



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0130604
 (43) 공개일자 2010년12월13일

- (51) Int. Cl.
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C09D 161/20 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7020480
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2010년09월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/055981
 (87) 국제공개번호 WO 2009/122984
 국제공개일자 2009년10월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2008-090875 2008년03월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
히다찌 카제이 폴리머 가부시카이가이사
 일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1-1
린텍 가부시카이가이사
 일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23
- (72) 발명자
코이즈미 후미오
 일본국 토쿠시마켄 토쿠시마시 키타타미야 3초메
 8반 40고 히다찌 카제이 폴리머 가부시카이가이사
 토쿠시마공장 내
후지타 히로유키
 일본국 토쿠시마켄 토쿠시마시 키타타미야 3초메
 8반 40고 히다찌 카제이 폴리머 가부시카이가이사
 토쿠시마공장 내
사사키 야스시
 일본국 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23반 23고 린텍가
 부시카이가이사 내
- (74) 대리인
특허법인 아주양현

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 박리제 조성물 및 박리제

(57) 요약

광택, 박리력 및 표면상태가 우수하고, 반복 사용에 있어서도 우수한 박리성을 지속할 수 있는 박리제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 박리제 조성물은, 특정한 구조를 지닌 하이드록시기 함유 아크릴계 수지와, 아미노수지와, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 상기 아미노수지 중의 적어도 한쪽의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기를 지닌 실리콘수지를 포함한다. 그리고, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 수산기가는 10 내지 150mgKOH/g이고, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 유리전이온도는 20 내지 100℃이며, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 20000 내지 100000이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 지닌 하이드록시기 함유 아크릴계 수지;

아미노수지; 및

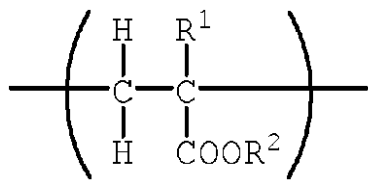
상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지와 상기 아미노수지 중의 적어도 한쪽의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기를 지닌 실리콘수지를 포함하되,

상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 수산기가는 10 내지 150mgKOH/g이고,

상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 유리전이온도는 20 내지 100℃이며,

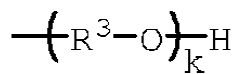
상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 20000 내지 100000인 것인 박리제 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 탄소원자수 1 내지 20의 하이드록시알킬기 또는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2 중, R³는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬렌기이고, k는 1 내지 10의 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 상기 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 고형분 질량이 20 내지 90질량부이고, 상기 아미노수지의 고형분 질량이 10 내지 80질량부이며, 상기 실리콘수지의 고형분 질량이 1 내지 20질량부인 것인 박리제 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 상기 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 알키드수지를 고형분 질량으로서 0 초과 50질량부 이하만큼 추가로 포함하는 박리제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘수지는, 규소원자에 결합하고 있는 유기기의 총수를 100%로 해서, 15 내지 50%가 페닐기이며, 나머지 유기기 중 적어도 1개가 아미노수지와 반응성을 가진 작용기 함유 유기기인 오가노폴리실록세인인 것인 박리제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 박리제 조성물을 기재 표면에 도공해서 이루어진 박리제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 박리제 조성물 및 해당 박리제 조성물을 이용한 박리제에 관한 것이다. 특히, 고온에서의 박리성, 광택, 표면상태 및 반복 사용에 대한 내구성이 우수한 박리제 조성물 및 상기 박리제 조성물을 이용한 박리제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박리제는, 합성 피혁의 제조에 있어서, 합성 피혁의 표면 형성에 이용된다. 합성 피혁의 제조는, 일반적으로는, 이하의 일련의 공정으로 이루어진다. 우선, 1액 우레탄 수지를 박리제(합성 피혁의 제조에 이용되는 경우에는 "공정박리지"라고도 칭함)에 도공하고, 가열·건조시킨다. 여기서 형성된 1액 우레탄 수지막의 표면에, 접착제인 2액 우레탄 수지를 도공하고, 기재 천을 붙여 숙성시킨다. 그 후, 형성된 합성 피혁을 박리제로부터 벗긴다. 박리제는 이 일련의 공정에 반복해서 이용되므로, 반복 사용에 대한 내구성이 요구된다. 또, 1액 우레탄 수지 및 2액 우레탄 수지의 대부분은 메틸에틸케톤, 다이메틸포름아마이드 및 톨루엔 등의 유기용제에 의해서 희석되어서 사용되므로, 박리제는 내용제성이 요구된다. 또한, 건조 시의 가열에 견디어낼 수 있는 내열성도 요구된다.

[0003] 합성 피혁의 제조는, 캐스팅법 등에 의해 행해지고, 우레탄 수지, 염화비닐 수지, 폴리아마이드 수지 및 아미노수지 등이 제조에 이용된다. 합성 피혁의 제조에 있어서는, 기재의 표면을 박리성으로 하기 위해서, 공정박리지용 수지조성물이 사용된다. 이 공정박리지용 수지조성물의 대표적인 것으로서는, 폴리프로필렌계, 아미노알키드계 및 실리콘계의 수지조성물이 알려져 있다. 그러나, 폴리프로필렌계의 수지조성물은, 반복 사용되었을 경우더라도 양호한 박리성을 지속할 수 있지만, 비교적 고온에서의 사용에는 한계가 있다. 또, 폴리프로필렌계의 수지조성물은, 박리면이 손상되기 쉽고, 또한, 에나멜(강광택) 타입의 제품이 얻어지지 않는 등의 문제점을 지니고 있다. 또, 아미노알키드계의 수지조성물은, 광택은 우수하지만, 박리성이 뒤떨어진다고 하는 문제점을 지니고 있다. 실리콘계의 수지조성물은, 박리성은 우수하지만, 광택이 뒤떨어지므로, 에나멜 타입의 제품에는 적합하지 않다고 하는 문제점을 지니고 있다.

[0004] 상기 문제점을 해결하는 것으로서, 특허문헌 1에는, 1분자 중의 규소원자에 결합한 유기기의 15 내지 50mol%가 페닐기이며, 나머지 유기기 중 적어도 1개가 하이드록시기 치환 유기기인 오가노폴리실록세인으로 변성시켜 이루어진 실리콘 변성 아크릴수지와, 폴리아이소시아네이트화합물로 이루어진 공정박리지용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 하이드록시기 치환 유기기를 사용함으로써, 내열성이 우수하고, 양호한 광택을 지니면서도 또한 박리성이 양호한 공정박리지를 얻는 것이 가능하다고 기재하고 있다.

[0005] 또, 특허문헌 2에는, 1분자 중의 규소원자에 결합한 유기기의 15 내지 50mol%가 페닐기이며, 나머지 유기기 중 적어도 1개가 하이드록시기 치환 유기기인 오가노폴리실록세인에 의해 변성되어 이루어진 실리콘 변성 알키드수지와, 폴리아이소시아네이트화합물로 이루어진 공정박리지용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 알키드수지를 이용한 공정박리제에 있어서도 내열성이 우수하고, 양호한 광택을 지니면서도 박리성이 양호한 공정박리지를 얻는 것이 가능하다고 기재하고 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 1분자 중의 규소원자에 결합한 유기기의 15 내지 50mol%가 페닐기이며, 나머지 유기기 중 적어도 1개가 하이드록시기 치환 유기기인 오가노폴리실록세인에 의해 변성되어 이루어진 실리콘 변성 아크릴수지와, 알칸올 변성 아미노수지와, 산성 촉매로 이루어진 공정박리지용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 산성 촉매에 의해, 아크릴수지 및 아미노수지를 모두 포함하는 공정박리제에 있어서도, 내열성이 우수하고, 양호한 광택을 지니면서도 박리성이 양호한 공정박리지를 얻는 것이 가능하다고 기재하고 있다.

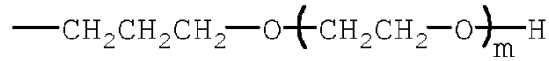
[0007] 특허문헌 4에는, 메틸기, 페닐기 및 유기기가 규소원자에 결합되고, 상기 유기기의 적어도 1개가 하이드록시기 치환 유기기이며, 규소원자에 결합된 전체 치환기의 15 내지 50mol%가 페닐기인 오가노폴리실록세인에 의해 변성되어 이루어진 실리콘 변성 알키드수지와, 알칸올 변성 아미노수지와, 산성 촉매로 이루어진 공정박리지용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 산성 촉매에 의해 알키드수지 및 아미노수지를 모두 포함하는 공정박리제에 있어서도, 내열성이 우수하고, 양호한 광택을 지니면서도 박리성이 양호한 공정박리지를 얻는 것이 가능하다고 기재하고 있다.

[0008] 그러나, 상기 특허문헌 1 내지 4에 개시되어 있는 공정박리지용 수지조성물은, 바람직한 박리력이 얻어지지 않는다고 하는 문제점이 있었다.

[0009] 이 문제점을 해결하는 것으로서, 특허문헌 5에는, 알키드수지 또는 아크릴수지와, 1분자 중에 있어서의 규소원자 결합 유기기의 15 내지 50mol%가 페닐기이며, 나머지 유기기 중 적어도 1개가, 하기 화학식 3으로 표시되는 하이드록시기 치환 유기기인 오가노폴리실록세인과, 알칸올 변성 아미노수지와, 산성 촉매로 이루어진 공정박리

지용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 공정박리지용 수지조성물에 의해 얻어진 공정박리지는, 이제까지의 공정박리지에 비해서, 박리성, 내열성이 우수하고, 광택도 양호하며, 품질의 편차도 억제하는 것이 가능하다고 기재하고 있다.

화학식 3



[0010]

[0011] 상기 화학식 3 중, m은 1 내지 3의 평균치이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012]

- (특허문헌 0001) JPS56-14550 A
- (특허문헌 0002) JPS56-11980 A
- (특허문헌 0003) JPS56-14566 A(USP 제4,320,172호 명세서)
- (특허문헌 0004) JPH3-263475 A
- (특허문헌 0005) JPH2-28242 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013]

그러나, 특허문헌 5에 기재된 공정박리지용 수지조성물을 도공한 박리지는, 합성 피혁을 반복하여 제조함에 따라서, 서서히 박리력이 저하하여, 최종적으로는 벗겨지지 않게 되므로, 합성 피혁의 생산 효율이 낮다고 하는 문제점이 있었다.

[0014]

그래서, 본 발명의 목적은, 광택, 박리력 및 표면상태가 우수하고, 반복 사용에 있어서도 우수한 박리성을 지속할 수 있는, 박리제 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0015]

본 발명자들은, 전술한 바와 같은 합성 피혁의 제조 공정에 있어서, 우레탄 수지 중에 포함되는 희석제인 유기용제, 특히 다이메틸포름아마이드에 의해 박리제의 박리층이 서서히 침투되어서 열화하는 것이 박리제의 반복 사용에 있어서의 박리성의 저하의 한가지 원인인 것을 밝혀내었다.

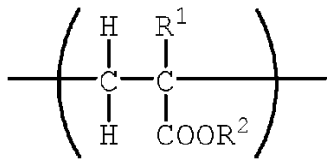
[0016]

그리고, 본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위하여 예의 연구를 행하였다. 그 결과, 박리제에 이용하는 박리제 조성물에 수산기가가 10 내지 150mgKOH/g이고, 유리전이온도가 20 내지 100℃이며, 또한 중량평균 분자량이 20000 내지 100000인, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 함유시킴으로써 반복 사용에 있어서도 박리성의 저하를 억제할 수 있는 것을 찾아냈다.

[0017]

즉, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 박리제 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 지닌 하이드록시기 함유 아크릴계 수지와, 아미노수지와, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 상기 아미노수지 중의 적어도 한쪽의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기를 지닌 실리콘수지를 포함하는 박리제 조성물로서, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 수산기가는 10 내지 150mgKOH/g이고, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 유리전이온도는 20 내지 100℃이며, 상기 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 20000 내지 100000인 것을 특징으로 한다:

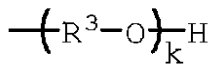
화학식 1



[0018]

[0019] 상기 화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 탄소원자수 1 내지 20의 하이드록시알킬기 또는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

화학식 2



[0020]

[0021] 상기 화학식 2 중, R³는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬렌기이고, k는 1 내지 10의 실수이다.

발명의 효과

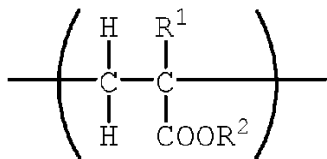
[0022] 본 발명에 의하면, 광택, 박리력 및 표면상태가 우수하고, 합성 피혁 등을 제조할 때 사용되는 우레탄 수지 중의 희석제인 유기 용제, 특히 다이메틸포름아미드에 대해서 양호한 내성을 지니고, 또한, 반복 사용에 있어서도 우수한 박리성을 지속할 수 있는 박리제 조성물 및 박리제를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명한다. 다만, 본 발명의 기술적 범위는 특허청구범위의 기재에 의거해서 규정될 필요가 있고, 이하의 실시형태로만 제한되지 않는다.

[0024] 본 실시형태의 박리제 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 지닌 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 포함한다:

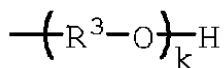
[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] 상기 화학식 1 중, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 탄소원자수 1 내지 20의 하이드록시알킬기 또는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 상기 화학식 2 중, R³는 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬렌기이고, k는 1 내지 10의 실수이다.

[0031] 상기 화학식 1에 있어서, R²의 탄소원자수 1 내지 20의 하이드록시알킬기의 구체예로서는, 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 하이드록시프로필기, 하이드록시아이소프로필기, 하이드록시부틸기, 하이드록시펜틸기, 하이드

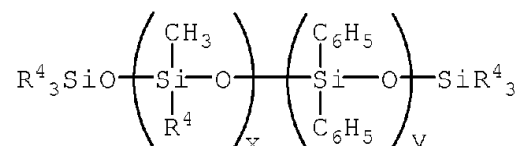
록시옥틸기 등을 들 수 있다.

- [0032] 상기 화학식 2에 있어서, R^3 의 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 알킬렌기의 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-뷰틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기 등을 들 수 있다. 또한, R^3 의 탄소원자수 1 내지 10의 분기쇄상 알킬렌기의 구체예로서는, 아이소프로필렌기, 아이소뷰틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0033] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 유래로 되는 단량체(이하, "단량체 A"라고도 칭함)의 구체예로서는, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-하이드록시프로필, 메타크릴산 2-하이드록실프로필, 아크릴산 2-하이드록시뷰틸, 메타크릴산 2-하이드록시뷰틸, 아크릴산 폴리에틸렌글라이콜, 메타크릴산 폴리에틸렌글라이콜, 아크릴산 폴리프로필렌글라이콜, 메타크릴산 폴리프로필렌글라이콜 등을 들 수 있다.
- [0034] 본 실시형태의 박리제 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위에 포함되는 하이드록시기는, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지와 아미노수지 또는 실리콘수지와 가교 반응에 있어서의 반응기로 될 수 있다.
- [0035] 본 실시형태에 따른 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 구성하는 단량체에 있어서, 단량체 A에 더해서, 단량체 A와 공중합가능한 비닐기를 지닌 화합물(이하, "단량체 B"로도 칭함. 단, 단량체 A를 제외함)을 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하고, 2종 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태에 따른 하이드록시기 함유 아크릴계 수지에 있어서, 단량체 B는 주로 유리전이온도를 조절하는 역할을 지닌다. 단량체 B를 2종 이상 포함하면, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 내열성의 유지 및 수지경도의 조절이 용이하다.
- [0036] 단량체 B는, 단량체 A와 공중합가능한 비닐기를 지닌 화합물로서, 본 발명의 작용 효과를 발휘할 수 있는 범위 내이면, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 단량체 B의 구체예로서는, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 에틸, 아크릴산 n-뷰틸, 메타크릴산 n-뷰틸, 아크릴산 아이소뷰틸, 메타크릴산 아이소뷰틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 라우릴, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 글리시딜, 아크릴산 사이클로헥실, 메타크릴산 사이클로헥실, 아크릴산, 메타크릴산, 스타이렌, 비닐 톨루엔, α -메틸스타이렌, (메타)아크릴로나이트릴, (메타)아크릴아마이드, 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 비닐메틸에터, 비닐에틸에터, 비닐메틸케톤, 메틸아이소프로페닐케톤, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 및 N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0037] 본 실시형태에 따른 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 구성하는 전체 반복 단위 중, 단량체 A에 유래하는 반복 단위가 차지하는 비율은, 후술하는 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 수산기가, 유리전이온도 및 중량평균 분자량의 수치범위를 충족시키도록, 당업자에 의해서 적절하게 조절할 수 있지만, 바람직하게는 2 내지 60mol% 이고, 더 바람직하게는 2 내지 40mol%이며, 더욱더 바람직하게는 5 내지 40mol%이다. 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 구성하는 전체 반복 단위에 대한 단량체 A에 유래하는 반복 단위의 비율이 상기 범위 내에 있으면, 아미노수지와 반응이 양호해진다.
- [0038] 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 수산기가는 10 내지 150mgKOH/g이며, 30 내지 150mgKOH/g인 것이 바람직하다. 수산기가가 10mgKOH/g 미만이면, 아미노수지 또는 실리콘수지와 가교 반응이 불충분하여, 다이메틸포름아마이드에 대한 내성이 얻어지지 않을 우려가 있어, 반복 사용에 바람직하지 않다. 한편, 수산기가가 150mgKOH/g보다 크면, 아크릴수지의 합성이 곤란해지므로 바람직하지 못하다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 아크릴 수지의 수산기가는 중화적정법(JIS K0070)에 준거해서 측정된 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0039] 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 유리전이온도는 20 내지 100℃이며, 30 내지 80℃인 것이 바람직하다. 유리전이온도가 20℃ 미만이면, 반복 사용에 의한 열이력에 의해 박리층의 열화가 현저하여, 반복 사용가능한 횟수가 감소할 우려가 있다. 한편, 유리전이온도가 100℃보다 높으면, 박리층이 단단하고, 또한, 약해져서, 박리성이 악화될 우려가 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 유리전이온도는 시차주사 열량계(DSC: Differential Scanning Calorimeter)를 이용해서 측정된 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0040] 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 중량평균 분자량은 20000 내지 100000이며, 20000 내지 70000인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 20000 미만이면, 다이메틸포름아마이드에 대한 내성이 약해져, 반복 사용가능한 횟수가 감소될 우려가 있다. 한편, 100000보다 크면, 점도가 높아, 기재에의 도공이 어렵게 되므로, 양호한 표면상태가 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 중량평균 분자량은 겔투과크로마토그래피법(GPC법)(폴리스타이렌 환산)에 의해 측정된 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0041] 본 실시형태에 따른 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 합성은, 단량체 A를 포함하는 단량체를, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤, 자일렌 및 톨루엔 등의 유기 용제 중에서, 과산화벤

조일, 아조비스아이스뷰티로나이트릴 등의 촉매를 이용한 용액중합법에 의해 행해질 수 있다.

- [0042] 본 실시형태의 박리제 조성물은 아미노수지를 포함한다. 본 명세서에 있어서, 「아미노수지」란, 아미노기를 포함하는 화합물과 알데히드와의 축합반응에 의해서 얻어지는 수지를 의미한다. 아미노수지에는, 아닐린 알데하이드 수지, 요소수지 및 멜라민수지 등이 포함되지만, 본 실시형태에 있어서는 상기 아미노수지의 어느 것이라도 사용가능하다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 아미노수지는 시판되는 것을 이용해도 되고, 종래 공지의 방법에 따라서 합성해도 된다.
- [0043] 이들 아미노수지 중, 구체적으로는, 메틸올 또는 그 에터를 포함하는 프레폴리머를 원료 수지로 해서 합성된, 각종 아미노수지가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸화 멜라민수지, 뷰틸화 멜라민수지, 메틸화 요소수지, 뷰틸화 요소수지, 메틸화 벤조구아나민 수지 및 뷰틸화 벤조구아나민 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 아미노수지가 사용될 수 있다.
- [0044] 본 실시형태의 박리제 조성물은 실리콘수지를 포함한다. 본 명세서에 있어서 「실리콘수지」란, 다이메틸폴리실록세인을 주성분으로 하는 삼차원적인 망상 구조를 지닌 오가노폴리실록세인, 실리콘고무 및 실리콘유를 의미한다. 본 실시형태에서 이용되는 실리콘수지는 시판되는 것을 이용해도 되고, 종래 공지의 방법에 따라서 합성해도 된다.
- [0045] 실리콘수지로서는, 오가노폴리실록세인이 바람직하다. 본 실시형태의 박리제 조성물에 이용되는 오가노폴리실록세인은, 본 발명의 작용 효과를 발휘할 수 있는 범위 내에 있어서는 직쇄상 또는 분기쇄상의 어느 하나의 구조여도 되지만, 전술한 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지와와의 상용성(compatibility)이 우수한 것이 적합하게 사용된다. 또한, 오가노폴리실록세인은 유기기와 규소원자의 몰비를 변화시킴으로써, 수지의 유연성, 탄성 등의 성질이 변화된다.
- [0046] 오가노폴리실록세인 1분자 중에 있어서의, 규소원자에 결합하고 있는 유기기의 총수를 100%로 해서, 페닐기의 비율이 15 내지 50%이면 바람직하고, 15 내지 40%이면 보다 바람직하다. 페닐기의 비율이 15% 이상이면, 아크릴수지, 알키드수지 및 아미노수지와와의 상용성(compatibility)이 우수하다. 또한, 페닐기의 비율이 50% 이하면, 박리제에 있어서의 박리성의 열화가 억제된다.
- [0047] 이러한 오가노폴리실록세인으로서, 구체적으로는, 하기 화학식 4로 표시되는 오가노폴리실록세인이 보다 바람직하다:

화학식 4

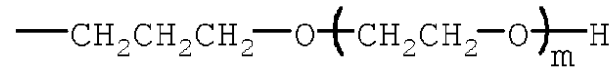


- [0048]
- [0049] 상기 화학식 4 중, R⁴의 적어도 1개는, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지 중의 적어도 한쪽의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기이고, 나머지는, 각각 독립하여, 비치환 알킬기 또는 치환 알킬기이다. x는 15 내지 500의 정수이고, y는 15 내지 500의 정수이다. 단, 0.15 ≤ y/(x+y) ≤ 0.5의 관계를 충족시킨다.
- [0050] 상기 화학식 4에 있어서, x는 15 내지 500의 정수이지만, x가 25 내지 100의 정수인 것이 바람직하다. x가 15 내지 500의 정수이면 박리성이 양호하다. 또한, y는 15 내지 500의 정수이지만, y는 25 내지 100의 정수인 것이 바람직하다. y가 15 내지 500의 정수이면 아크릴수지 및 아미노수지와와의 상용성이 양호하다. 또, 0.15 ≤ y/(x+y) ≤ 0.5의 관계를 충족시키면 중합도가 안정적인 오가노폴리실록세인을 얻을 수 있다.
- [0051] 박리제의 반복 사용에 대한 내구성, 박리성, 광택 등의 각종 성능을 충분히 지니게 하기 위해서는, 상기 페닐기 이외의 나머지 유기기 중 적어도 1개가 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기인 것이 바람직하다. 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기로서는, 하이드록시기 함유 유기기, 아미노기함유 유기기, 카르복실기함유 유기기 및 글라이시딜기 함유 유

기 등 을 들 수 있다. 이 중, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 또는 아미노수지와 실리콘수지와 의 결합 반응 의 용이함의 관점에서, 하이드록시기 함유 유기기인 것이 바람직하다.

[0052] 상기 작용기 중, 오가노폴리실록세인이 하이드록시기 함유 유기기를 지닐 경우, 실리콘수지 1분자당의 상기 하이드록시기 함유 유기기의 수는 1 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 10인 것이 보다 바람직하다. 이러한 하이드록시기 함유 유기기의 보다 구체예로서는, 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 유기기를 들 수 있다:

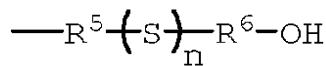
화학식 5



[0053]

[0054] 화학식 5 중, m은 반복 단위수의 평균치이며, 1 내지 3의 실수이다.

화학식 6



[0055]

[0056] 화학식 6 중, R⁵ 및 R⁶는 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 10의 직쇄상 알킬렌기이고, n은 0 또는 1이다.

[0057] 이와 같이, 오가노폴리실록세인이 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지 중의 적어도 한쪽의 수지와 화학적으로 결합할 수 있는 작용기를 지니므로써, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 또는 아미노수지와 실리콘수지가 박리층 속에서 화학적으로 결합한 구조를 취한다. 이것에 의해서, 합성 피혁제조 시, 합성 피혁층에 의 실리콘의 이행을 억제할 수 있으므로, 반복 사용에 대한 내구성이 향상된다.

[0058] 상기 유기기 이외의 나머지 비치환 알킬기 또는 치환 알킬기는, 탄소원자수 1 내지 12인 것이 바람직하고, 탄소원자수가 1 내지 8인 것이 보다 바람직하다. 비치환 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 옥틸기 등을 들 수 있다. 치환 알킬기는, 상기 비치환 알킬기의 탄소원자에 결합한 수소원자의 일부 또는 전부를, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 할로겐 원자 또는 사이아노기 등으로 치환시킨 알킬기를 들 수 있다. 더 구체적으로는, 클로로메틸기, 트라이플루오로프로필기, 사이아노에틸기 등을 들 수 있다. 비치환 알킬기 또는 치환 알킬기 중, 보다 높은 박리성, 내열성 및 광택을 얻는 관점에서, 메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0059] 상기 실리콘수지의 합성 방법으로서, 예를 들어, 오가노할로젠실레인 또는 오가노알콕시실레인의 가수분해를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 용제 중에서 모노메틸트라이클로로실레인과 다이메틸다이클로로실레인을 공가수분해하는 방법, 다이메틸다이클로로실레인만을 가수분해해서 얻어진 환상 실록세인에 촉매로서 산 또는 알칼리를 가해서 가열하는 방법 등을 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 다이페닐실록세인기를 함유하는 환상의 오가노폴리실록세인과, 목적으로 하는 하이드록시기 함유 유기기를 함유해서 말단기를 형성하는 오가노실레인을, 목적물을 얻는 바와 같은 배합으로 주입하고, KOH, CsOH 등의 알칼리의 존재 하에 중합하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0060] 다음에, 본 실시형태의 박리제 조성물에 있어서의, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지, 아미노수지 및 실리콘수지의 조성비에 대해서 설명한다. 본 실시형태에 있어서 조성비는, 기준으로 되는 수지의 전체 고형분 질량에 대한 각각의 수지의 고형분 질량의 비율로 표시된다.

[0061] 본 실시형태의 박리제 조성물의 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 고형분 질량은, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 수지 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 20 내지 90질량부인 것이 바람직하고, 30 내지 80질량부인 것이 보다 바람직하며, 50 내지 80질량부인 것이 더욱 바람직하다. 아미노수지의 고형분 질량은, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 수지 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 10 내지 80질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 70질량부인 것이 보다 바람직하며, 20 내지 50질량부인 것이 더욱 바람직하다. 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 조성비가 20질량부 이상이면, 다이메틸포름아마이드에 대한 내성이 얻어져, 반복 사용가능한 횟수의 저하가 억제된다. 또한, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지의 조성비가 90질량부

이하이면, 즉, 아미노수지의 조성비가 10질량부 이상이면, 박리층 중에 충분한 가교 구조가 얻어진다. 이것에 의해, 다이메틸포름아마이드에 대한 내성이 얻어져, 박리성의 저하나 반복 사용가능한 횟수의 저하가 억제된다. 아미노수지의 조성비가 80질량부보다 작다면, 박리층이 유연해지므로, 박리성이 향상된다.

- [0062] 또, 본 실시형태의 박리제 조성물의 실리콘수지의 고형분 질량은 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 1 내지 20질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 15질량부인 것이 보다 바람직하며, 2 내지 10질량부인 것이 더욱 바람직하다. 실리콘수지의 조성비가 1질량부 이상이면, 박리력이 우수하다. 또한, 실리콘수지의 조성비가 20질량부 이하이면, 경화성이 풍부하여, 실리콘수지의 이행이나 광택을 억제할 수 있다.
- [0063] 본 실시형태의 박리제 조성물은 알키드수지를 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「알키드수지」란, 다가 알코올과 다염기산과의 축합반응에 의해서 얻어지는 수지를 의미한다. 알키드수지에는, 이염기산과 2가 알코올과의 축합화합물 또는 불건성유 지방산으로 변성된 불건화성 알키드수지, 및 이염기산과 3가 이상의 알코올과의 축합화합물인 전화성 알키드수지가 있지만, 본 실시형태에 있어서는 상기의 알키드수지의 어느 것이라도 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 알키드수지는, 시판되는 것을 이용해도 되고, 종래 공지의 방법에 따라서 합성해도 된다.
- [0064] 알키드수지를 형성하는 단량체 중, 다가 알코올의 구체예로서는, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 트라이메틸렌글라이콜, 테트라메틸렌글라이콜 및 네오펜틸글라이콜 등의 2가 알코올, 글라이세린, 트라이메틸올에테인 및 트라이메틸올프로페인 등의 3가 알코올, 다이글라이세린, 트라이글라이세린, 펜타에리트리톨, 펜타에리트리트, 다이펜타에리트리톨, 만니톨 및 소비톨 등을 들 수 있다.
- [0065] 알키드수지를 형성하는 단량체 중, 다염기산의 구체예로서는, 무수 프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산 및 세바스산 등의 포화 다염기산; 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 시트라콘산, 아이소프탈산 및 무수 트라이멜리트산 등의 불포화 다염기산; 사이클로펜타다이엔-무수 말레산 부가물, 터펜-무수 말레산 부가물 및 로진-무수 말레산 부가물 등의 디스-알드 반응(Diels-Alder reaction)에 의한 다염기산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다염기산에 부가해서, 일염기산인 벤조산이 병용되는 일도 있다.
- [0066] 변성체의 구체예로서는, 야자유, 아마인유, 동유, 피마자유, 탈수 피마자유 및 이들의 지방산, 옥틸산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀산, 리놀레산, 엘레오스테아르산(eleostearic acid), 리시놀산 및 탈수 리시놀산 등을 들 수 있다.
- [0067] 알키드수지의 유장(oil length)은, 0 초과 60% 이하인 것이 바람직하고, 20 내지 40%인 것이 보다 바람직하다. 유장이 상기 범위 내에 있으면, 신속 경화성이 향상하고, 광택도 및 경도가 높은 알키드수지가 얻어진다.
- [0068] 알키드수지의 산가는 1 내지 30mgKOH/g인 것이 바람직하고, 5 내지 25mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 산가가 상기 범위 내에 있으면, 속경화성, 도공성 및 내약품성이 양호하다.
- [0069] 알키드수지의 수산기가는, 50 내지 300mgKOH/g인 것이 바람직하고, 100 내지 250mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 수산기가가 상기 범위 내이면, 아미노수지와의 반응성 밸런스가 양호하고, 또한, 내열성 및 내약품성이 우수하다.
- [0070] 또, 이들 알키드수지에, 에폭시 수지, 페놀수지 등을 변성 또는 혼합해서 사용하는 것도 가능하다.
- [0071] 또한, 상기 알키드수지의 합성 방법으로서, 예를 들어, 다가 알코올과, 다염기산과, 필요에 따라서 변성제를 가해서 가열 축합하는 방법을 들 수 있다.
- [0072] 본 실시형태의 박리제 조성물에 있어서의, 알키드수지의 조성비는, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지 및 수지 아미노수지의 전체 고형분 질량 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0 초과 50질량부 이하이고, 5 내지 40질량부인 것이 보다 바람직하며, 10 내지 30질량부인 것이 더욱 바람직하다. 알키드수지는, 그 조성비가 상기 범위 내에 있으면, 다이메틸포름아마이드에 대한 내성을 손상하지 않고 사용할 수 있다.
- [0073] 본 실시형태의 박리제 조성물은, 상기 각 수지를 혼합 또는 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 박리제 조성물은, 사용상의 편리성으로부터, 통상은 유기 용제 용액으로서 조제된다. 이때 이용되는 유기 용제로서는, 각 수지성분과의 용해성이 양호하고, 또한 각 수지성분과 반응하지 않는 공지의 용매를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 아이소부탄올, n-부탄올, 메틸에틸케톤, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 이들 용매의 사용량은, 수지고형분이 10 내지 60질량%의 범위가 되는 양인 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태의 박리제 조성물

은, 본 실시형태의 작용 효과를 달성할 수 있는 범위에 있어서, 다른 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서, 예를 들어, 산화티탄 입자 등의 공지의 광택제거제를 배합함으로써, 비광택 타입의 박리제 조성물을 조제할 수도 있다.

[0074] 또한, 본 실시형태의 박리제 조성물은, 산성 촉매를 포함할 수 있다. 이 산성 촉매는, 박리제 조성물의 경화 건조 시에 있어서, 가교 반응의 촉매작용을 한다. 산성 촉매로서는, 구체적으로는 하이드록시기 함유 아크릴수지 또는 알키드수지와 아미노수지를 가교 반응시킬 때 통상 이용되는 p-톨루엔설폰산, 염산 등 종래 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0075] 다음에, 본 실시형태의 박리제에 대해서 설명한다.

[0076] 본 실시형태의 박리제는, 상기 박리제 조성물을 기재 표면에 도공해서 이루어진다.

[0077] 기재로서는, 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 및 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 등의 필름 기재; 및 상질지, 중질지, 아트지, 캐스트 코트지 및 코트지 등의 종이 기재를 들 수 있다.

[0078] 기재로서 종이 기재를 이용할 경우에는, 박리제 표면에 박리제 조성물을 균일하게 도공하기 위해서, 종이 기재의 적어도 박리제를 도공하는 면에, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 혹은 올레핀 수지를 압출코팅한 것, 또는 폴리비닐알코올, 전분, 아크릴수지, 클레이/바인더 등의 일반적으로 이용되는 채움재(배리어제)를 도공한 것이 바람직하다.

[0079] 박리제에 도공된 박리제 조성물의 고형분 질량은 0.01 내지 50g/m²인 것이 바람직하고, 0.1 내지 15g/m²인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 박리제에 도공된 박리제 조성물의 건조 후에 있어서의 막두께가 0.1 내지 15μm인 것이 바람직하다.

[0081] 박리제의 제조방법에 대해서는, 종래 공지의 방법이 당업자에 의해서 적절하게 채용될 수 있다.

[0082] 기재에 본 실시형태의 박리제 조성물을 도공하는 방법으로서, 롤 코터, 블레이드 코터, 에어나이프 코터, 게이트롤 코터, 바 코터 또는 그라비아 코터 등의 도공기를 이용하는 방법이 바람직하다.

[0083] 기재에 도공한 박리제 조성물을 건조시키는 방법으로서, 열풍건조로 등을 이용해서 열건조하는 방법 등을 이용할 수 있다. 건조 온도는, 일반적으로는, 100 내지 200℃이지만, 이것 이외의 범위의 온도를 이용해도 물론 무방하다.

[0084] 또한, 본 실시형태의 박리제 조성물은, 상기의 「합성 피혁의 제조 공정」 이외의 다른 용도에 이용해도 물론 무방하다. 예를 들어, 본 실시형태의 박리제 조성물은, 점착지 및 점착 필름 등의 박리지 및 이형지로 한 종래 공지의 점착제품에도 적용될 수 있다. 구체적으로는, 본 실시형태에 따른 박리제 조성물이 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름의 한쪽 면 또는 양쪽 면의 표면 상에 도공되어서 이루어진 점착테이프 등의 제품에 적용될 수 있다.

[0085] **[실시에]**

[0086] 본 발명의 작용 효과를, 이하의 실시예 및 비교예를 사용하여 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예만으로 제한되는 것은 아니다.

[0087] 이하의 실시예 및 비교예에서는, 우선, 수산기가, 유리전이온도 및 중량평균 분자량이 각각 다른 하이드록시기 함유 아크릴계 수지를 합성하였다. 그리고, 합성한 하이드록시기 아크릴수지를 이용해서, 하이드록시기 함유 아크릴계 수지, 아미노수지, 실리콘수지 및 알키드수지의 조성비가 다른 박리제 조성물을 조제하였다. 또한, 이 박리제 조성물을 이용해서 박리제를 제조하고, 이 박리제에 대해서, 광택도, 표면상태, 초기 박리력, 반복 사용에 의한 내구성 및 다이메틸포름아마이드 내성의 성능평가를 행하였다.

[0088] **(아크릴수지의 합성)**

[0089] **[합성예 1]**

[0090] 교반기, 냉각관을 구비한 반응 용기 중에, 아세트산 뷰틸 600질량부를 주입하고, 질소 가스를 불어넣으면서 가열 교반하면서 100℃로 보온하였다. 이어서, 별도의 용기에 아크릴산 n-뷰틸 150질량부, 메타크릴산 2-하이드록시에틸 250질량부, 메타크릴산 메틸 100질량부, 스타이렌 500질량부 및 아조비스아이스부티로나이트릴을 넣고, 균일하게 혼합함으로써, 단량체-촉매 혼합용액을 조제하였다. 이 단량체-촉매 혼합용액을, 상기 반응 용기 중에, 2시간에 걸쳐서 균일 속도로 적하하였다. 3시간 보온 후, 가열 잔분(JIS K5407)을 측정하고, 중합도

100%의 확인을 행하였다. 그리고, 아세트산 뷰틸 400질량부를 가해서 희석시켜, 수지농도 50%의 아크릴수지(A)를 얻었다. 아크릴수지의 수산기가는 105mgKOH/g(수지분 100% 환산)이고, 유리전이온도는 55℃이며, 중량평균 분자량은 35000이었다. 또한, 수산기가는 중화적정법(JIS K0070)으로 측정하였다. 유리전이온도는, 시차주사 열량계측정 시스템(주식회사 시마즈세이사쿠쇼 제품, DSC-60)을 이용해서 측정하였다. 중량평균 분자량은 GPC법(폴리스타이렌 환산)에 의해서 측정하였다. 중량평균 분자량의 측정에는 이하의 기기 및 조건을 이용하였다. 즉, 측정기기로서는, 칼럼 오븐(주식회사 히타치세이사쿠쇼 제품, L-5030), 칼럼(주식회사 히타치세이사쿠쇼 제품, GL-A130-S, GL-A150-S 및 GL-A160-S), 펌프(주식회사 히타치세이사쿠쇼 제품, L-6000) 및 RI 검출기(주식회사 히타치세이사쿠쇼 제품, L-7490)를 이용하고, 측정 조건은 칼럼 온도(칼럼 오븐 설정 온도)를 35℃, 유량(펌프 설정 유량) 1ml/min으로 하였다.

[0091] [합성예 2]

[0092] 단량체-촉매 혼합용액에 있어서의 단량체의 혼합비를, 아크릴산 n-뷰틸 250질량부, 메타크릴산 2-하이드록시에틸 160질량부, 메타크릴산 메틸 230질량부, 스타이렌 350질량부, 메타크릴산 10질량부로 한 이외에는, 상기 합성에 1과 마찬가지로 용액중합함으로써, 아크릴수지(B)를 얻었다. 아크릴수지(B)의 수산기가는 69mgKOH/g, 유리전이온도는 40℃, 중량평균 분자량은 49000이었다.

[0093] [합성예 3]

[0094] 단량체-촉매 혼합용액에 있어서의 단량체의 혼합비를, 아크릴산 n-뷰틸 200질량부, 메타크릴산 2-하이드록시에틸 20질량부, 메타크릴산 메틸 280질량부, 스타이렌 500질량부로 한 이외에는, 상기 합성에 1과 마찬가지로 용액중합함으로써, 아크릴수지(C)를 얻었다. 아크릴수지(C)의 수산기가는 9mgKOH/g, 유리전이온도는 54도, 중량평균 분자량은 31000이었다.

[0095] [합성예 4]

[0096] 단량체-촉매 혼합용액에 있어서의 단량체의 혼합비를, 아크릴산 2-에틸헥실 300질량부, 아크릴산 2-하이드록시에틸 200질량부, 메타크릴산 n-뷰틸 200질량부, 스타이렌 300질량부로 한 이외에는, 상기 합성에 1과 마찬가지로 용액중합함으로써, 아크릴수지(D)를 얻었다. 아크릴수지(D)의 수산기가는 97mgKOH/g, 유리전이온도는 -14℃, 중량평균 분자량은 30000이었다.

[0097] [합성예 5]

[0098] 단량체-촉매 혼합용액에 있어서의 단량체의 혼합비를, 아크릴산 2-하이드록시에틸 150질량부, 메타크릴산 아이소프로필 650질량부, 메타크릴산 n-뷰틸 200질량부로 한 이외에는, 상기 합성에 1과 마찬가지로 용액중합함으로써, 아크릴수지(E)를 얻었다. 아크릴수지(E)의 수산기가는 73mgKOH/g, 유리전이온도는 50℃, 중량평균 분자량은 11000이었다.

[0099] (박리제의 제작)

[0100] [실시예 1]

[0101] 합성예 1에서 얻어진 아크릴수지(A) 50질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 25질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사(Nihon Cytec Industries, Inc.) 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설포산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고형분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.

[0102] 다음에, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사(日本製紙株式會社) 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10μm로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.

[0103] [실시예 2]

[0104] 합성예 1에서 얻어진 아크릴수지(A) 30질량부, 피마자유 변성 알키드수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스라 2002-60) 30질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 15질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설포산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고형분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.

- [0105] 이어서, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0106] **[실시에 3]**
- [0107] 합성예 2에서 얻어진 아크릴수지(B) 50질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 25질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설폰산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고흡분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.
- [0108] 이어서, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0109] **[비교예 1]**
- [0110] 합성예 3에서 얻어진 아크릴수지(C) 50질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 25질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설폰산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고흡분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.
- [0111] 다음에, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0112] **[비교예 2]**
- [0113] 합성예 4에서 얻어진 아크릴수지(D) 50질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 25질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설폰산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고흡분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.
- [0114] 다음에, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0115] **[비교예 3]**
- [0116] 합성예 5에서 얻어진 아크릴수지(E) 50질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 뷰틸화 벤조구아나민 수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스아진 3070-70) 25질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 20질량부 및 50질량% p-톨루엔설폰산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고흡분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.
- [0117] 다음에, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0118] **[비교예 4]**
- [0119] 피마자유 변성 알키드수지(히타치카세이폴리마 주식회사 제품, 테스락 2002-60) 60질량부, 하이드록시기 함유 메틸페닐실리콘(신에츠카가쿠교주식회사 제품, KNS902) 5질량부, 메틸화 멜라민수지(일본 사이테크인더스트리즈주식회사 제품, 사이멜 350) 35질량부 및 50질량% p-톨루엔설폰산 메탄올 용액 5질량부를 첨가하고, 이것을 고흡분이 40질량%로 되도록 톨루엔으로 희석하여, 박리제 조성물을 얻었다.

- [0120] 다음에, 이 박리제 조성물을 코트지(닛뽀세이시주식회사 제품, 캐스트 코트지; 평량 150g/m²)에 막두께가 10 μ m로 되도록 바 코터를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서 170℃에서 1분간 경화시켜, 박리제를 제작하였다.
- [0121] **(박리제의 성능평가)**
- [0122] 박리제의 성능평가는 하기 방법에 따라서 행하였다.
- [0123] <광택도>
- [0124] 광택계(주식회사 무라카미 색채기술연구소 제품, GM-3D형)를 이용해서, 박리제 평면에 대해서 각도 60°에서의 광택도를 측정하였다.
- [0125] <표면상태>
- [0126] 박리제에 있어서, 박리제 조성물이 도공되어 있는 박리층 표면의, 도막의 움푹 패임(ハジキ; 도장품 표면에 직경 1mm 이상의 움푹 들어간 부분이 생기는 현상)의 유무 및 얼룩의 유무를 육안으로 평가하였다. 도막의 움푹 패임 및 얼룩의 존재를 확인할 수 없는 것을 「양호」, 도막의 움푹 패임 및 얼룩의 존재를 확인할 수 있는 것을 「불량」으로 하였다.
- [0127] <초기 박리력>
- [0128] 박리제의 표면에, 1액형 폴리우레탄 용액(다이닛폰잉키카가쿠교주식회사 제품, 크리스본(등록상표) 5516S)을 건조 후의 막두께가 20 μ m로 되도록 도포기를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서, 130℃에서 2분간 건조 후, 폴리에스터 점착테이프(닛토덴코주식회사 제품, No. 31B)를 폴리우레탄 피막면에 붙이고, 우레탄 피막을 보강하였다. 이것을, 30cm×3cm 크기로 절단하고, 박리제의 박리력을 JIS Z0237에 준거해서 3cm의 폭으로 측정하였다. 폴리우레탄 층의 박리 각도를 180°로 해서 박리력을 측정하고, mN/3cm를 단위로 하였다.
- [0129] <반복 사용에 있어서의 내구성>
- [0130] 박리제의 표면에, 1액형 폴리우레탄 용액(다이닛폰잉키카가쿠교주식회사 제품, 크리스본(등록상표) 5516S)을 막두께가 20 μ m로 되도록 도포기를 이용해서 도공하고, 열풍건조기 중에 있어서, 130℃에서 2분간 건조시켰다. 또한, 이 1액형 폴리우레탄 막의 표면에, 열경화성 접착용 2액형 폴리우레탄 용액(다이닛폰잉키카가쿠교주식회사 제품, 크리스본(등록상표) 4010) 100질량부에, 아이소사이아아네이트계 경화제(다이닛폰잉키카가쿠교주식회사 제품, 바노크(등록상표) DN-950) 10질량부를 혼합한 것을, 막두께가 30 μ m로 되도록 도포기를 이용해서 도공하고, 기재 천을 습식 적층하였다. 이것을 130℃에서 5분간 가열 건조한 후, 40℃로 24시간 방치하였다. 그 후에 50%RH 분위기 하에 23℃에서 30분간 방치 후, 기재 천 측을 박리 각도 약 90°에서 손으로 박리를 실시하였다. 상기의 일련의 조작을, 박리제의 박리층이 벗겨져서, 박리할 수 없게 될 때까지 반복하였다. 이 일련의 조작의 횟수를 반복 사용가능한 횟수로 하였다.
- [0131] <다이메틸포름아마이드 내성>
- [0132] 박리제의 표면에, 2cm×2cm의 거즈를 4매 포개어 놓고, 다이메틸포름아마이드를 약 0.3g 적하하고, 샤알레로 뚜껑을 덮어, 10분간, 20분간 또는 30분간 정치시켰다. 정치 후, 샤알레 및 거즈를 제거하고, 박리제의 표면에 남은 다이메틸포름아마이드를 거즈로 닦아냈다. 이 박리제의 표면에, 셀로판 점착테이프를 압착시키고, 즉시 벗긴 후의 박리제의 박리층 표면의 상태를 평가하였다. 평가는 육안으로 행하여, 셀로판 점착테이프의 압착 전과 셀로판 점착테이프로부터의 박리 후에, 박리층 표면의 상태에 변화가 없는 것을 「양호」, 셀로판 점착테이프로부터의 박리 후에 박리제의 일부(박리층의 전체 면적에 대해서 0 초과 90% 미만의 면)가 박리층 아래의 기저부와 함께 셀로판 점착테이프면으로 이행한 것을 「다소 불량」, 셀로판 점착테이프의 박리 후에 박리층의 전체 면적에 대해서 90% 이상의 면의 박리제가 기저부와 함께 셀로판 점착테이프면으로 이행한 것을 「불량」이라 하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제작한 박리제의 평가 결과를, 표 1에 나타낸다.

표 1

	광택도 (%)	표면상태	박리력 (mN/3cm)	반복 사용횟수	다이메틸포름아마이드내성		
					10분 후	20분 후	30분 후
실시예 1	99	○	150	10회 이상	○	○	○
실시예 2	99	○	120	8회	○	○	△
실시예 3	98	○	150	10회 이상	○	○	○
비교예 1	99	○	800	0회	×	×	×
비교예 2	98	○	120	4회	△	×	×
비교예 3	98	○	120	5회	○	△	×
비교예 4	97	○	130	5회	×	×	×

(표면상태 및 다이메틸포름아마이드 내성에 있어서 「양호」를 ○ 「약간 불량」을 △, 「불량」을 ×로 나타냄.)

[0133]

[0134]

표 1로부터, 본 발명의 박리제 조성물을 이용한 박리제는, 다이메틸포름아마이드 내성이 우수하여, 반복 사용에 있어서의 내구성이 우수한 것으로 나타났다.