



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0057028
(43) 공개일자 2009년06월03일

(51) Int. Cl.

C08G 18/65 (2006.01) C08G 18/56 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01) D06N 3/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7005654

(22) 출원일자 2009년03월19일

심사청구일자 2009년03월19일

번역문제출일자 2009년03월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/067614

국제출원일자 2007년09월10일

(87) 국제공개번호 WO 2008/035585

국제공개일자 2008년03월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-254924 2006년09월20일 일본(JP)

(71) 출원인

미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자

우치다 다카시

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰

이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 수성 폴리우레탄 수지

(57) 요약

주쇄로부터 분기되는 측쇄에 폴리옥시에틸렌기를 1 내지 15중량% 함유하고, 주쇄의 말단에 2개 이상의 아이소시아네이트기를 갖는 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머와, 아이소시아네이트기와 반응하는 2개 이상의 활성 수소기와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물을 적어도 포함하는 쇠신장제를 적어도 반응시켜서, Si 원자를 0.05 내지 1.5중량% 함유하는 수성 폴리우레탄 수지를 얻는다.

특허청구의 범위

청구항 1

주쇄로부터 분기되는 측쇄에 폴리옥시에틸렌기를 1 내지 15중량% 함유하고, 상기 주쇄의 말단에 2개 이상의 아이소사이아네이트기를 갖는 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와,

상기 아이소사이아네이트기와 반응하는 2개 이상의 활성 수소기와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물을 적어도 포함하는 쇠신장제를

적어도 반응시킴으로써 얻어지는 폴리우레탄 수지중에, Si 원자를 0.05 내지 1.5중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

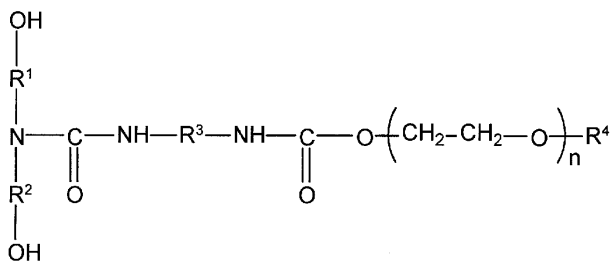
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머가, 폴리아이소사이아네이트와, 마크로 폴리올과, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 적어도 반응시킴으로써 얻어지고,

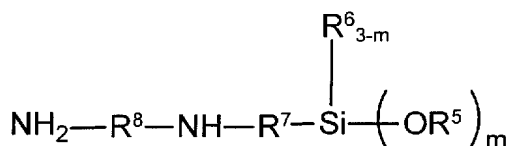
상기 쇠신장제 중의 2개 이상의 활성 수소와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물이, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

[화학식 1]



(식 중, R1 및 R2는 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R3은 탄소수 6 내지 13의 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향지방족 탄화수소기를 나타낸다. R4는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. n은 8 내지 50의 정수를 나타낸다.)

[화학식 2]



(식 중, R5 및 R6은 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. R7 및 R8은 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 마크로 폴리올이 폴리카보네이트 다이올인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 다이올이 비결정성 폴리카보네이트 다이올인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 폴리아이소사이아네이트가 지방족 폴리아이소사이아네이트 및/또는 지환족 폴리아이소사이아네이트인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 폴리아이소사이아네이트가, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물, 1,3- 또는 1,4-비스(아이소사이아나토메틸)사이클로헥세인 또는 그 혼합물, 및, 3-아이소사이아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소사이아네이트, 2,5- 또는 2,6-비스(아이소사이아나토메틸)노보네인 또는 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

감열 응고 온도가 40 내지 90℃인 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

인공 피혁의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 수성 폴리우레탄 수지.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 수성 폴리우레탄 수지, 상세하게는 인공 피혁 등의 제조에 바람직하게 사용되는 수성 폴리우레탄 수지에 관한 것이다.

배경기술

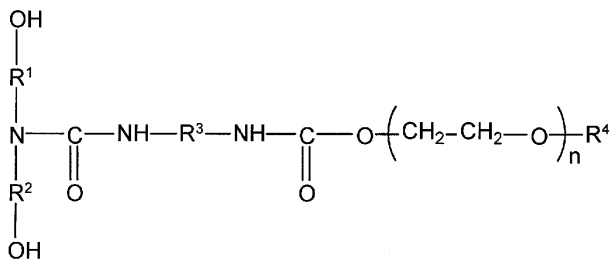
- <2> 종래부터, 폴리우레탄 수지를 부직포에 함침시킨 인공 피혁이 촉감이 우수한 것으로 알려져 있다. 이러한 인공 피혁은, 종래부터, 예컨대, 극세 섬유로 이루어지는 부직포에, N,N-다이메틸폼아마이드(DMF) 등의 유기 용제에 용해한 폴리우레탄 수지를 함침시킨 후, 수중에서 상기 유기 용제를 추출 제거하는 습식법에 의해 제조되고 있다.
- <3> 그런데, 최근, 환경 부하의 관점으로부터, 유기 용제의 사용의 저감이 요구되고 있고, 상기한 인공 피혁의 제조에 있어서도, 폴리우레탄 수지를 DMF에 용해하는 것에 대체하여, 수성 폴리우레탄 수지를 사용하는 것이 검토되고 있다.
- <4> 그래서, 수성 폴리우레탄 수지를 사용하는 제조 방법으로서, 예컨대, 하기 특허 문헌 1에서는, 기포(基布; base cloth)에 폴리우레탄 디스퍼션을 함침 처리하여 인공 피혁을 제조하는 방법에 있어서, 폴리우레탄 디스퍼션이, 말단에 아이소사이아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를, HLB7 내지 16의 비이온 계면 활성제를 이용하여 물에 유화 분산시킨 후, 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물을 이용하여 쉼신장(chain extend)하여 얻어지는 폴리우레탄 디스퍼션이며, 기포에 폴리우레탄 디스퍼션을 함침 처리한 후, 40 내지 100℃의 온수에 침지하여 건조하는 것을 특징으로 하는 인공 피혁의 제조 방법이 제안되고 있다.
- <5> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2000-282372호 공보

발명의 상세한 설명

- <6> 발명의 개시
- <7> 발명이 해결하고자 하는 과제

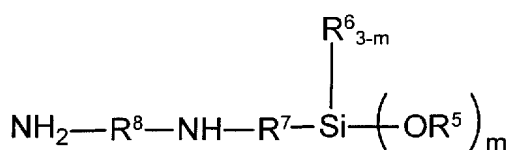
- <8> 그러나, 상기 특허 문헌 1에 기재된 인공 피혁의 제조 방법에서는, 수성 폴리우레탄 수지를 사용하여 인공 피혁을 제조할 수 있지만, 기포에 폴리우레탄 디스퍼션을 함침 처리한 후, 40 내지 100℃의 온수에 침지해야 되기 때문에, 그 처리가 번잡하다.
- <9> 그런데, 수성 폴리우레탄 수지를 사용하는 인공 피혁의 제조 방법으로서, 상기 특허 문헌 1에 기재된 제조 방법 외에도, 상기한 온수로의 침지 처리를 필요로 하지 않고, 부직포에 수성 폴리우레탄 수지를 함침시킨 후, 건조함으로써 인공 피혁을 얻을 수 있는 건식법이 알려져 있고, 이 건식법에 의하면, 간단한 조작으로 인공 피혁을 얻을 수 있다. 그 때문에, 건식법에 사용할 수 있는 수성 폴리우레탄 수지의 개발이 요구되고 있다.
- <10> 또한, 인공 피혁의 제조에 사용되는 부직포는, 그 제조 공정에 있어서, 예컨대, 2종의 상이한 성분을 천형상으로 복합 방사한 후, 알칼리 처리에 의해, 한쪽의 성분을 용해 제거함으로써 극세화할 필요가 있는 바, 이러한 극세화는, 건식법에 있어서는, 부직포에 수성 폴리우레탄 수지를 함침시킨 후에 하면, 함침시키기 전에 하는 것보다 촉감의 향상을 도모할 수 있다. 그 때문에, 건식법에 사용되는 수성 폴리우레탄 수지에는, 내알칼리성이 필요해진다.
- <11> 또한, 폴리우레탄 수지를 부직포에 함침시킨 인공 피혁은 우수한 촉감을 얻을 수 있는 한편, 내구성이 낮기 때문에, 그 내구성의 향상이 요구되고 있다.
- <12> 본 발명의 목적은 내구성 및 내알칼리성이 우수하고, 우수한 촉감을 실현할 수 있는 수성 폴리우레탄 수지를 제공하는 것에 있다.
- <13> 과제를 해결하기 위한 수단
- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는, 주쇄로부터 분기되는 측쇄에 폴리옥시에틸렌기를 1 내지 15중량% 함유하고, 상기 주쇄의 말단에 2개 이상의 아이소사이아네이트기를 갖는 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와, 상기 아이소사이아네이트기와 반응하는 2개 이상의 활성 수소기와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물을 적어도 포함하는쇄신장제를 적어도 반응시킴으로써 얻어지는 폴리우레탄 수지 중에, Si 원자를 0.05 내지 1.5중량% 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.
- <15> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지에서는, 상기 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머가, 폴리아이소사이아네이트와, 마크로 폴리올과, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 적어도 반응시킴으로써 얻어지고, 상기쇄신장제 중 2개 이상의 활성 수소기와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 적합하다.

화학식 1



- <16>
- <17> (식 중, R¹ 및 R²는 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R³은 탄소수 6 내지 13의 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향지방족 탄화수소기를 나타낸다. R⁴는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. n은 8 내지 50의 정수를 나타낸다.)

화학식 2



- <18>
- <19> (식 중, R⁵ 및 R⁶은 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. R⁷ 및 R⁸은 동일 또는 상이하

고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.)

- <20> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지에서는, 상기 마크로 폴리올이 폴리카보네이트 다이올인 것이 적합하다.
- <21> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지에서는, 상기 폴리카보네이트 다이올이 비결정성 폴리카보네이트 다이올인 것이 적합하다.
- <22> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지에서는, 상기 폴리아이소사이아네이트가 지방족 폴리아이소사이아네이트 및/또는 지환족 폴리아이소사이아네이트인 것이 적합하다.
- <23> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지에서는, 상기 폴리아이소사이아네이트가 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물, 1,3- 또는 1,4-비스(아이소사이아나토메틸)사이클로헥세인 또는 그 혼합물, 및, 3-아이소사이아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소사이아네이트, 2,5- 또는 2,6-비스(아이소사이아나토메틸)노보네인 또는 그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 감열(感熱) 응고 온도가 40 내지 90℃인 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 인공 피혁의 제조에 사용되는 것이 바람직하다.
- <26> 발명의 효과
- <27> 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 내구성이나 내알칼리성이 우수하고, 우수한 촉감을 실현할 수 있다. 그 때문에, 예컨대, 인공 피혁 등의 원료로서 유효하게 사용할 수 있다. 특히, 인공 피혁의 제조 방법의 하나인 건식법에 사용할 수 있기 때문에, 간단한 조작으로 인공 피혁을 얻을 수 있다.
- <28> 발명의 실시형태
- <29> 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지를 얻으려면, 먼저, 폴리아이소사이아네이트와, 마크로 폴리올과, 촉매에 폴리옥시에틸렌기를 갖는 다이올(이하, 폴리옥시에틸렌 촉매 함유 다이올로 함)을 반응시킴으로써, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 얻는다.
- <30> 본 발명에 있어서, 폴리아이소사이아네이트로서는, 예컨대, 지방족 폴리아이소사이아네이트, 지환족 폴리아이소사이아네이트, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트, 방향족 폴리아이소사이아네이트 등을 들 수 있다.
- <31> 지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예컨대, 헥사메틸렌다이아이소사이아네이트(HDI), 트라이메틸렌다이아이소사이아네이트, 테트라메틸렌다이아이소사이아네이트, 펜타메틸렌다이아이소사이아네이트, 1,2-, 2,3- 또는 1,3-뷰틸렌다이아이소사이아네이트, 2,4,4- 또는 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌다이아이소사이아네이트 등의 지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.
- <32> 지환족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예컨대, 3-아이소사이아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소사이아네이트(아이소포론다이아이소사이아네이트, IPDI), 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(H_{12} MDI), 1,3- 또는 1,4-비스(아이소사이아나토메틸)사이클로헥세인 또는 그 혼합물(H_6 XDI), 2,5- 또는 2,6-비스(아이소사이아나토메틸)노보네인 또는 그 혼합물(NBDI), 1,3-사이클로헥텐다이아이소사이아네이트, 1,4-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트, 1,3-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트, 메틸-2,4-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트, 메틸-2,6-사이클로헥세인다이아이소사이아네이트 등의 지환족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.
- <33> 방향지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예컨대, 1,3- 또는 1,4-자일릴렌다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(XDI), 1,3- 또는 1,4-테트라메틸자일릴렌다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(TMXDI), ω, ω' -다이아이소사이아나토-1,4-다이에틸벤젠 등의 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.
- <34> 방향족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예컨대, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이페닐메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(MDI), 2,4- 또는 2,6-톨릴렌다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(TDI), 4,4'-톨루이딘다이아이소사이아네이트(TODI), 1,5-나프탈렌다이아이소사이아네이트(NDI), m- 또는 p-페닐렌다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물, 4,4'-다이페닐다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐에터다이아이소사이아네이트 등의 방향족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.
- <35> 또한, 폴리아이소사이아네이트로서는, 상기한 폴리아이소사이아네이트의 다량체(예를 들면, 이량체, 삼량체

등)나, 예컨대, 상기한 폴리아이소사이아네이트 또는 다량체와, 물과의 반응에 의해 생성하는 뷰렛 변성체, 알코올 또는 하기의 저분자량 폴리올과의 반응에 의해 생성하는 알로파네이트 변성체, 탄산 가스와의 반응에 의해 생성하는 옥사다이아진트라이온 변성체, 또는, 하기의 저분자량 폴리올과의 반응에 의해 생성하는 폴리올 변성체 등을 들 수 있다.

<36> 상기 폴리올 변성체에 사용되는 저분자량 폴리올로서는, 예컨대, 하이드록실기를 2개 이상 갖는 분자량 60 내지 400의 저분자량 폴리올이며, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 프로페인 다이올, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 1,2-부틸렌 글리콜, 1,5-펜테인 다이올, 3-메틸-1,5-펜테인 다이올, 1,6-헥세인 다이올, 네오펜틸 글리콜, 알칸(탄소수 7 내지 22) 다이올, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜, 사이클로헥세인다이메탄올, 알칸-1,2-다이올(탄소수 17 내지 20), 수소화 비스페놀 A, 1,4-다이하이드록시-2-부텐, 2,6-다이메틸-1-옥텐-3,8-다이올, 비스하이드록시에톡시벤젠, 자일렌 글리콜, 비스하이드록시에틸렌테레프탈레이트 등의 저분자량 다이올, 예컨대, 글리세린, 2-메틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로페인 다이올, 2,4-다이하이드록시-3-하이드록시메틸펜테인, 1,2,6-헥세인트라이올, 트라이메틸올프로페인, 2,2-비스(하이드록시메틸)-3-부탄올 및 그 밖의 지방족 트라이올(탄소수 8 내지 24) 등의 저분자량 트라이올, 예컨대, 테트라메틸올메테인, D-소르비톨, 자일리톨, D-만니톨, D-만니트 등의 하이드록실기를 4개 이상 갖는 저분자량 폴리올 등을 들 수 있다.

<37> 그리고, 상기한 폴리아이소사이아네이트는 단독 또는 2종 이상 병용해도 좋고, 바람직하게는, 지방족 폴리아이소사이아네이트 및 지환족 폴리아이소사이아네이트로부터 선택되는 1종 이상의 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있다. 폴리아이소사이아네이트가 지방족 폴리아이소사이아네이트 및 지환족 폴리아이소사이아네이트로부터 선택되는 1종 이상의 폴리아이소사이아네이트이면, 후술하는 수성 폴리우레탄 수지의 황변성을 저감할 수 있다. 보다 구체적으로는, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(H_{12} MDI), 1,3- 또는 1,4-비스(아이소사이아나토메틸)사이클로헥산 또는 그 혼합물(H_6 XDI), 및, 3-아이소사이아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소사이아네이트(아이소포론다이아이소사이아네이트, IPDI)로부터 선택된다.

<38> 본 발명에 있어서, 마크로 폴리올로서는, 예컨대, 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 아크릴 폴리올, 에폭시 폴리올, 천연유 폴리올, 실리콘 폴리올, 불소 폴리올, 폴리올레핀 폴리올 등을 들 수 있다.

<39> 폴리에터 폴리올로서는, 폴리알킬렌옥사이드, 예컨대, 상기한 저분자량 폴리올을 개시제로 하여, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가 반응시킴으로써 얻어지는, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 폴리프로필렌 글리콜(랜덤 또는 블록 공중합체)을 들 수 있다. 또한, 예컨대, 테트라하이드로퓨란의 개환 중합 등에 의해서 얻어지는 폴리테트라메틸렌에터 글리콜 등을 들 수 있다.

<40> 폴리에스터 폴리올로서는, 예컨대, 상기한 저분자량 폴리올의 1종 또는 2종 이상과, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 석신산, 메틸석신산, 글루타르산, 아디프산, 1,1-다이메틸-1,3-다이카복시프로페인, 3-메틸-3-에틸글루타르산, 아젤라산, 세바크산, 그 밖의 지방족 다이카복실산(탄소수 11 내지 13), 수첨 다이머산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 오쏘프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 톨루엔다이카복실산, 다이머산, 헤트산 등의 카복실산, 및, 이들 카복실산 등으로부터 유도되는 산무수물, 예를 들면, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 2-알킬(탄소수 12 내지 18)석신산, 무수 테트라하이드로프탈산, 무수 트라이멜리트산, 또는, 이들 카복실산 등으로부터 유도되는 산 할라이드, 예를 들면, 옥살산 다이클로라이드, 아디프산 다이클로라이드, 세바크산 다이클로라이드 등과의 반응에 의해서 얻어지는 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다. 또한, 예컨대, 상기한 저분자량 폴리올을 개시제로 하여, 예를 들면, ϵ -카프로락톤, γ -발레로락톤 등의 락톤류를 개환 중합하여 얻어지는, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리발레로락톤 폴리올 등의 락톤계 폴리에스터 폴리올 등을 들 수 있다.

<41> 폴리카보네이트 폴리올로서는, 예컨대, 상기한 저분자량 폴리올 등과 포스젠, 다이알킬카보네이트, 다이알릴카보네이트, 알킬렌카보네이트 중에서 선택된 적어도 1종류를 반응시켜서 얻어지는 폴리카보네이트 폴리올 등을 들 수 있다.

<42> 아크릴 폴리올로서는, 예컨대, 분자 내에 하나 이상의 하이드록실기를 갖는 중합성 단량체와, 이것에 공중합 가능한 다른 단량체를 공중합시킴으로써 얻어지는 공중합체를 들 수 있다. 하이드록실기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2,2-다이하이드록시메틸부틸(메트)아크릴레이트, 폴리하이드록시알킬말레에이트, 폴리하이드록시알킬푸마레이트 등을 들 수 있다. 또한, 이들과 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 예를 들면, (메트)아

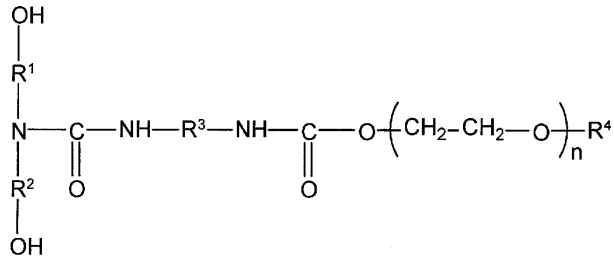
크릴산, (메트)아크릴산 알킬(탄소수 1 내지 12), 말레산, 말레산 알킬, 푸마르산, 푸마르산 알킬, 이타콘산, 이타콘산 알킬, 스타이렌, α -메틸스타이렌, 아세트산 바이닐, (메트)아크릴로나이트릴, 3-(2-아이소사이아네이트-2-프로필)- α -메틸스타이렌, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그리고, 아크릴 폴리올은 이들 단량체를 적당한 용제 및 중합 개시제의 존재하에 있어서 공중합시킴으로써 얻을 수 있다.

- <43> 에폭시 폴리올로서는, 예컨대, 상기한 저분자량 폴리올과, 예를 들면, 에피클로로하이드린, β -메틸에피클로로하이드린 등의 다작용 할로하이드린을 반응시킴으로써 얻어지는 에폭시 폴리올을 들 수 있다.
- <44> 천연유 폴리올로서는, 예를 들면, 피마자유, 야자유 등의 하이드록실기 함유 천연유 등을 들 수 있다.
- <45> 실리콘 폴리올로서는, 예컨대, 상기한 아크릴 폴리올의 공중합에 있어서, 공중합 가능한 다른 단량체로서, 바이닐기 함유의 실리콘 화합물, 예를 들면, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인 등이 사용되는 공중합체, 및, 말단 알코올 변성 폴리다이메틸실록산 등을 들 수 있다.
- <46> 불소 폴리올로서는, 예컨대, 상기한 아크릴 폴리올의 공중합에 있어서, 공중합 가능한 다른 단량체로서 바이닐기 함유의 불소 화합물, 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트라이플루오로에틸렌 등이 사용되는 공중합체 등을 들 수 있다.
- <47> 폴리올레핀 폴리올로서는, 예를 들면, 폴리뷰타다이엔 폴리올, 부분 비누화 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체 등을 들 수 있다.
- <48> 이들 마크로 폴리올은, 수평균 분자량이, 예를 들면, 300 내지 10000, 바람직하게는 500 내지 5000이며, 하이드록실기 당량이, 예를 들면, 100 내지 5000, 바람직하게는 160 내지 3000이다.
- <49> 이들 마크로 폴리올은 단독 또는 2종 이상 병용해도 좋고, 바람직하게는, 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 폴리카보네이트 폴리올, 특히, 폴리카보네이트 다이올을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 1,5-헵테인 다이올과 1,6-헥세인 다이올의 공중합체로 이루어지는 비결정성 폴리카보네이트 다이올, 1,4-뷰테인 다이올과 1,6-헥세인 다이올의 공중합체로 이루어지는 비결정성 폴리카보네이트 다이올, 3-메틸-1,5-헵테인 다이올로 이루어지는 비결정성 폴리카보네이트 다이올을 들 수 있다. 마크로 폴리올이 비결정성 폴리카보네이트 다이올이면, 예컨대, 후술하는 수성 폴리우레탄 수지를 이용하여, 촉감이 우수한 인공 피혁을 제작할 수 있다.
- <50> 본 발명에 있어서, 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올은, 예를 들면, 먼저, 다이아이소사이아네이트(상기한 다이아이소사이아네이트)와 편말단 봉쇄 폴리옥시에틸렌 글리콜(탄소수 1 내지 4의 알킬기로 말단 봉지(封止)한 알콕시에틸렌 글리콜)을, 편말단 봉쇄 폴리옥시에틸렌 글리콜의 하이드록실기(OH)에 대한 다이아이소사이아네이트기의 아이소사이아네이트기(NCO)의 당량비(NCO/OH)가, 예를 들어, 2 내지 50, 바람직하게는 5 내지 20으로 되는 비율, 즉, NCO가 과잉으로 되는 비율로 우레탄 반응시킨 후, 필요에 따라 미반응의 다이아이소사이아네이트를 증류 등에 의해 제거함으로써, 폴리옥시에틸렌기 함유 모노아이소사이아네이트를 얻고, 이어서, 얻어진 폴리옥시에틸렌기 함유 모노아이소사이아네이트와, 다이알칸올 아민(탄소수 1 내지 4의 다이알칸올 아민)을, 다이알칸올 아민의 아미노기(NH₂)에 대한 폴리옥시에틸렌기 함유 모노아이소사이아네이트의 아이소사이아네이트기(NCO)의 당량비(NCO/NH₂)가, 예를 들면, 0.9 내지 1.1, 바람직하게는 0.95 내지 1.05로 되는 비율, 즉, NCO와 NH₂가 거의 등량으로 되는 비율로 요소(urea) 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- <51> 이러한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올의 제조에 있어서, 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 상기한 지방족 폴리아이소사이아네이트, 지환족 폴리아이소사이아네이트를 들 수 있고, 바람직하게는 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인다이아이소사이아네이트 또는 그 혼합물(H₁₂MDI), 1,3- 또는 1,4-비스(아이소시아나토메틸)사이클로헥세인 또는 그 혼합물(H₆XDI), 및, 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소사이아네이트(아이소포론다이아이소사이아네이트, IPDI)를 들 수 있다.
- <52> 또한, 편말단 봉쇄 폴리옥시에틸렌 글리콜은 메톡시 폴리에틸렌 글리콜, 에톡시 폴리에틸렌 글리콜을 들 수 있고, 그 수평균 분자량은 300 내지 3000이며, 바람직하게는 400 내지 2000이다.
- <53> 또한, 다이알칸올 아민은 탄소수 1 내지 4의 다이알칸올 아민이고, 예를 들면, 다이메탄올아민, 다이에탄올아민, 다이프로판올아민 등의 대칭성 다이알칸올 아민, 예를 들어, 메탄올에탄올아민, 에탄올프로판올아민 등의 비대칭성 다이알칸올 아민을 들 수 있다. 바람직하게는 대칭성 다이알칸올 아민을 들 수 있고, 더

욱 바람직하게는 다이에탄올아민을 들 수 있다.

<54> 이렇게 해서 얻어진 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올은 우레탄 결합 및 요소 결합을 갖고, 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시된다.

<55> [화학식 1]



<56>

<57> (식 중, R1 및 R2는 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R3은 탄소수 6 내지 13의 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향지방족 탄화수소기를 나타낸다. R4는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. n은 8 내지 50의 정수를 나타낸다.)

<58> 상기 화학식 1에 있어서, R1 및 R2는 다이알칸올 아민 잔기이며, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 들 수 있다. 또한, R3은 다이아이소시아네이트 잔기이며, 예를 들면, 탄소수 6 내지 13의 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다. 또한, R4는 편말단 봉쇄 폴리옥시에틸렌 글리콜 잔기이며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 들 수 있다.

<59> 그리고, 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머를 얻으려면, 예컨대, 폴리아이소시아네이트와, 마크로 폴리올과, 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올을, 마크로 폴리올 및 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올의 하이드록실기(OH)(후술하는 저분자량 폴리올을 배합하는 경우에는, 그 저분자량 폴리올의 하이드록실기를 포함함)에 대한 폴리아이소시아네이트의 아이소시아네이트기(NCO)의 당량비(NCO/OH)가, 예를 들면, 1.1 내지 2.5, 바람직하게는, 1.2 내지 2.0의 비율로 되도록 처방(혼합)하여, 벌크 중합이나 용액 중합 등의 공지된 중합 방법에 의해서 반응시킨다.

<60> 벌크 중합에서는, 예컨대, 질소 기류하에 있어서 폴리아이소시아네이트를 교반하면서, 이것에 마크로 폴리올 및 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올을 가하여, 반응 온도 80 내지 160℃에서 2 내지 8시간 정도 반응시킨다.

<61> 용액 중합에서는, 유기 용매에 폴리아이소시아네이트, 마크로 폴리올 및 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올을 가하여, 반응 온도 50 내지 100℃에서 2 내지 15시간 정도 반응시킨다. 유기 용매로서는, 아이소시아네이트기에 대하여 불활성이고, 또한, 친수성이 풍부하며, 제거가 용이한 저비점 용매인, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 예컨대, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, 예컨대, 아세토나이트릴 등의 나이트릴류, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.

<62> 또한, 상기 중합 반응에 있어서는, 그 목적 및 용도에 따라, 상기한 저분자량 폴리올을 적절히 배합할 수도 있다. 이러한 저분자량 폴리올로서는, 예컨대, 하이드록실기를 2개 이상 갖는 분자량 60 내지 400의 저분자량 폴리올이고, 예컨대, 상기한 저분자 폴리올 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 네오펜틸 글리콜, 1,4-뷰틸렌 글리콜, 1,6-헥세인 다이올, 3-메틸-1,5-펜테인 다이올 등을 들 수 있다.

<63> 또한, 상기 중합 반응에 있어서는, 필요에 따라, 예컨대, 아민계, 주석계, 납계 등의 공지된 우레탄화 촉매를 첨가해도 좋고, 또한, 얻어지는 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머로부터 유리(遊離)된(미반응의) 폴리아이소시아네이트를, 예컨대, 증류나 추출 등의 공지된 제거 수단에 의해 제거해도 좋다.

<64> 또한, 이 반응에 있어서, 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올은, 예컨대, 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머 전중량에 대하여, 폴리옥시에틸렌기의 함유량이 1 내지 15중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%로 되도록 배합된다. 폴리옥시에틸렌기의 함유량이 상기 범위에 있으면, 후술하는 바와 같이, 상기 수성 폴리우레탄 수지를 이용하여, 촉감이 우수한 인공 피혁 등을 제작할 수 있다.

<65> 이렇게 해서 얻어지는 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머는, 그 분자 말단에 2개 이상의 유리된 아이소사이

아네이트기를 갖고, 그 측쇄에 폴리옥시에틸렌기를 갖는, 자기 유화 타입의 폴리우레탄 프리폴리머로서, 그 아이소시아네이트기의 함유량이, 예를 들면, 0.3 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다. 또한, 아이소시아네이트기의 평균 작용기수는, 예컨대, 1.5 내지 3.0, 바람직하게는 1.9 내지 2.2이며, 그 수평균 분자량은, 예컨대, 1000 내지 30000, 바람직하게는 1500 내지 15000이다.

<66> 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지를 얻으려면, 이어서, 얻어진 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머와쇄신장제를 반응시킨다.

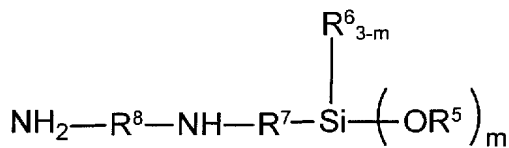
<67> 본 발명에 있어서,쇄신장제는 1분자 중에 적어도 2개 이상의 활성 수소기와,알콕시실릴기를 함유하는 화합물을 적어도 포함하고 있다.

<68> 알콕시실릴기에 있어서, Si 원자에 결합하는 알콕시기로서는, 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기, 아이소프로폭시기, 아이소뷰톡시기 등의 탄소수 1 내지 4의 알콕시기 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있다. 또한, 상기 알콕시기의 Si 원자로의 결합수는 통상 1 내지 3개, 바람직하게는 1 내지 2개이다.

<69> 활성 수소기로서는 아이소시아네이트기와 반응하는 활성 수소기로서, 예컨대, 아미노기, 하이드록실기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 아미노기를 들 수 있다. 또한,쇄신장제에 함유되는 활성 수소기의 당량은, 바람직하게는 250 내지 800mgKOH/g이고, 더욱 바람직하게는 350 내지 600mgKOH/g이다. 활성 수소기의 당량이 상기 범위에 있으면, 내구성인 우수한 수성 폴리우레탄 수지를 얻을 수 있다.

<70> 이러한쇄신장제 중의 1분자 중에 적어도 2개 이상의 활성 수소기와 알콕시실릴기를 함유하는 화합물로서는, 예컨대, 하기 화학식 2로 표시된다.

<71> [화학식 2]



<72>

<73> (식 중, R⁵ 및 R⁶은 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다. R⁷ 및 R⁸은 동일 또는 상이하고 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.)

<74> 상기 화학식 2에 있어서, R⁵ 및 R⁶으로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 들 수 있다. 또한, R⁷ 및 R⁸으로서는, 예컨대, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 들 수 있다.

<75> 보다 구체적으로는, 예컨대, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, γ-(2-아미노에틸)아미노프로필트라이메톡시실레인, γ-(2-아미노에틸)아미노프로필다이메톡시실레인, γ-(2-아미노에틸)아미노프로필다이에톡시실레인, γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, γ-아미노프로필다이메톡시실레인, γ-아미노프로필다이에톡시실레인, N,N'-비스[α-(트라이메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 등을 들 수 있다.

<76> 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용해도 좋고, 바람직하게는 N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인을 들 수 있다.

<77> 또한, 이들쇄신장제 이외에, Si 원자를 함유하고 있지 않은 폴리아민 화합물을 적절히 병용해도 좋고, 이러한 폴리아민 화합물로서는, 예컨대, 에틸렌디아민, 1,3-프로페인디아민, 1,4-뷰테인디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,4-사이클로헥세인디아민, 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소시아네이트(아이소포론디아민), 4,4'-다이사이클로헥실메테인디아민, 2,5(2,6)-비스(아미노메틸)바이사이클로[2.2.1]헵테인, 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥세인 등의 디아민류, 예컨대, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 폴리아민류, 예컨대, N-(2-아미노에틸)에탄올아민 등의 아미노알코올류 등을 들 수 있다. 이들 폴리아민 화합물은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다.

<78> 그리고, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지를 얻으려면, 얻어진 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머와쇄신장제를 수중에서 반응시켜서, 분산 또는 용해한다. 이에 의해서, 아이소시아네이트기 말단 프리폴리머가쇄신

장제에 의해서 쇠신장된 폴리우레탄 수지가, 수중에 분산 또는 용해한 상태의 수성 폴리우레탄 수지를 얻을 수 있다.

- <79> 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머와 쇠신장제를 수중에서 반응시키려면, 예컨대, 먼저, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 물을 첨가하여, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 수성화시키고, 이어서, 이것에 쇠신장제를 첨가하여, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 쇠신장한다.
- <80> 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 수성화시키려면, 교반하, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 물을 서서히 첨가한다. 물은 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 100중량부에 대하여, 바람직하게는 65 내지 1000중량부의 비율이 되도록 첨가된다.
- <81> 그리고, 수성화된 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 쇠신장제를, 교반하, 쇠신장제의 활성 수소기(NH 및 OH 등)에 대한 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 아이소사이아네이트기(NCO)의 당량비(NCO/NH 및 OH 등)가, 예컨대, 0.2 내지 1.1, 바람직하게는 0.3 내지 1.0의 비율로 되도록 첨가한다. 쇠신장제는, 바람직하게는 40℃ 이하의 온도로 첨가하고, 첨가 종료 후에 또 교반하면서, 예컨대, 상온에서 반응을 완결시킨다.
- <82> 또한, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머가 용액 중합에 의해 얻어지고 있는 경우에는, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 반응 종료 후에, 유기 용매를, 예컨대, 감압하에 있어서 적절한 온도로 가열함으로써 제거한다.
- <83> 이렇게 해서 얻어지는 수성 폴리우레탄 수지는, 그 고형분이, 예컨대, 10 내지 60중량%, 바람직하게는 20 내지 50중량%로 되도록 조제된다. 또한, 이 수성 폴리우레탄 수지(고형분)는 그 요소기((NH)₂CO)와 우레탄기(NHCOO)의 투입비((NH)₂CO/NHCOO)가, 예컨대, 0.05 내지 1.2, 바람직하게는 0.1 내지 0.8, 그 수평균 분자량이, 예컨대, 3000 내지 1000000, 바람직하게는 5000 내지 100000, 그 폴리옥시에틸렌기의 함유량이, 예컨대, 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%, 그 Si 원자의 함유량이, 예컨대, 0.05 내지 1.5중량%, 바람직하게는 0.075 내지 1.0중량%이다.
- <84> 또한, 이렇게 해서 얻어지는 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는, 감열 응고 온도가 40 내지 90℃, 바람직하게는, 45 내지 85℃, 더욱 바람직하게는, 45 내지 80℃이며, 감열 겔화성이 우수하다.
- <85> 또한, 감열 겔화성을 촉진하는 약제로서 담점(曇点)을 갖는 비이온성의 계면 활성제나, 황산 나트륨, 염화 칼슘 등의 무기염을 첨가하여, 감열 응고 온도를 조정할 수도 있다.
- <86> 이렇게 해서 얻어지는 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 내구성 및 내알칼리성이 우수하고, 우수한 촉감을 실현할 수 있다. 그 때문에, 예컨대, 인공 피혁을 건식법으로 제조하기 위한 원료로서 바람직하게 이용할 수 있어, 내구성이 우수한 인공 피혁을 얻을 수 있다.
- <87> 즉, 이러한 인공 피혁은 상기한 바와 같이 유기 용제를 사용하지 않는 건식법으로 제조할 수 있기 때문에, 습식법에 의한 제조와 비교하여, 환경에 대한 영향을 저감할 수 있다.
- <88> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 상기한 바와 같이 감열 겔화성이 우수하기 때문에, 인공 피혁의 제조에 있어서는, 부직포에 함침한 수성 폴리우레탄 수지가, 건조시의 물의 이행에 의해 마이그레이션(수성 폴리우레탄 수지가 부직포의 표면에 국소적으로 존재하는 현상)이 발생하는 것을 유효하게 억제할 수 있다. 그 결과, 수성 폴리우레탄 수지가 부직포의 표면에 균일하게 분포함으로써, 얻어지는 인공 피혁에 우수한 촉감을 부여할 수 있다.
- <89> 또한, 본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는 상기한 바와 같은 인공 피혁에 한정되지 않고, 예컨대, 자동차, 전자 기기, 건재, 도로, 접착제 등의 각종 용도에도 이용할 수 있다.

실시예

- <90> 다음에, 본 발명을 합성예, 실시예 및 비교예에 근거하여 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- <91> 합성예 1
- <92> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 수평균 분자량 1000의 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 1000g(도호 가가쿠 고교 가부시카이가이샤 제품)과, 1,6-헥사메틸렌다이아이소사이아네이트(미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시카이가이샤 제품) 1682g을 투입하여, 질소 분위기하 90℃에서 9시간 반응시켰다. 얻어진 반응

액을 박막 증류하고, 미반응의 1,6-헥사메틸렌다이아미소사이아네이트를 제거하여, 폴리옥시에틸렌기 함유 모노 아이소사이아네이트(a)를 얻었다. 다음에, 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 다이에탄올아민 82.5g을 투입하여, 질소 분위기하, 공냉하면서 상기 모노 아이소사이아네이트(a) 917.5g을, 반응 온도가 70℃를 넘지 않도록 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 약 1시간, 질소 분위기하에 있어서 70℃에서 교반하여, 아이소사이아네이트기가 소실한 것을 확인하고, 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b)을 얻었다.

<93> 실시예 1

<94> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 합성예 1에서 합성한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b) 31.4g, 수평균 분자량 2000의 비결정성 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 246.6g, 네오펜틸 글리콜 6.4g, 및, 아세톤 226.3g을 투입하였다. 이어서, 1,3-(비스아이소사이아나토메틸)사이클로헥세인(미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키키가이샤 제품) 55.0g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 6시간 반응시켜서, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.0중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 650g을 서서히 첨가해서 수성화하여, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(KBM602 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제품 Si 원자 함유량 13.6중량%) 10.6g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 35중량%의 수성 폴리우레탄 수지(c)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(c)의 고형분 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 6.8중량%이며, Si 원자의 함유량은 0.41중량%이었다.

<95> 실시예 2

<96> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 합성예 1에서 합성한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b) 35.5g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 232.5g, 네오펜틸 글리콜 4.8g, 및, 아세톤 226.9g을 혼합하였다. 이어서, 4,4-다이사이클로헥실메테인다이아미소사이아네이트(테구사사 제품) 67.5g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 10시간 반응시켜서, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.7중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 650g을 서서히 첨가해서 수성화하여, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(KBM602 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제품 Si 원자 함유량 13.6중량%) 9.6g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 35중량%의 수성 폴리우레탄 수지(d)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(d)의 고형분 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.7중량%이며, Si 원자의 함유량은 0.37중량%이었다.

<97> 실시예 3

<98> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 합성예 1에서 합성한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b) 36.1g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 236.2g, 네오펜틸 글리콜 4.9g, 및, 아세톤 230.5g을 혼합하였다. 이어서, 4,4-다이사이클로헥실메테인다이아미소사이아네이트(테구사사 제품) 68.6g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 10시간 반응시켜서, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.9중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 650g을 서서히 첨가해서 수성화하여, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(KBM602 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제품 Si 원자 함유량 13.6중량%) 4.2g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 35중량%의 수성 폴리우레탄 수지(e)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(e)의 고형분 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.8중량%이며, Si 원자의 함유량은 0.16중량%이었다.

<99> 실시예 4

<100> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 합성예 1에서 합성한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b) 34.6g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 236.3g, 네오펜틸 글리콜 6.2g, 및, 아세톤 225.5g을 혼합하였다. 이어서, 아이소포로다이하이소사이아네이트(테구사사 제품) 61.3g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 8시간 반응시켜서, 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.8중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 650g을 서서히 첨가해서

수성화하여, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(KBM602 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제품 Si 원자 함유량 13.6중량%) 9.6g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 35 중량%의 수성 폴리우레탄 수지(f)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(f)의 고형분 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.5중량%이며, Si 원자의 함유량은 0.37중량%이었다.

<101> 비교예 1

<102> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 합성에 1에서 합성한 폴리옥시에틸렌 측쇄 함유 다이올(b) 36.0g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 235.7g, 네오펜틸 글리콜 4.9g, 및, 아세톤 225.5g을 혼합하였다. 이어서, 4,4-다이사이클로헥실메테인다이아아미소시아네이트(테구사사 제품) 68.5g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 10시간 반응시켜서, 아이소사아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.9중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 650g을 서서히 첨가하여 수성화하고, 2-아미노에틸아미노에탄올 4.9g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 35중량%의 수성 폴리우레탄 수지(g)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(g)의 고형분 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 7.8중량%이며, Si 원자의 함유량은 0중량%이었다.

<103> 비교예 2

<104> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 다이메틸올프로피온산 8.0g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 239.2g, 및, 아세톤 294.8g을 혼합하였다. 이어서, 1,3-(비스아미소시아나토메틸)사이클로헥세인(미쓰이 가가쿠 폴리우레탄 가부시키키가이샤 제품) 41.8g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 10시간 반응시켜서, 아이소사아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 이어서, 이 반응액에 트라이에틸아민 5.7g을 첨가하여 중화한 후, 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 700g을 서서히 첨가해서 수성화하여, N-β(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(KBM602 신에츠 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제품 Si 원자 함유량 13.6중량%) 5.2g을 가하여 쇠신장하고, 또한, 아세톤을 증류 제거함으로써, 고형분 30중량%의 수성 폴리우레탄 수지(h)를 얻었다. 이 수성 폴리우레탄 수지(h)의 고형분 중에는, 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 0중량%이고, Si 원자의 함유량은 0.24중량%이었다.

<105> 비교예 3

<106> 교반기, 온도계, 환류관, 및, 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 수평균 분자량 1540의 폴리옥시에틸렌 글리콜(PEG #1540 니혼 유시 가부시키키가이샤 제품) 52.6g, 수평균 분자량 2000의 폴리카보네이트 다이올(T-5652 아사히 가세이 케미컬 가부시키키가이샤 제품) 213.3g, 네오펜틸 글리콜 5.6g, 및, 아세톤 226.8g을 혼합하였다. 이어서, 4,4-다이사이클로헥실메테인다이아아미소시아네이트(테구사사 제품) 68.8g, 옥틸산 제1주석 0.07g을 첨가하고, 55℃에서 10시간 반응시켜서, 아이소사아네이트기 말단 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 아이소사아네이트기 말단 프리폴리머 중의 폴리옥시에틸렌기의 함유량은 15.3중량%이었다. 이어서, 이 반응액을 30℃까지 냉각하고, 이온 교환수 700g을 서서히 첨가하여 수성화를 시도했지만, 분산 불량에 의해 수성 폴리우레탄 수지를 얻을 수 없었다.

<107> 평가

<108> 각 실시예 및 각 비교예에 의해서 얻어진 수성 폴리우레탄 수지에 대해서 이하의 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

<109> 1) 시험 샘플의 제작

<110> 각 실시예 및 각 비교예에 의해서 얻어진 수성 폴리우레탄 수지를 필름 형상으로 캐스팅하여, 110℃에서 1시간 건조시켜서, 막두께 0.3mm의 건조 투명 피막(시험 샘플)을 얻었다.

<111> 2) 악취 시험

<112> 상기 시험 샘플의 제작중(110℃로 가열중)에 있어서, 시험 샘플로부터 발생하는 냄새를 확인하였다. 또한, 표 1 중, 관능(官能) 시험의 평가로서, 「○」는 아민 냄새를 완전히 느끼지 못했음, 「×」는 아민 냄새를 강하게 느낀 것을 나타낸다.

<113> 3) 내습열성 시험

<114> 1)에서 얻어진 시험 샘플을 70℃, 95% RH의 항온 항습기로 1주간 보존하고, 그 보존 전후에 있어서의 100%모듈

러스(MPa), 파단시의 응력(인장 강도(MPa)) 및 신율(%)을 측정하였다.

<115> 4) 내열성 시험

<116> 1)에서 얻어진 시험 샘플을 110℃의 항온기로 400시간 보존하고, 그 보존 전후에 있어서의 100%모듈러스(MPa), 파단시의 응력(인장 강도(MPa)) 및 신율(%)을 측정하였다.

<117> 5) 내알칼리성 시험

<118> 1)에서 얻어진 시험 샘플을 60℃, 1.5중량% 수산화 나트륨 수용액에 24시간 침지하고, 그 침지 전후에 있어서의 100%모듈러스(MPa), 파단시의 응력(인장 강도(MPa)) 및 신율(%)을 측정하였다.

<119> 6) 감열 응고 온도

<120> 각 실시예 및 각 비교예에 의해서 얻어진 수성 폴리우레탄 수지 20g을 내경 12mm의 시험관에 첨가하여, 온도계를 꽂은 후, 시험관을 밀봉하였다. 그리고, 시험관을 95℃의 온수욕에 침지하여, 수성 폴리우레탄 수지가 유동성을 잃은 온도를 감열 응고 온도로 하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3
폴리우레탄에틸렌기 함유량(중량%)	수성 폴리우레탄 수지(c)	수성 폴리우레탄 수지(d)	수성 폴리우레탄 수지(e)	수성 폴리우레탄 수지(f)	수성 폴리우레탄 수지(g)	수성 폴리우레탄 수지(h)	수성화하지 않음
SI원자 함유량 (중량%)	6.8	7.7	7.8	7.5	7.8	0	15.3
약취시험	○	○	○	○	○	0.24	-
각종 시험3)~5) 실시전							
100%모듈러스 (MPa)	1.9	1.9	1.8	1.6	1.8	1.1	-
인장강도 (MPa)	20.9	12	12.1	23.6	21.3	8.1	-
신율 (%)	440	370	430	440	500	690	-
내습열성 시험 실시후							
100%모듈러스 (MPa)	1.8	2.6	1.9	1.7	1.8	1.1	-
인장강도 (MPa)	21.1	17.3	17.3	12.1	27.9	3.7	-
신율 (%)	420	340	430	340	510	530	-
내열성 시험 실시후							
100%모듈러스 (MPa)	1.4	2.4	1.9	1.3	0.5	0.9	-
인장강도 (MPa)	8.1	11.7	11.3	15.2	2.6	4.8	-
신율 (%)	340	280	390	400	600	720	-
내알칼리성 시험 실시후							
100%모듈러스 (MPa)	1.5	2.7	2.5	1.7	2.5	1	-
인장강도 (MPa)	27.1	10.9	10.9	23	19.2	3.4	-
신율 (%)	440	330	390	430	450	900	-
감열응고온도 (°C)	68	72	75	70	75	응고하지 않음	-

<121> 또한, 상기 설명은 본 발명의 예시의 실시형태로서 제공했지만, 이것은 단순한 예시에 불과하고, 한정적으로 해석해서는 안된다. 상기 기술 분야의 당업자에 의해서 명백한 본 발명의 변형예는, 후기의 특허청구범위에 포함되는 것이다.

산업상 이용 가능성

<123>

본 발명의 수성 폴리우레탄 수지는, 바람직하게는 인공 피혁의 제조에 사용되고, 또한, 자동차, 전자기기, 건재, 도료, 접착제 등의 각종 용도에도 이용할 수 있다.