



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월05일
 (11) 등록번호 10-1195808
 (24) 등록일자 2012년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/44 (2006.01) *C08G 18/72* (2006.01)
D06N 3/14 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7012328
 (22) 출원일자(국제) 2009년01월26일
 심사청구일자 2010년06월04일
 (85) 번역문제출일자 2010년06월04일
 (65) 공개번호 10-2010-0087203
 (43) 공개일자 2010년08월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/000286
 (87) 국제공개번호 WO 2009/098841
 국제공개일자 2009년08월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-029513 2008년02월08일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP평성05043647 A
 JP2005171226 A
 JP2003055433 A

(73) 특허권자
닛폰 폴리우레탄 고교 가부시카가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 시바 4쵸메 1반 23고
 (72) 발명자
가와구치 다다유키
 일본 가나가와켄 요코하마시 도쓰카쿠 아키바쵸
 440반지 닛폰 폴리우레탄 고교 가부시카가이사 소
 고기쥬쓰켄큐쇼내
쓰노다 쇼헤이
 일본 도쿄도 미나토쿠 시바 4쵸메 1반 23고 닛폰
 폴리우레탄 고교 가부시카가이사내
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물, 및 그것을 사용한 합성 피혁 또는 인공 피혁, 및 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 강도와 유연성의 밸런스가 우수하며, 생산 시에 친환경적인, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물 및 그것을 사용한 합성 피혁을 제공하는 것을 과제로 하며, 주제(A) 및 경화제(B)로 구성되는 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물에 있어서, 주제(A)가, 1,6-HD와 저분자 카보네이트로부터 얻어지는 PCD이며, 경화제(B)가, 수평균 분자량 350 ~ 500, 평균 관능기수(f)가 $2 \leq f < 3$ 인 HDI의 변성 폴리이소시아네이트(B1)와, $f \geq 3$ 인 HDI의 이소시아누레이트 변성 폴리이소시아네이트(B2)로 이루어지는 것으로서, B1:B2 = 50:50 ~ 95:5(질량비)이며, 주제(A) 및 경화제(B)의 양쪽에 유기 용제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물에 의해 본 발명의 과제를 해결한다.

특허청구의 범위

청구항 1

주제(A) 및 경화제(B)로 구성되는 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물에 있어서,

주제(A)가, 1,6-헥산디올과 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 및 디페닐카보네이트로부터 1종 이상 선택되는 카보네이트로부터 얻어지는 폴리카보네이트디올이며,

경화제(B)가, 수평균 분자량 350 ~ 500, 평균 관능기수(f)가 $2 \leq f < 3$ 인, 모노올과 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 얻어지는 알로파네이트 변성 폴리이소시아네이트(B1)와, $f \geq 3$ 인 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아나이드 변성 폴리이소시아네이트(B2)로 이루어지는 것으로서, B1:B2 = 50:50 ~ 95:5(질량비)이며, 주제(A) 및 경화제(B)의 양쪽에 유기 용제를 포함하지 않는, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물.

청구항 2

제1항에 기재된 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로 형성된 표층과 섬유 포백층(布帛層)으로 이루어지는, 합성 피혁.

청구항 3

제1항에 기재된 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로 형성된 표층과 섬유 포백층으로 이루어지는, 인공 피혁.

청구항 4

제1항에 기재된 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을 이형성 지지체에 도포하고, 1차 경화한 후, 섬유 포백에 부착하여 2차 경화시키고, 그 후 이형성 지지체를 제거하는, 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 기재된 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을, 섬유 포백에 직접 도포하여, 가열 경화하는, 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

제1항에 기재된 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액에 있어서, 상기 배합액의 수산기와 이소시아네이트기의 몰비를, 수산기/이소시아네이트기 = 90/100 ~ 110/100의 비율로 하는, 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물, 및 그것을 사용한 합성 피혁 또는 인공 피혁, 및 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 강도와 유연성의 밸런스가 우수하며, 생산 시에 친환경적인, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물, 및 그것을 사용한 합성 피혁 또는 인공 피혁, 및 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 합성 피혁이나 인공 피혁은, 예를 들면, 백(bag)이나 신발 등에 사용되고 있다. 합성 피혁은, 그 사용 환경이나 조건에 따라, 유연성, 반발 탄성, 강도, 신축성 및 통기성이 요구된다.

[0003] 한편, 이러한 합성 피혁이나 인공 피혁의 제조 방법에 있어서는, 베이스천(基布) 등에 직접 코팅하거나, 또는 이형지에 코팅한 후 베이스천에 전사하는 방법이 일반적이다. 그러므로, 코팅용 수지 조성물을 코팅할 때 유기 용제가 증산(蒸散)하게 되면, 환경 문제, 노동 안전 위생상의 문제가 발생하고, 이 문제의 대책을 위한 설비가

필요하게 되므로 설비투자가 늘어나는 등의 문제가 있다.

[0004] 그래서 특허 문헌 1에서는, 수성 폴리우레탄 코팅제를 합성 피혁 등에 코팅하는 것이 제안되어 있다.

[0005] 그러나, 수성 코팅제를 사용한 생산 시스템은, 물의 높은 증발 에너지 때문에, 에너지 비용이 커지는 문제가 생긴다. 그러므로, 생산성, 강도, 환경 대응을 모두 만족시키는 합성 피혁용의 코팅제는 얻을 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허출원 공개번호 2006-104251호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 강도와 유연성의 밸런스가 우수하며, 생산 시에 친환경적인, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물, 및 그것을 사용한 합성 피혁 또는 인공 피혁, 및 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 즉, 본 발명은 이하의 (1)~(7)에 나타내는 바와 같다.

[0009] (1) 주제(A) 및 경화제(B)로 구성되는 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물에 있어서, 주제(A)가, 1,6-헥산디올과 저분자 카보네이트로부터 얻어지는 폴리카보네이트디올이며, 경화제(B)가, 수평균 분자량 350~500, 평균 관능기수(f)가 $2 \leq f < 3$ 인 헥사메틸렌디이소시아네이트의 변성 폴리이소시아네이트(B1)와, $f \geq 3$ 인 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트 변성 폴리이소시아네이트(B2)로 이루어지는 것으로서, B1:B2 = 50:50 ~ 95:5 (질량비)이며, 주제(A) 및 경화제(B)의 양쪽에 유기 용제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물.

[0010] (2) B1이, 모노올과 헥사메틸렌디이소시아네이트로부터 얻어지는 알로파네이트 변성 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는, 상기 (1)의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물.

[0011] (3) 상기 (1) 또는 상기 (2)의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로 형성된 표층과 섬유 포백층(布帛層)으로 이루어지는 합성 피혁.

[0012] (4) 상기 (1) 또는 상기 (2)의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로 형성된 표층과 섬유 포백층으로 이루어지는 인공 피혁.

[0013] (5) 상기 (1) 또는 상기 (2)의 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을 이형성 지지체에 도포하고, 1차 경화시킨 후, 섬유 포백에 접촉하여 2차 경화시키고, 그 후 이형성 지지체를 제거하는 것을 특징으로 하는 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

[0014] (6) 상기 (1) 또는 상기 (2)의 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을, 섬유 포백에 직접 도포하여, 가열 경화하는 것을 특징으로 하는 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

[0015] (7) 상기 (1) 또는 상기 (2)의 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액에 있어서, 상기 배합액의 수산기와 이소시아네이트기의 몰비를, 수산기/이소시아네이트기 = 90/100 ~ 110/100의 비율로 하는 것을 특징으로 하는, 상기 (5) 또는 상기 (6)의 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의해, 생산성·강도와 유연성의 밸런스가 우수하며, 지구 환경을 고려한, 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물, 및 그것을 사용한 합성 피혁 또는 인공 피혁, 및 합성 피혁 또는 인공 피혁의 제조 방법을 제공할 수 있게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은, 주제(A)가 특정 폴리카보네이트디올(이후, PCD로 약칭함)이며, 경화제(B)가 수평균 분자량 350 ~ 500, 저관능기수인 헥사메틸렌디이소시아네이트(이후, HDI로 약칭함)의 변성 폴리이소시아네이트(B1)와, HDI의 이소시아누레이트 변성 폴리이소시아네이트(B2)로 이루어지는 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물이다.
- [0018] 본 발명에 사용되는 주제(A)에 있어서의 PCD는, 1,6-헥산디올(이후, 1,6-HD로 약칭함)과 저분자 카보네이트를, 탈알코올 반응이나 탈페놀 반응시킴으로써 얻을 수 있는 PCD이다. 이 PCD의 바람직한 수평균 분자량은 500 ~ 5,000이며, 더욱 바람직하게는 1,000 ~ 3,000이다. 수평균 분자량이 지나치게 낮은 경우에는, 코팅제의 유연성이 저하되어, 만질 때의 촉감이나 기재(基材)와의 추종성(追從性)이 저하된다. 한편, 수평균 분자량이 지나치게 높은 경우에는, 피막 강도가 불충분하게 되기 쉽다.
- [0019] 제조 시에, 1,6-HD 이외의 저분자 폴리올을 사용하여 얻어지는 PCD도, 본 발명의 코팅제의 주제(A)에 병용할 수 있다. 이러한 1,6-HD 이외의 저분자 폴리올로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-4-부틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 시클로헥산-1,4-디올, 시클로헥산-1,4-디메탄올, 다이머산 디올, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드 부가물, 비스(β-하이드록시 에틸)벤젠, 크실렌글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등의 저분자 폴리올류 등을 예로 들 수 있다.
- [0020] 저분자 카보네이트로서는, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디페닐카보네이트 등을 예로 들 수 있다.
- [0021] 그리고, 사슬 연장제의 사용은, 주제와 경화제의 배합 직전에 혼합하여 사용하는 것은 문제가 없지만, 사전에 폴리올프리믹스로 하면, 저장 시에 에스테르 교환 반응이 일어나기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0022] 본 발명에 있어서의 경화제(B)는, 수평균 분자량 350 ~ 500, 저관능기수인 HDI의 변성 폴리이소시아네이트(B1)와, HDI의 이소시아누레이트 변성 폴리이소시아네이트(B2)로 이루어진 것이다.
- [0023] 수평균 분자량 350 ~ 500, 저관능기수인 HDI의 변성 폴리이소시아네이트(B1)는, 피막에 유연성을 부여하고, 또한, 표층재 형성 시에 작업성을 향상시키는 효과를 가져온다.
- [0024] B1의 수평균 분자량이 하한 미만인 경우에는, 표층재 형성 작업 시에 있어서, 악취 문제가 생기는 경우가 있다. 상한을 초과하는 경우에는, 점도가 높아지므로, 표층재 형성 작업 시의 생산성이 저하된다.
- [0025] B1의 평균 관능기수(f)는, $2 \leq f < 3$ 이다. f가 하한 미만인 경우에는, 가공 효과가 불충분하게 되어, 피막 물성이 저하된다. 상한 이상에서는 피막의 유연성이 저하된다.
- [0026] B1의 구체적인 예로서는, 저분자 글리콜(분자량 62 ~ 164)과 HDI와의 1:2(몰비) 부가물, 저분자 모노올(분자량 32 ~ 164)과 HDI와의 1:2(몰비)의 알로파네이트 변성체 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 저점도로 되는 저분자 모노올과 HDI와의 1:2(몰비)의 알로파네이트 변성체가 바람직하다.
- [0027] 저분자 모노올로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올(각종 이성체를 포함함), 부탄올(각종 이성체를 포함함), 펜탄올(각종 이성체를 포함함), 헥산올(각종 이성체를 포함함), 헵탄올(각종 이성체를 포함함), 옥탄올(각종 이성체를 포함함), 노난올(각종 이성체를 포함함) 등의 포화 지방족 모노올, 탄소수 2 ~ 9의 불포화 지방족모노올 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에서 바람직한 저분자 모노올은, 분자량이 작고, 차폐 효과가 높은 이소프로판올이다.
- [0028] 구체적인 HDI의 알로파네이트 변성체의 제조 방법은, 수산기에 대하여 2배 몰당량 이상의 HDI와, 모노올을, 알로파네이트화 촉매의 존재 하에서, 알로파네이트화 반응시킨 후, 촉매독을 첨가하여, 미반응 HDI를 제거하는 제조 방법이다.
- [0029] HDI의 이소시아누레이트 변성 폴리이소시아네이트(B2)는, HDI 또는 HDI의 부분 우레탄프리폴리머를, 이소시아누레이트화 반응을 거쳐, 미반응 HDI를 제거함으로써 얻어진다. 여기서 HDI의 부분 우레탄프리폴리머는, 수산기에 대하여 과잉량의 HDI와, 저분자 글리콜을 우레탄화 반응시켜서 얻어지는 것이며, 그 투입 몰비는, HDI:저분자 글리콜 = 5:1 ~ 100:1이 바람직하다. 또한, 저분자 글리콜은, 얻어지는 폴리이소시아네이트의 상용성(相溶性)이나 구하는 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 함량을 고려하면, 1,3-부탄디올인 것이 바람직하다.
- [0030] 경화제(B)에는, B1 및 B2 이외의 폴리이소시아네이트를 필요에 따라 병용할 수 있다. 구체적으로는, 디페닐메

탄다이소시아네이트(각종 이성체를 포함함), 톨릴렌다이소시아네이트(각종 이성체를 포함함), 크실렌다이소시아네이트(각종 이성체를 포함함), 테트라메틸크실렌다이소시아네이트(각종 이성체를 포함함), 페닐렌다이소시아네이트(각종 이성체를 포함함) 등의 방향족 디이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 3-메틸-1,5-펜탄다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 크실렌다이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 등을 예로 들 수 있다. 또한, 이들의 중합체나 우레탄화물, 우레아화물, 알로파네이트화물, 뷰렛화물, 카르보다이미드화물, 우레톤이민화물, 우레트디온화물, 이소시아누레이트화물 등을 예로 들 수 있고, 또한 이들의 2종 이상의 혼합물을 예로 들 수 있다.

- [0031] 이와 같이 하여 얻어진 경화제(B)의 이소시아네이트 함량은 10~25 질량%가 바람직하고, 13~22 질량%가 특히 바람직하다. 이소시아네이트 함량이 지나치게 많은 경우에는, 유리 이소시아네이트 함량이 많기 때문에, 압취 등 작업성에 문제가 생긴다. 또한, 지나치게 낮은 경우에는, 가교 밀도가 저하되므로, 형성된 섬유 적층체용 표층재의 강도나 내구성이 불충분해지기 쉽다.
- [0032] 본 발명에서는, 주제 또는 경화제 또는 양쪽에 첨가제를 사용할 수 있다. 첨가제로서는, 가소제, 충전제, 착색제, 난연제, 유기 충전제 또는 무기 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 안료?염료, 향균제?항곰팡이제 등을 예로 들 수 있다.
- [0033] 본 발명의 합성 피혁이나 인공 피혁은, 전술한 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로 형성된 표층과 섬유 포백층으로 이루어진다.
- [0034] 본 발명의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물을 사용한 합성 피혁이나 인공 피혁은, 전술한 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을 이형성 지지체에 도포하고, 1차 경화한 후, 섬유 포백에 접촉하여 2차 경화시키고, 그 후 이형성 지지체를 제거하는 제조 방법, 또는 전술한 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액을, 섬유 포백에 직접 도포하여, 가열 경화하는 제조 방법에 의해 얻어진다.
- [0035] 전술한 주제(A)와 경화제(B)를 배합한 액(이후, 배합액으로 약칭함)을 이형성 지지체 상에 형성하기 위해서는, 통상의 코팅법, 예를 들면 나이프 오버롤 등을 사용하여 도포하고, 1차 경화한 후, 섬유 포백에 접촉하여 2차 경화시키고, 그 후 이형성 지지체를 제거하면 된다. 또는, 배합액을 섬유 포백에 직접 도포하기 위해서는, 예를 들면 나이프 코터나 콤파 코터 등을 사용한 도포법 등에 의해 행하면 된다. 본 발명은, 섬유 적층체 및 합성 피혁은, 일반적으로 표층재의 면이 최종 제품의 표면 측에 이용되고 있는 것을 가리키지만, 동일한 제조 방법으로, 표층재의 면이 배면 측에서 이용되는 투습 방수 코팅제 및 투습 방수 재료도 동일하게 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 이형성 지지체로서는, 예를 들면 이형지나 폴리에스테르 필름 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 섬유 포백으로서는, 예를 들면 천연 섬유, 또는 모든 합성 섬유를 사용할 수 있다. 구체예로서는 목면, 인조 섬유, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 이들 중에서 2종 이상의 혼합일 수 있다. 또한, 형태는 직물, 편물, 부직포, 기모포(起毛布) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 섬유 포백의 한쪽 면에 폴리우레탄 수지 등의 다공질막을 가지는 적층 기재일 수도 있다. 또한, 이들 섬유 포백은 실리콘 수지, 불소 수지 등으로 발수 처리되어 있어도 된다.
- [0037] 직접 도포할 경우에 있어서의 코팅 방법은, 나이프 도포, 와이어바 도포, 닥터블레이드 도포, 리버스롤 도포, 캘린더 피복 방법 등을 예로 들 수 있다. 코팅제가 합성 피혁 표면 상에 코팅된 후에, 가열 경화되어 피막을 형성하게 된다.
- [0038] 섬유 적층체용 표층재층의 막 두께는, 수지 고형분으로서 1~200 μm 가 바람직하고, 5~100 μm 가 더욱 바람직하다.
- [0039] 이 때, 섬유 포백에 전술한 주제(A)와 경화제(B)를, 수산기와 이소시아네이트기의 몰비를, 수산기/이소시아네이트기 = 90/100 ~ 110/100의 비율로 배합한 배합액을, 이형성 지지체에 도포하거나 또는 섬유 포백에 도포하고, 그 후 가열하여 경화시키는 것이 바람직하다. 수산기와 이소시아네이트기의 몰비가, 전술한 비율로부터 벗어나는 경우에는, 코팅층의 강도나 내구성이 불충분해지기 쉽다.
- [0040] 경화 시의 가열 온도는 50~150 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다. 가열 시간은 2분~2시간이 바람직하다. 온도가 너무 낮은 경우나 시간이 너무 짧은 경우에는, 경화가 불충분하게 된다. 한편, 온도가 너무 높은 경우나 시간이 너무 긴 경우에는, 피막이나 기재에 불필요한 열이력을 부여하게 된다.
- [0041] 주제(A)/경화제(B)의 배합 시에, 경화 공정의 단축이나 반응을 향상을 목적으로 촉매를 추가할 수 있다. 촉매는, 우레탄화 반응 촉매로서는 트리에틸아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 톨릴렌디아민 등의 제3급 아민 촉매, 또는 주석옥토에이트, 주석올레이트, 디부틸주석디라우레이트와 같은 주석계 촉

매로 대표되는 금속 촉매를 예로 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로, 또는 혼합되어 사용된다.

[0042] 본 발명의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물을 사용하여 제조된 합성 피혁이나 인공 피혁은, 의류용, 구두용, 가방용, 백용 등에 유용하다. 또한, 본 발명의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물은, 투습 방수 의류용 등의 코팅제로서도 사용할 수 있다.

[0043] 실시예

[0044] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 그리고, 실시예 및 비교예 중에서, 「%」는 「질량%」를 나타낸다.

[0045] [HDI의 변성 폴리이소시아네이트의 제조]

[0046] 제조예 1

[0047] 교반기, 온도계, 냉각기 및 질소 가스 도입관이 부착된 용량: 1L의 반응기에, HDI를 950g, 이소프로판올을 50g 투입하고, 90℃에서 2시간 우레탄화 반응을 행하였다. 반응 생성물을 FT-IR에 의해 분석한 바에 의하면, 수산기는 소실되어 있었다. 다음으로, 2-에틸헥산산 지르코늄을 0.2g 투입하고, 90℃에서 3시간 반응시켰다. 반응 생성물을 FT-IR 및 ¹³C-NMR에 의해 분석한 바에 의하면, 우레탄기는 소실되어 있었다. 이어서, 인산을 0.1g 투입하고 50℃에서 1시간 정지 반응을 행하였다. 정지 반응 후의 반응 생성물의 이소시아네이트 함량은 42.1%였다. 이 반응 생성물을 130℃?0.04kPa에서 박막 증류를 행하고, 유리 HDI를 제거하여, 이소시아네이트 함량 19.4%, 25℃의 점도 100mPa?s, 유리 HDI 함유량 0.1%, 색수(色數) 10APHA인 폴리이소시아네이트 P-1을 얻었다. P-1을 FT-IR, ¹³C-NMR에 의해 분석한 바에 의하면, 우레탄기는 그 존재가 인식되지 않고, 알로파네이트기의 존재가 확인되었다. 또한, 우레트디온기 및 이소시아누레이트기는 흔적 정도로 인식되었다. P-1의 수평균 분자량을 구한 바 433이며, 이 수평균 분자량과 이소시아네이트 함량으로부터 산출되는 평균 관능기수는 2.0이었다.

[0048] 제조예 2

[0049] 교반기, 온도계, 냉각기 및 질소 가스 도입관이 부착된 용량: 1L의 반응기에, HDI를 600부, 1,3-부탄디올을 5부, 촉매로서 카프린산 칼륨 0.1부, 조촉매로서 페놀 0.6부를 첨가하여, 플라스크 내의 공기를 질소로 치환하고, 교반하면서 반응 온도 70℃로 가온하고, 이 온도에서 4시간동안 반응을 행하였다. 이 반응액에 정지제로서 인산을 0.2부 첨가하고, 이 반응 온도에서 1시간 교반 후, 이 반응 생성물을 130℃?0.04kPa에서 박막 증류를 행하고, 유리 HDI를 제거하여, 이소시아네이트 함유량 20.8%, 25℃의 점도 2,500mPa?s, 유리 HDI 함유량 0.3%, 색수 20APHA인 폴리이소시아네이트 P-2를 얻었다. P-2를 FT-IR, ¹³C-NMR에 의해 분석한 바에 의하면, 이소시아누레이트기는 확인되었지만, 알로파네이트기, 우레트디온기는 흔적 정도가 인식되었다. P-2의 수평균 분자량을 구한 바 747이며, 이 수평균 분자량과 이소시아네이트 함량으로부터 산출되는 평균 관능기수는 3.7이었다.

[0050] [피막 평가]

[0051] 실시예 1~9, 비교예 1~4

[0052] 표 1 및 2에 나타내는 조합으로, 60℃로 가열?용해시킨 주체와 실온의 경화제를, 이소시아네이트기와 수산기가 동일 당량(equivalent)이 되도록 배합하고, 두께 100μm가 되도록 바 코터에 의해 이형지에 도포하고, 60℃에서 30분 가열한 후, 120℃에서 1시간 가열하여 경화시켰다. 그리고, 주체와 경화제의 배합비는, 이소시아네이트기와 수산기가 동일 당량이다. 그 후, 실온에서 24시간 정치한 후, 각종 물성 평가를 행하였다. 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

	비교예	실시에				비교예	실시에
	1	1	2	3	4	2	5
주제(부)							
PCD-1000							○
PCD-2000	○	○	○	○	○	○	
경화제(부)							
2관능 이소시아네이트							
P-1		50	70	80	90	100	80
3관능 이소시아네이트							
P-2	100	50	30	20	10		20
50% 모듈러스(MPa·s)	1.6	1.0	0.8	0.8	0.8	2.0	1.0
100% 모듈러스(MPa·s)	2.4	1.6	1.7	1.3	1.3	3.0	1.5
파단 시 강도(MPa)	16	36	46	48	50	60	35
파단 시 늘어남(%)	260	380	440	490	510	550	400
히스테리시스 로스(%)	-	55	57	58	68	90	60

[0053]

표 2

	비교예	실시에					비교예
	3	6	7	8	9	4	
주제(부)							
PCD-3000	○	○	○	○	○	○	
경화제(부)							
2관능 이소시아네이트							
P-1		50	70	80	90	100	
3관능 이소시아네이트							
P-2	100	50	30	20	10		
50% 모듈러스(MPa·s)	1.4	1.1	3.5	4.7	5.0	5.3	
100% 모듈러스(MPa·s)	2.1	1.7	5.2	7.0	7.5	8.0	
파단 시 강도(MPa)	31	45	51	55	55	55	
파단 시 늘어남(%)	314	420	410	400	480	570	
히스테리시스 로스(%)	60	66	69	73	78	86	

[0054]

[0055] 표 1 및 2에 있어서

[0056] PCD-1000: 디에틸카보네이트와 1,6-HD를 반응시켜 얻어지는 PCD

[0057] 수평균 분자량 = 1,000

[0058] PCD-2000: 디에틸카보네이트와 1,6-HD를 반응시켜 얻어지는 PCD

[0059] 수평균 분자량 = 2,000

[0060] PCD-3000: 디에틸카보네이트와 1,6-HD를 반응시켜 얻어지는 PCD

[0061] 수평균 분자량 = 3,000

[0062] 물성 평가 시험 방법

[0063] 인장 물성(각 모듈러스(modulus), 파단시 강도, 파단시 늘어남)

[0064] 4호 덤벨 커터에 의해 샘플을 편칭하고, 이것을 JIS K7311에 준하여 측정하였다. 인장 속도는 200mm/분, 측정 온도는 23℃로 하였다.

[0065] 히스테리시스 로스

[0066] 4호 덤벨 커터에 의해 샘플을 편칭하고, 인장 속도는 200mm/분, 측정 온도 23℃에서, 신장률이 300%로 될 때까지 인장하고, 그 후 하중을 제거하여 측정하였다.

[0067] 표 1 및 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 섬유 적층체용 표층재 형성성 조성물로부터 형성된 필름은 강도와 유연성의 밸런스가 우수하였다. 한편, 비교예 1 및 3은, 유연성이 부족하며, 또한 강도도 작고, 물성적으로 접성이 없는 필름이었다. 비교예 2 및 4는, 강도는 충분하지만, 히스테리시스 로스가 크며, 탄성이 부족하였다. 그리고, 모든 필름 작성 시의 이취는 없으며, 작업성은 양호하였다.

[0068] [합성 피혁의 제조]

- [0069] 실시예 10
- [0070] 이하의 순서에 따라 합성 피혁을 제조했다.
- [0071] 1) 실시예 3의 조합으로 하되, 60℃에서 가열?용해시킨 주제와 실온의 경화제를, 이소시아네이트기와 수산기의 배합비가 동일 당량이 되도록 하고, 촉매로서 디옥틸틴디라우레이트를 주제/경화제 혼합액에 대하여 300ppm 첨가하고, 주제, 경화제, 촉매를 균일하게 혼합하고, 감압하여 탈포하였다.
- [0072] 2) 다음으로, 이 배합액을 두께가 15 μ m로 되도록 이형지에 도포하고, 120℃에서 5분동안 가열하였다.
- [0073] 3) 그 후, 그 위에 베이스천으로서 폴리에스테르 태피터(taffeta)를 중첩하여 압착했다.
- [0074] 4) 50~60℃에서 48시간 숙성한 후, 이형지를 박리하여 합성 피혁을 얻었다.
- [0075] 얻어진 합성 피혁은, 유연하며 감촉도 양호하였다. 또한, 생산 시에 있어서 이취 등은 없으며, 생산성이나 환경을 배려한 것이었다.
- [0076] 실시예 11
- [0077] 이하의 순서에 따라 합성 피혁을 제조했다.
- [0078] 1) 실시예 3의 조합으로 하되, 60℃에서 가열?용해시킨 주제와 실온의 경화제를, 이소시아네이트기와 수산기의 배합비가 동일 당량이 되도록 하고, 촉매로서 디옥틸틴디라우레이트를 주제/경화제 혼합액에 대하여 300ppm 첨가하고, 주제, 경화제, 촉매를 균일하게 혼합하고, 감압하여 탈포하였다.
- [0079] 2) 다음으로, 이 배합액을 베이스천으로 하여 폴리에스테르 태피터 상에 두께가 15 μ m로 되도록 바 코터에 의해 도포했다.
- [0080] 3) 120℃에서 5분동안 가열한 후, 50~60℃에서 48시간 숙성시켜, 합성 피혁을 얻었다.
- [0081] 얻어진 합성 피혁은, 유연하며 감촉도 양호하였다. 또한, 생산 시에 있어서 이취 등은 없고, 생산성이나 환경을 배려한 것이었다.
- [0082] [인공 피혁의 제조]
- [0083] 실시예 12
- [0084] 이하의 순서에 따라 인공 피혁을 제조했다.
- [0085] 1) 실시예 3의 조합으로 하되, 60℃에서 가열?용해시킨 주제와 실온의 경화제를, 이소시아네이트기와 수산기의 배합비가 동일 당량이 되도록 하고, 촉매로서 디옥틸틴디라우레이트를 주제/경화제 혼합액에 대하여 300ppm 첨가하고, 주제, 경화제, 촉매를 균일하게 혼합하고, 감압하여 탈포하였다.
- [0086] 2) 다음으로, 이 배합액을 두께가 15 μ m로 되도록 이형지에 도포하고, 120℃에서 5분동안 가열하였다.
- [0087] 3) 그 후, 그 위에 폴리에스테르제의 3차원 영킴부직포(不織布)를 중첩하여 압착했다.
- [0088] 4) 50~60℃에서 48시간 숙성한 후, 이형지를 박리하여 인공 피혁을 얻었다.
- [0089] 얻어진 인공 피혁은, 유연하며 감촉도 양호하였다. 또한, 생산 시에 있어서 이취 등은 없고, 생산성이나 환경을 배려한 것이었다.
- [0090] 실시예 13
- [0091] 이하의 순서에 따라 인공 피혁을 제조했다.
- [0092] 1) 실시예 3의 조합으로 하되, 60℃에서 가열?용해시킨 주제와 실온의 경화제를, 이소시아네이트기와 수산기의 배합비가 동일 당량이 되도록 하고, 촉매로서 디옥틸틴디라우레이트를 주제/경화제 혼합액에 대하여 300ppm 첨가하고, 주제, 경화제, 촉매를 균일하게 혼합하고, 감압하여 탈포하였다.
- [0093] 2) 다음으로, 이 배합액을, 폴리에스테르제의 3차원 영킴부직포 상에 두께가 15 μ m로 되도록 바 코터에 의해 도포했다.
- [0094] 3) 120℃에서 5분동안 가열하고, 그 후 50~60℃에서 48시간 숙성시켜, 인공 피혁을 얻었다.
- [0095] 얻어진 인공 피혁은, 유연하며 감촉도 양호하였다. 또한, 생산 시에 있어서 이취 등은 없고, 생산성이나 환경을

을 배려한 것이었다.