 571」] 2.3질량부, 힌더드아민계 광안정제[BASF 제조 「"TINUVIN"(등록상표) 144」] 2.3질량부, 헥사데실알코올의 에틸렌옥사이드 14몰 부가물 4.0질량부 및 트리에틸아민 8.6질량부를 첨가, 혼합하고, 물 550질량부를 더 첨가하여, 회전자-고정자식 방식의 기계 유화기로 유화함으로써 수성 분산체를 얻었다. 얻어진 수성 분산체에 교반 하, 물 45질량부에 이소포론디아민 2.8질량부를 용해한 수용액을 첨가하여, 50℃의 온도에서 5시간 교반해서 쇠신장 반응을 행하였다. 그 후, 감압 하에 65℃의 온도에서 아세톤을 증류 제거하여, 폴리우레탄 수지 조성물 I를 얻었다.

[0391] [폴리우레탄 수지 조성물 J의 제조][폴리우레탄 분산액]

[0392] 교반기 및 가열 장치를 구비한 간이 가압 반응 장치에, Mn이 3,000인 폴리테트라메틸렌글리콜[미쯔비시가가꾸(주) 제조 「PTMG3000」] 407질량부, 2,2-디메틸올부탄산 13.2질량부, IPDI 80질량부 및 아세톤 333질량부를 넣었다. 계속해서 건조 질소 분위기 하에서 90℃의 온도로 가열하고, 10시간 우레탄화 반응을 행하여, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 예비중합체를 제조하였다. 반응 용액을 40℃의 온도로 냉각 후, 헥사데실알코올의 에틸렌옥사이드 14몰 부가물 10.0질량부 및 트리에틸아민 7.2질량부를 첨가, 혼합하고, 물 497질량부를 더 첨가하여 회전자-고정자식 방식의 기계 유화기로 유화함으로써 수성 분산체를 얻었다. 얻어진 수성 분산체를, 50℃의 온도에서 5시간 교반해서 쇠신장 반응을 행하였다. 그 후, 감압 하에 65℃의 온도에서 아세톤을 증류 제거하여, 옥사졸린계 가교제[닛본쇼꾸바이 가부시끼가이샤 제조 「에포크로스 WS-500」] 20질량부를 첨가, 혼합하여, 폴리우레탄 수지 조성물 J를 얻었다.

[0393] 상기와 같이 해서 제조된 폴리우레탄 수지 조성물 A 내지 J의 조성과 특성을, 정리해서 표 1과 표 2에 나타낸다.

표 1

폴리우레탄 수지 조성물		실시에					
		A	B	C	D	E	F
비정질 폴리카르보네이트폴리올의 물성	융점 (°C)	10	≤-5	≤-20	≤-5	≤-20	10
	점도 (mPa·s at 40°C)	37,000	22,000	18,000	22,000	18,000	37,000
질량 비율	비정질 폴리카르보네이트폴리올/결정을 갖는 폴리카르보네이트폴리올	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
	폴리카르보네이트폴리올/ (폴리에스테르폴리올 및 폴리에테르폴리올)	80/20	50/50	40/60	60/40	55/45	31/69
폴리우레탄 수지(P)	우레탄기 농도(질량%)	8.4	6.6	4.4	7.4	6.6	5.3
	우레아기 농도(질량%)	1.5	2.2	3.3	2.4	2.2	2.9
	우레탄기 농도와 우레아기 농도의 합계(질량%)	9.9	8.8	7.7	9.8	8.8	8.2
	E (MPa at 20°C)	17.8	13.6	10.2	22.0	16.2	14.7
	tan δ (at 20°C)	0.11	0.10	0.09	0.19	0.18	0.17

표 2

비정질 폴리우레탄 수지 조성물		비교예				
		G	H	I	J	
비정질 폴리우레탄 수지 조성물	용점 (°C)	-	-	≤-5	-	
	점도 (mPa.s at 40°C)	-	-	22,000	-	
질량 비율	비정질 폴리우레탄 수지/결정을 갖는 폴리우레탄 수지/폴리우레탄 수지 (폴리에스테르폴리우레탄 및 폴리우레탄)	폴리우레탄 수지/결정을 갖는 폴리우레탄 수지/폴리우레탄 수지 (폴리에스테르폴리우레탄 및 폴리우레탄)	0/100	-	100/0	-
		우레탄기 농도(질량%)	8.1	11.9	11.4	5.3
		우레아기 농도(질량%)	3.5	0.1	1.9	1.5
		우레탄기 농도와 우레아기 농도의 합계(질량%)	11.6	12.0	13.3	6.8
		E' (MPa at 20°C)	72.1	13.9	81.0	7.2
tan δ (at 20°C)		0.27	0.08	0.29	0.12	

[0395]

[0396]

[실시예 1]

[0397]

바다 성분으로서 폴리스티렌을 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분 20질량%, 섬 성분 80질량%의 비율로, 섬유 16섬/1필라멘트, 평균 섬유 직경 20 μ m인 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51mm로 컷해서 스테이플로 하고, 카드 및 크로스래퍼에 통과시켜서 섬유 웹을 형성했다. 얻어진 웹을 적층한 후에 니들펀치를 행함으로써 부직포로 하였다.

[0398]

이와 같이 하여 얻어진 부직포를, 폴리아세트산비닐 유래이며, 비누화도 88%이고 중합도 500인 폴리비닐알코올 (PVA) 5질량%를 함유하는 97°C의 탕 안에 침지하여 수축시키고, 계속해서 110°C의 온도에서 10분간 건조시켰다. 그 후, 이 시트 기체를, 트리클로로에틸렌 안에 침지하여, 섬유의 바다 성분을 용해 제거하고, 탈해되어 극세

섬유를 포함하는 시트를 얻었다. 이어서, 고형분 농도 12%로 조정된 폴리우레탄 수지 조성물 A의 디메틸포름아미드(DMF) 용액에 침지하고, 계속해서 DMF 농도 30%의 수용액 안에서 폴리우레탄을 응고시켰다. 그 후, PVA 및 DMF를 열수에서 제거하고, 110℃의 열풍으로 10분간 건조함으로써, 상기 극세 섬유에 대한 폴리우레탄이 35질량%의 시트상물 기재 시트를 얻었다.

[0399] 그 후, 엔드리스의 밴드나이프를 갖는 반절기를 사용하여, 얻어진 시트상물 두께 방향과 수직으로 반절하였다. 반절하지 않은 측의 면을, 120메쉬와 240메쉬의 샌드페이퍼를 계속해서 사용해서 연삭하고, 기모 처리를 실시하였다. 또한, 그 시트에 대하여, 서클러 염색기를 사용해서 분산 염료에 의해 염색하여 환원 세정을 행하여, 단위면적당 중량 250g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률 16.1%, 압축 탄성률 71.0%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0400] [실시에 2]

[0401] 실시예 1의 섬유 웹을 적층한 후에, 연사가 경위 모두에 84dtex-72필라멘트를 포함하고, 직밀도가 1인치당 96×76(경×위)인 직물을 적층 섬유 웹의 표리에 증첩한 후에, 니들펀치 처리에 의해 부직포로 하고, 극세 섬유 질량에 대한 폴리우레탄 질량을 30질량%로 하였다. 상기 행위 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 시작을 행하여, 단위면적당 중량 400g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 14.5%이고, 압축 탄성률은 69.2%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0402] [실시에 3]

[0403] 폴리우레탄 수지 조성물 B를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 단위면적당 중량 300g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 17.5%이고, 압축 탄성률은 72.3%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성, 내광성은 모두 양호하였다.

[0404] [실시에 4]

[0405] 폴리우레탄 수지 조성물 C를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 단위면적당 중량 196g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 18.0%이고, 압축 탄성률은 72.8%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0406] [실시에 5]

[0407] 바다 성분으로서 5-술포이소프탈산나트륨을 8mol% 공중합한 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분 20질량%, 섬 성분 80질량%의 비율로, 섬유 16섬/1필라멘트, 평균 섬유 직경 20 μ m인 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51mm로 컷해서 스테이플로 하고, 카드 및 크로스래퍼에 통과시켜서 섬유 웹을 형성하고, 니들펀치 처리를 행하여 부직포로 하였다.

[0408] 이와 같이 하여 얻어진 부직포를 97℃의 탕 안에 침지시켜서 수축시키고, 100℃에서 5분간 건조시켰다. 고형분 농도를 20%로 조정된 폴리우레탄 수지 조성물 D에 탄산수소나트륨(산쿄카세이 제조「셀마이크 266」)을 폴리우레탄 고형분에 대하여 3질량부, 황산마그네슘 1질량% 첨가한 액을 준비하였다. 얻어진 부직포에 이 액을 함침하고, 온도 97℃, 습도 100%에서 5분간 처리하였다. 그 후, 시료를 건조 온도 110℃에서 15분간 열풍 건조시켜서, 부직포의 섬유의 섬 성분 질량에 대한 폴리우레탄 질량이 35질량%인, 수분산형 폴리우레탄 수지를 부여한 시트를 얻었다.

[0409] 이어서, 얻어진 시트를, 95℃로 가열한 농도 10g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 25분간 처리를 행하여, 해도형 복합 섬유의 바다 성분을 제거한 시트를 얻었다. 얻어진 시트의 표면의 평균 섬유 직경은, 4.2 μ m였다. 그 후, 엔드리스의 밴드나이프를 갖는 반절기를 사용하여, 시트를 두께 방향으로 수직으로 반절하였다. 반절하지 않은 측의 면을 120메쉬와 240메쉬의 샌드페이퍼를 사용해서 계속해서 연삭하고, 기모 처리하였다. 또한 그 시트에 대하여, 서클러 염색기를 사용해서 분산 염료에 의해 염색하여 환원 세정을 행하여, 단위면적당 중량 262g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 13.1%이고, 압축 탄성률은 61.5%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0410] [실시에 6]

[0411] 폴리우레탄 수지 조성물 E를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 시작을 행하여, 단위면적당 중량 202g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 14.0%이고, 압축 탄성률은 65.1%로 감축

이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0412] [실시에 7]

[0413] 실시예 5에서 얻어진 부직포를, 97℃의 탕 안에 침지시켜서 수축시키고, 100℃에서 5분간 건조시켜서, 시트를 얻었다. 이어서, 이 시트를, 95℃의 온도로 가열한 농도 5g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 25분간 처리를 행하여, 해도형 복합 섬유 바다 성분을 제거한 시트를 얻었다. 얻어진 탈해 시트의 표면의 평균 섬유 직경은, 4.2 μ m였다. 고흥분 농도를 20%로 조정한 폴리우레탄 수지 조성물 E에 탄산수소나트륨(산료카세이 제조 「셀마이크 266」)을 폴리우레탄 수지 고흥분에 대하여 3질량부, 황산마그네슘 1질량% 첨가한 액을 준비하였다. 상기 시트에 이 액을 함침시키고, 온도 97℃, 습도 100%에서 5분간 처리 후, 건조 온도 110℃에서 15분간 열풍 건조시켰다. 섬 성분 질량에 대한 폴리우레탄 수지 질량이 35질량%인 수분산형 폴리우레탄 수지를 부여한 시트를 얻었다. 그 후, 엔드리스의 밴드나이프를 갖는 반절기를 사용하여, 얻어진 시트를 두께 방향으로 수직으로 반절하였다. 반절하지 않은 측의 면을 120메쉬와 240메쉬의 샌드페이퍼를 사용해서 계속해서 연삭하고, 기모 처리하였다. 또한 그 시트에 대하여, 서클러 염색기를 사용해서 분산 염료에 의해 염색하여 환원 세정을 행하여, 단위면적당 중량 232g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 13.3%이고, 압축 탄성률은 74.1%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0414] [실시에 8]

[0415] 실시예 5의 해도 복합 섬유를 포함하는 부직포를, 카드 및 크로스래퍼를 통해서 섬유 웹을 형성하고, 얻어진 섬유 웹을 적층하였다. 또한 연사가 경위 모두에 84dtex-72필라멘트를 포함하고, 직밀도가 1인치당 96×76(경×위)인 직물을 상기 적층 섬유 웹의 표리에 중첩하였다. 그 후에, 니들펀치 처리에 의해 부직포로 하였다. 그 후 폴리우레탄 수지 조성물 F를 시트 기재에 함침하고, 극세 섬유 질량에 대한 폴리우레탄 질량을 30%로 하였다. 앞에 나타낸 각 작업 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 시작을 행하여, 단위면적당 중량 350g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률 15.2%, 압축 탄성률 70.2%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0416] [실시에 9]

[0417] 실시예 8의 부직포를, 97℃의 탕 안에 침지시켜서 수축시키고, 100℃에서 10분간 건조시켜서, 시트를 얻었다. 계속해서, 얻어진 시트에, 비누화도 99%이고 중합도가 1400인 PVA 6% 농도의 수용액을 부여하여, 150℃에서 30분 건조하였다. 이어서, 이 시트를, 95℃의 온도로 가열한 농도 50g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 20분간 처리를 행하여, 해도형 복합 섬유 바다 성분을 제거한 시트를 얻었다. 얻어진 시트의 표면의 평균 섬유 직경은, 4.2 μ m였다. 고흥분 농도를 20%로 조정한 폴리우레탄 수지 조성물 E에 황산마그네슘을 폴리우레탄 수지 고흥분에 대하여, 1질량% 첨가한 액을 준비하였다. 상기 시트에 이 액을 함침하고, 온도 97℃, 습도 100%의 습열 분위기 하에서 5분간 처리 후, 건조 온도 110℃에서 15분간 열풍 건조시켰다. 시트의 섬 성분 질량에 대한 폴리우레탄 수지 질량이 30질량%인 수분산형 폴리우레탄 수지를 부여한 시트를 얻었다. 그 후, 98℃의 온도의 열수 안에 10분간 침지시켜, 부여한 PVA를 제거한 후, 100℃의 온도에서 10분간 건조하였다. 그 후, 엔드리스의 밴드나이프를 갖는 반절기를 사용하여, 얻어진 시트를 두께 방향으로 수직으로 반절하였다. 반절하지 않은 측의 면을 120메쉬와 240메쉬의 샌드페이퍼를 사용해서 계속해서 연삭하고, 기모 처리한 후, 서클러 염색기를 사용해서 분산 염료에 의해 염색하여 환원 세정을 행하여, 단위면적당 중량 340g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 17.1%이고, 압축 탄성률은 65.9%로 감축이 양호하고, 외관 품위, 내마모성 및 내광성은 모두 양호하였다.

[0418] [비교예 1]

[0419] 폴리우레탄 수지 조성물 G를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 시작을 행하여 단위면적당 중량 250g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 10.8%이고, 압축 탄성률은 54.1%이고, 감축은 단단하였다.

[0420] [비교예 2]

[0421] 폴리우레탄 수지 조성물 H를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 시작을 행하여 단위면적당 중량 255g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 18.3%이고, 압축 탄성률은 70.9%로 감축은 양호했지만, 강제 열화 처리 후의 마모 평가에서 필링이 발생하여, 내광성이 부족한 결과였다.

[0422] [비교예 3]

[0423] 폴리우레탄 수지 조성물 I를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 단위면적당 중량 238g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 9.9%이고, 압축 탄성률은 49.3%로 감축은 단단하였다.

[0424] [비교예 4]

[0425] 폴리우레탄 수지 조성물 J를 시트 기재에 함침한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 단위면적당 중량 215g/m²의 시트상물을 얻었다. 얻어진 시트상물은, 압축률이 15.5%이고, 압축 탄성률은 65.2%로 감축은 양호했지만, 강제 열화 처리 후의 마모 평가에서 필링이 발생하여, 내광성이 부족한 결과였다.

[0426] 상기 실시예 1 내지 8의 결과를 표 3에, 그리고 비교예 1 내지 4의 결과를 표 4에, 각각 정리해서 나타낸다.

표 3

번호	폴리우레탄 수지 조성물	실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
시트상물 단위면적당 중량	g/m ²	250	400	300	196	262	202	232	350	340
압축률	%	16.1	14.5	17.5	18.0	13.1	14.0	13.3	15.2	17.1
압축 탄성률	%	71.0	69.2	72.3	72.8	61.5	65.1	74.1	70.2	65.9
마틴데일 마모 (12kPa:20000회)	급	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4.5
마틴데일 마모 강제 열화 처리 후 (12kPa:20000회)	급	4.5	4.5	4	3.5	4	4.5	4.5	3.5	4.5
외관 품위	급	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0427]

표 4

번호		비교예			
		1	2	3	4
폴리우레탄 수지 조성물		G	H	I	J
시트상물 단위면적당 중량	g/m ²	250	255	238	215
압축률	%	10.8	18.3	9.9	15.5
압축 탄성률	%	54.1	70.9	49.3	65.2
마틴테일 마모 (12kPa:20000회)	급	4.5	3.5	4.5	3.5
마틴테일 마모 강제 열화 처리 후 (12kPa:20000회)	급	4	2	4.5	2
외관 품위	급	5	3	5	3

[0428]