(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083264
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/00 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
D06N 3/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/0061 (2013.01)
C08G 18/76 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0173622
(22) 출원일자 2019년12월24일
심사청구일자 2019년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-247353 2018년12월28일 일본(JP)

(71) 출원인
닛카 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 후쿠이켄 후쿠이시 분쿄 4쵸메 23반 1고
(72) 발명자
사사키, 가오루
일본국 910-8670 후쿠이켄 후쿠이시 분쿄 4쵸메 23반 1고 닛카 가가쿠 가부시키가이샤 내
스기타니, 츠요시
일본국 910-8670 후쿠이켄 후쿠이시 분쿄 4쵸메 23반 1고 닛카 가가쿠 가부시키가이샤 내
니시노, 마사카즈
일본국 910-8670 후쿠이켄 후쿠이시 분쿄 4쵸메 23반 1고 닛카 가가쿠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **발포체 형성용 조성물, 발포체, 발포체의 제조 방법 및 피혁용재**

(57) 요 약

(A) 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (B) 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (C) 가교제, (D) 기포제, (E) 증점제 및 (F) 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물.

(52) CPC특허분류
C08J 9/04 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
D06N 3/14 (2013.01)
C08J 2375/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (B) 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (C) 가교제, (D) 기포제, (E) 증점제 및 (F) 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (B) 성분이 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위를 갖고, 해당 구조 단위에 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (B) 성분이 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위를 가지며, 또한 해당 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위의 총량의 5 내지 60몰%가 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위인 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (D) 성분이 하기 화합물 (D1)과 하기 화합물 (D2)를 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물;

[화합물 (D1)]

하기 일반식 (1):

R^1COOX ···(1)

(식 중, R^1은 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

로 표시되는 화합물;

[화합물 (D2)]

하기 일반식 (2):



(식 중, 2개의 A는 각각 독립적으로 식: R^2O-, $R^2N(H)$-, $(R^2)_2N$- 및 XO-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, 또한 해당 2개의 A 중 적어도 한쪽이 식: R^2O-, $R^2N(H)$- 및 $(R^2)_2N$-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이라는 조건을 충족하고, R^2는 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

로 표시되는 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (D) 성분이 하기 화합물 (D3)을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 발포체 형성용 조성물;

[화합물 (D3)]

하기 일반식 (3):

R^3-OSO_3X · · ·(3)

(R^3은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

으로 표시되는 화합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 발포체 형성용 조성물을 발포시킨 발포 조성물을 얻는 공정과, 해당 발포 조성물을 기재에 도포하고, 건조 경화시켜 기재 상에 상기 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층이 형성된 발포체를 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 발포체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 발포 조성물을 얻는 공정에 있어서, 상기 발포체 형성용 조성물을 1.5 내지 5배의 발포 배율로 발포시키는 것을 특징으로 하는 발포체의 제조 방법.

청구항 8

기재와,

해당 기재 상에 적층된, 제1항 또는 제2항에 기재된 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층

을 구비하는 것을 특징으로 하는 발포체.

청구항 9

제8항에 기재된 발포체를 구비하는 것을 특징으로 하는 피혁용재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 발포체 형성용 조성물, 발포체, 발포체의 제조 방법 및 피혁용재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터 천연 피혁의 대체품으로서, 폴리우레탄 수지와 부직포를 포함하는 섬유 기재를 구비하는 인공 피혁, 및 폴리우레탄 수지와 직물 또는 편물을 포함하는 섬유 기재를 구비하는 합성 피혁이 제조되어 왔다. 이러한 인공 피혁이나 합성 피혁과 같은 가죽 유사물은, 예를 들어 함침 또는 도포에 의해 섬유 기재에 폴리우레탄 수지의 유기 용제 용액을 부여시킨 것을, 폴리우레탄 수지에 대하여 빈용매로, 또한 상기 유기 용제와 상용성이 있는 응고액(통상은 물) 중에 통과시켜 응고시키고, 이어서 수세, 건조시키는 습식 응고법이라 불리는 방법으로 제조되고 있었다.

[0003] 그러나, 이러한 습식 응고법에 있어서 많이 사용되고 있는 유기 용제는, 인화성이 강하여 화재의 위험성이 있을 뿐 아니라, 작업 환경의 악화나 대기, 수질 등의 환경 오염의 문제도 염려되고 있었다. 이러한 문제점을 해소하기 위해서, 발생하는 유기 용제를 회수하는 공정을 도입한 제조 방법도 실시되고 있지만, 고액의 폐기 비용이나 노동력이 들어간다는 과제가 남아 있었다. 그 때문에, 근년에는, 섬유 기재에 고착하는 폴리우레탄 수지를 유기 용제 타입으로부터 수성 폴리우레탄 수지로 이행시키기 위해 검토가 이루어져 왔다. 그리고, 인공 피혁,

합성 피혁 등의 가죽 유사물을 형성하기 위한 재료(피혁용재)에, 기재 상에 수성 폴리우레탄 수지의 발포 경화물을 포함하는 발포층이 적층되어 이루어지는 발포체를 이용하는 것이 제안되어 있으며, 그러한 발포체를 제조하기 위한 다양한 방법이 제안되어 왔다.

[0004] 예를 들어, 일본 특허 공개 제2005-273083호 공보(특허문헌 1)에는, 섬유 기재에, 카르복실기, 수산기, 아미노기, 이미노기 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기를 분자 골격 중에 갖는 고형분 농도가 55 % 이상인 수계 폴리우레탄 수지를 함유하는 발포체 형성용 조성물을 발포시킨 발포 코팅층을 형성한 발포 기재(A층)와, 수계 폴리우레탄 수지를 사용하여 형성되는 표피층(C층)을, 수계 폴리우레탄 수지 및 폴리이소시아네이트계 가교제를 함유하는 접착제(B층)를 사용하여 드라이 라미네이트법에 의해 접착함으로써 발포체를 얻는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 종래의 발포체의 제조 방법에 있어서는, 사용하는 발포체 형성용 조성물의 발포 배율을 충분히 높은 것으로 할 수 없어, 이러한 발포체 형성용 조성물을 사용하여 얻어지는 발포체를 피혁용재로서 이용하여 가죽 유사물(인공 피혁, 합성 피혁 등)을 제조한 경우에는, 충분한 감촉을 갖는 것으로 할 수 없었다.

[0005] 또한, 일본 특허 공개 제2006-070232호 공보(특허문헌 2)에는, 폴리에테르계 또는 폴리카르보네이트계의 수성 우레탄의 단독 또는 그의 혼합 내지 공중합물을 포함하는 수성 우레탄 주제의 분자쇄의 일부에 카르복실기를 도입하며, 또한 고담점 계면 활성제와 함께 강제적으로 수분산시킨 감열 겔화 타입의 수성 우레탄 분산액을 교반하면서, 적어도 기포제, 정포제, 옥사졸린계 가교제, 추가로 증점제를 첨가하여 얻어지는 발포체 형성용 조성물을 기계 발포한 후에 기재에 도포하고, 건조·열처리를 1회 이상 행하는 것을 특징으로 하는 발포체의 제조 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 특허문헌 2에 기재된 바와 같은 종래의 발포체의 제조 방법에 있어서는, 얻어지는 발포체의 재료 파괴 강도를 충분한 것으로 할 수 없으며, 또한 표피층(기재)과 발포층의 접착성도 충분한 것으로 할 수 없었다.

[0006] 또한, 국제 공개 제2012/008336호(특허문헌 3)에는, (A) 수계 에멀션성 폴리우레탄 수지와, (B) 암모늄염과, (C) 비이온성 증점제를 포함하고, (B) 성분의 배합량이, (A) 성분의 고형분 100질량부에 대하여 0.25 내지 10질량부인 수계 분산액 (I)를 포함하는 발포체 형성용 조성물을 조제하는 공정 (1)과, 수계 분산액 (I)을 기재의 적어도 한쪽 면에 도포하여 도막을 형성하는 공정 (2)와, 당해 도막을 감열 겔화 처리하여 겔화막을 형성하는 공정 (3)과, 당해 겔화막을 건조 고화시켜 피막을 형성하는 공정 (4)를 가지며, 또한 공정 (1)에 있어서, 얻어진 수계 분산액 (I)을 발포 배율 1.1 내지 2.5배로 발포하는 발포체의 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 특허문헌 3에 기재된 바와 같은 종래의 발포체의 제조 방법에 있어서는, 상기 수계 분산액 (I)를 포함하는 발포체 형성용 조성물을 발포시켜 도막을 형성한 후에 경화시킨 경우에, 도막의 수축이 크고, 발포층의 두께가 충분한 것으로 되지 않아, 얻어지는 발포체를 피혁용재로서 이용하여 가죽 유사물(인공 피혁, 합성 피혁 등)을 제조한 경우에, 충분한 감촉을 갖는 것으로 할 수 없었다.

[0007] 또한, 국제 공개 제2014/162986호(특허문헌 4)에는, 지방족 이소시아네이트와 멜라민 유도체 중 어느 한쪽, 우레탄 에멀션, 및 음이온계 거품 발생 안정제를 포함하는 원료인 발포체 형성용 조성물을 메커니컬 프로스법에 의해 발포시켜, 상기 원료의 프로스를 형성하고, 상기 프로스를 가열하여 건조시키는 폴리우레탄 발포체의 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 특허문헌 4에 기재된 바와 같은 종래의 발포체의 제조 방법에 있어서는, 사용하는 상기 발포체 형성용 조성물의 기포성이 충분한 것은 아니며, 예를 들어 발포 배율이 3배 이상이 되도록 발포시키고자 한 경우에는 상당한 장시간을 요하였다(예를 들어, 발포 배율이 3배가 될 때까지의 시간이어도 20분 이상이 되는 장시간을 요하고, 또한 발포 배율이 4배가 될 때까지의 시간은 20분을 초과하는 장시간을 요함). 또한, 특허문헌 4에 기재된 바와 같은 종래의 발포체의 제조 방법에 있어서, 상기 원료의 기포성을 높이기 위해 가령 발포제의 배합량을 증가시킨 경우에는, 발포체의 강도가 저하되어 버린다는 문제가 있었다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은, 상기 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 수성 폴리우레탄 수지를 포함하는 발포체 형성용 조성물이면서, 기포성이 충분히 높고, 효율적으로 발포시키는 것이 가능함과 함께, 그 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층의 두께를 충분한 것으로 하는 것도 가능하고, 게다가 그 조성물을 사용하여 피혁용재를 제조한 경우에, 얻어지는 피혁용재에 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여하는 것이 가능한 발포체 형성용 조성물; 그 발포체 형성용 조성물을 사용한 발포체의 제조 방법; 그 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층을 구비하는 발포체; 그리고, 그 발포체를 구비하는 피혁용재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, (A) 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (B) 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (C) 가교제, (D) 기포제, (E) 증점제 및 (F) 물을 함유함으로써, 얻어지는 발포체 형성용 조성물이 수성 폴리우레탄 수지를 포함하는 조성물이면서, 기포성이 충분히 높아져 효율적으로 발포 가능한 것이 됨과 함께, 그 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층의 두께를 충분한 것으로 하는 것도 가능해지고, 또한 그 조성물을 사용하여 피혁용재를 제조한 경우에, 얻어지는 피혁용재에 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여하는 것이 가능해지는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명의 발포체 형성용 조성물, 발포체, 발포체의 제조 방법 및 피혁용재는, 각각 다음과 같다.

[0011] [1] (A) 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (B) 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (C) 가교제, (D) 기포제, (E) 증점제 및 (F) 물을 함유하는 발포체 형성용 조성물.

[0012] [2] 상기 (B) 성분(상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)이 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위를 갖고, 해당 구조 단위에 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위가 포함되어 있는, 상기 [1]에 기재된 발포체 형성용 조성물.

[0013] [3] 상기 (B) 성분(상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)이 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위를 가지며, 또한 해당 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위의 총량의 5 내지 60몰%가 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 발포체 형성용 조성물.

[0014] [4] 상기 (D) 성분(상기 기포제)이 하기 화합물 (D1)과 하기 화합물 (D2)를 포함하는 것인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 발포체 형성용 조성물.

[0015] [화합물 (D1)]

[0016] 하기 일반식 (1):

[0017] R^1COOX ···(1)

[0018] (식 중, R^1은 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0019] 로 표시되는 화합물.

[0020] [화합물 (D2)]

[0021] 하기 일반식 (2):

$$\begin{array}{l} AC(O)-CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad \cdots (2) \\ AC(O)-CH-SO_3X \end{array}$$

[0022]

[0023] (식 중, 2개의 A는 각각 독립적으로 식: R^2O-, $R^2N(H)$-, $(R^2)_2N$- 및 XO-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, 또한 해당 2개의 A 중 적어도 한쪽이 식: R^2O-, $R^2N(H)$- 및 $(R^2)_2N$-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이라는 조건을 충족하고, R^2는 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0024] 로 표시되는 화합물.

[0025] [5] 상기 (D) 성분이 하기 화합물 (D3)을 더 함유하는, 상기 [4]에 기재된 발포체 형성용 조성물.

[0026] [화합물 (D3)]

[0027] 하기 일반식 (3):

[0028] R^3-OSO_3X · · · (3)

[0029] (R^3은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0030] 으로 표시되는 화합물.

[0031] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 발포체 형성용 조성물을 발포시킨 발포 조성물을 얻는 공정과, 해당 발포 조성물을 기재에 도포하고, 건조 경화시켜 기재 상에 상기 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층이 형성된 발포체를 얻는 공정을 포함하는, 발포체의 제조 방법.

[0032] [7] 상기 발포 조성물을 얻는 공정에 있어서, 상기 발포체 형성용 조성물을 1.5 내지 5배의 발포 배율로 발포시키는, 상기 [6]에 기재된 발포체의 제조 방법.

[0033] [8] 기재와,

[0034] 해당 기재 상에 적층된, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층

[0035] 을 구비하는 발포체.

[0036] [9] 상기 [8]에 기재된 발포체를 구비하는 피혁용재.

[0037] 본 발명에 따르면, 수성 폴리우레탄 수지를 포함하는 발포체 형성용 조성물이면서, 기포성이 충분히 높고, 효율적으로 발포시키는 것이 가능함과 함께, 그 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층의 두께를 충분한 것으로 하는 것도 가능하고, 게다가 그 조성물을 사용하여 피혁용재를 제조한 경우에, 얻어지는 피혁용재에 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여하는 것이 가능한 발포체 형성용 조성물; 그 발포체 형성용 조성물을 사용한 발포체의 제조 방법; 그 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층을 구비하는 발포체; 그리고, 그 발포체를 구비하는 피혁용재를 제공하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명을 그의 적합한 실시 형태에 입각하여 상세하게 설명한다.

[0039] [발포체 형성용 조성물]

[0040] 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, (A) 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (B) 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, (C) 가교제, (D) 기포제, (E) 증점제 및 (F) 물을 함유하는 것이다. 이하, 우선 각 성분을 나누어 설명한다.

[0041] <(A) 성분: 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지>

[0042] 본 발명에 있어서 (A) 성분으로서 함유되는 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지이다(이하, 경우에 따라서, 이러한 (A) 성분을 간단히 「제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지」라 칭함). 여기서, 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)에 대하여 「수성」이란, 그 폴리우레탄 수지의 수 중 농도가 40질량%인 유화 분산액(용매: 물) 을 조제한 후에 해당 유화 분산액을 20℃에서 12시간 정치해도 분리나 침강이 관찰되지 않는 상태로 하는 것이 가능한 것을 의미한다.

[0043] 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)는, 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 것이다. 이와 같이, 본 발명에 따른 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)는, 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖기 때

문에, 유화제(수지를 유화시키기 위한 계면 활성제)를 사용하지 않고, 수 중에 유화 분산하는 것이 가능한 자기 유화성을 갖는 것이 된다. 이와 같이, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)는, 유화제(수지를 유화시키기 위한 계면 활성제)를 사용하지 않고 수 중에 유화 분산하는 것이 가능한 타입의 수성 폴리우레탄 수지, 즉, 자기 유화가 가능한 타입(자기 유화성을 갖는 타입)의 수성 폴리우레탄 수지이다.

[0044] 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)는, 술포기 및/또는 술포네이트기를 포함하는 친수성 관능기를 갖고, 계면 활성제를 사용하지 않고 유화 분산할 수 있는 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지이면 되고, 술포기 및/또는 술포네이트기 이외에도, 카르복시기, 카르복실레이트기, 제4급 암모늄기 등의 다른 친수성 관능기를 갖고 있어도 된다. 또한, 본 발명에 있어서 「술포기」란 식: $-SO_3H$로 표시되는 기를 말하고, 「술포네이트기」란 식: $-SO_3^-$로 표시되는 기를 말하고, 「카르복시기」란 식: -COOH로 표시되는 기를 말하고, 「카르복실레이트기」란 식: $-COO^-$로 표시되는 기를 말한다.

[0045] 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)에 있어서는, 술포기 및/또는 술포네이트기 이외에도, 카르복시기, 카르복실레이트기, 제4급 암모늄기 등의 다른 친수성 관능기를 갖고 있는 경우, 다른 친수성 관능기를 포함하는 모든 친수성 관능기 중에 있어서의 술포기 및/또는 술포네이트기의 함유 비율은 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 술포기 및 술포네이트기의 함유 비율이 상기 하한 미만이면, 폴리우레탄 수지의 수분산액을 제조한 경우에 수지의 비율을 고농도화(고고형분화)하는 것이 곤란해지고, 얻어지는 발포체 형성용 조성물에 원하는 성능을 발휘시키는 것이 곤란해지는 경향이 있다.

[0046] 이와 같이, 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)는, 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 가지며, 또한 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유 비율이 해당 수지 중에 포함되는 모든 친수성 관능기(술포기, 술포네이트기 및 그 이외의 모든 친수성의 관능기)의 합계량에 대하여 70 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 80 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0047] 또한, 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)로서는, 높은 발포 배율로 발포시키는 것을 가능하게 하면서, 보다 높은 박리 강도를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 상기 친수성 관능기로서, 실질적으로, 수지 골격 중에 술포기 및 술포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기만 갖는 수성 폴리우레탄 수지(예를 들면, 모든 친수성 관능기의 총량에 대하여 98몰% 이상의 비율로 술포기 및 술포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 친수성 관능기를 포함하는 것 등)가 바람직하고, 그 중에서도 상기 친수성 관능기로서, 수지 골격 중에 술포기 및 술포네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기만 갖는 수성 폴리우레탄 수지가 보다 바람직하다.

[0048] 또한, 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)로서는, 보다 높은 발포 배율로 발포시키는 것을 가능하게 하면서, 보다 높은 박리 강도를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기의 함유량이, 폴리우레탄 수지 100g당 0.1 내지 15밀리당량인 것이 바람직하다. 또한, 동일한 관점에서, (A) 성분이, 친수성 관능기(음이온성기)로서, 술포기 및/또는 술포네이트기와 함께, 카르복시기, 카르복실레이트기를 함유하는 경우에는, 이들 친수성 관능기의 함유량이, 폴리우레탄 수지 100g당 0.1 내지 15밀리당량인 것이 바람직하다. 또한, 폴리우레탄 수지 100g당 친수성 관능기의 함유량은, 예를 들어 친수성 관능기로서, 술포기 및/또는 술포네이트기와 함께, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 함유하는 경우, 폴리우레탄 수지 100g당의 SO_3양과 COO양의 합계를 계산함으로써 구할 수 있다(또한, 친수성 관능기로서 술포기 및/또는 술포네이트기만을 함유하는 경우에는, 폴리우레탄 수지 100g당 SO_3양의 합계를 계산함으로써 구할 수 있음).

[0049] 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 (a) 유기 폴리이소시아네이트, (b) 폴리올, (c) 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 술포기 및/또는 술포네이트기 함유 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을, 수 중에 자기 유화시킨 후, (d) 쇄신장제를 사용하여, 쇄신장 반응시킴으로써 얻어지는, 술포기 및/또는 술포네이트기를 갖는 수성 폴리우레탄 수지인 것이 바람직하다. 이러한 (a) 내지 (d) 성분을 나누어 설명한다.

[0050] (a) 유기 폴리이소시아네이트

[0051] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)로서는, 특별

히 제한되지 않고, 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트, 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지환식 폴리이소시아네이트 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다.

[0052] 이러한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지환식 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들어 이소포론디이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 시클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 지환식 디이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트로서는, 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 (a) 성분으로서 사용되는 유기 폴리이소시아네이트는, 전술한 바와 같은, 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트, 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지환식 폴리이소시아네이트 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트 화합물 이외에도, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 알킬 치환체, 알콕시 치환체, 니트로 치환체나, 이들 폴리이소시아네이트 화합물과 다가 알코올의 프리폴리머형 변성체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 카르보디이미드 변성체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아 변성체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 뷰렛 변성체, 이들 폴리이소시아네이트 화합물의 이량체화 또는 삼량체화 반응 생성물 등을 적절히 이용할 수도 있다. 이러한 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0053] 또한, 이러한 유기 폴리이소시아네이트 중에서도, 형성되는 피막의 내황변성, 열안정성 및 광안정성의 관점에서, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물이 바람직하고, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 시클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트 및 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산이 보다 바람직하다.

[0054] (b) 폴리올

[0055] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 폴리올(상기 (b) 성분)로서는, 2개 이상의 히드록실기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고, 폴리우레탄 수지의 원료로서 이용하는 것이 가능한 공지된 폴리올을 적절히 사용할 수 있다. 이러한 폴리올(상기 (b) 성분)로서는, 예를 들어 폴리에스테르폴리올, 폴리카르보네이트폴리올, 폴리에테르폴리올, 에테르 결합과 에스테르 결합을 갖는 폴리에테르에스테르폴리올 등을 적절히 사용할 수 있다.

[0056] 상기 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들어 폴리에틸렌아디페이트디올, 폴리부틸렌아디페이트디올, 폴리에틸렌부틸렌아디페이트디올, 폴리헥사메틸렌이소프탈레이트아디페이트디올, 폴리에틸렌숙시네이트디올, 폴리부틸렌숙시네이트디올, 폴리에틸렌세바케이트디올, 폴리부틸렌세바케이트디올, 폴리-ε-카프로락톤디올, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌) 아디페이트디올, 1,6-헥산디올과 다이머산의 중축합물, 1,6-헥산디올과 아디프산과 다이머산의 공중축합물, 노난디올과 다이머산의 중축합물, 에틸렌글리콜과 아디프산과 다이머산의 공중축합물 등을 들 수 있다.

[0057] 상기 폴리카르보네이트폴리올로서는, 예를 들어 디올과 탄산디에스테르를 원료로 하고, 에스테르 교환 촉매를 사용하여 제조되는 폴리카르보네이트디올을 들 수 있다. 상기 디올로서는 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 디올을 들 수 있고, 직쇄 또는 분지쇄의 쇄상기, 환상기, 어느 구조의 디올이어도 된다. 또한, 상기 헤테로 원자로서는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄산디에스테르로서는, 예를 들어 알킬카르보네이트, 아릴카르보네이트 및 알킬렌 카르보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 폴리카르보네이트디올로서는, 시판품을 적절히 이용해도 되고, 예를 들어 미쯔비시 가가꾸 가부시키가이샤제의 BENEBiOL NL 시리즈, 아사히 가세이 가부시키가이샤제의 듀라놀 시리즈, 가부시키가이샤 쿠라레제의 쿠라레 폴리올 시리즈 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 폴리에테르폴리올로서는, 예를 들어 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 트리메틸렌옥시드 및 테트라메틸렌옥시드 등의 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 단독 부가 중합물 또는 공부가 중합물인 디올; 글리세린, 트리메틸올프로판 등의 다가 알코올에 상기 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드를 랜덤 또는 블록 부가시킨 폴리올을 들 수 있다.

[0059] 이러한 폴리올(상기 (b) 성분)은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 이러한 폴리올의 중량 평균 분자량으로서는, 500 내지 5,000인 것이 바람직하고, 1,000 내지 3,000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 폴리우레탄 수지에 의해 기재에 충분한 내구성을 부여할 수 있다는 관점에서, 상기 폴리올로서는, 폴리카르보네이트폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] (c) 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물

[0061] 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물(상기 (c) 성분)로서는, 예를 들어 3,4-디아미노부탄술폰산, 3,6-디아미노-2-톨루엔술폰산, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민프로필술폰산, 에틸렌디아민부틸술폰산, 1,2-또는 1,3-프로필렌디아민-β-에틸술폰산, 2-(3-아미노프로필아미노)-에탄술폰산, 2,4-디아미노벤젠술폰산 등의 디아미노술폰산; 및 그들의 염(예를 들어 알칼리 금속의 염 등)을 들 수 있다.

[0062] 또한, 상기 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 2-부텐-1,4-디올에의 중아황산나트륨의 부가물 등의 디히드록시술폰산; 술포기 및 술포네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 디올과 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산 등을 반응시켜 얻어지는 펜던트형의 친수성 관능기를 갖는 폴리에스테르폴리올; 등도 들 수 있다. 이들 (c) 성분은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0063] 또한, 얻어지는 수성 폴리우레탄 수지에 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 도입시키는 경우에는, 상기 (c) 성분과 함께, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 2,2-디메틸올락트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 등의 디히드록시카르복실산 등을 들 수 있다.

[0064] (d) 쇄신장제

[0065] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 쇄신장제((d) 성분)로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물을 들 수 있다.

[0066] 이러한 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물로서는, 예를 들어 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디아미노시클로헥실메탄, 피페라진, 히드라진, 2-메틸피페라진, 이소포론디아민, 노르보르난디아민, 디아미노디페닐메탄, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민 등의 디아민; 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 이미노비스프로필아민, 트리스(2-아미노에틸)아민 등의 폴리아민; 디제1급 아민 및 모노카르복실산으로부터 유도되는 아미드아민; 디제1급 아민의 모노케티민 등의 수용성 아민 유도체; 옥살산디히드라지드, 말론산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 글루타르산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 세바스산디히드라지드, 말레산디히드라지드, 푸마르산디히드라지드, 이타콘산디히드라지드, 1,1'-에틸렌히드라진, 1,1'-트리메틸렌히드라진, 1,1'-(1,4-부틸렌)디히드라진 등의 히드라진 유도체를 들 수 있다. 이러한 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0067] <제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제 방법에 대하여>

[0068] 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분: 이하, 경우에 따라서 「술포기 및/또는 술포네이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지」라 칭함)는, 상기 (a) 성분, 상기 (b) 성분, 상기 (c) 성분을 반응시켜, 술포기 및/또는 술포네이트기 함유 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 조제하고, 수 중에 자기 유화시킨 후, (d) 쇄신장제를 사용하여, 쇄신장 반응시킴으로써 얻어지는 것을 적합하게 이용할 수 있다.

[0069] 이와 같이, 술포기 및/또는 술포네이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 술포네이트기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 중화물(이하, 경우에 따라서 「SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물」이라고 함)의 자기 유화에 의한 물에의 유화 분산 및 쇄신장 반응에 의해 얻을 수 있고, 이러한 조제 방법에 의하면, 이러한 폴리우레탄 수지는, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(후술하는 수분산액 (I)로서 적합하게 이용하는 것이 가능)으로서 얻을 수 있다. 또한, 이러한 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 상기 유화 분산액으로부터 수지 성분만을 취출하여 이용해도 되지만, 조성물의 조제가 보다 용이해지는 점에서, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액의 상태에서 조성물의 조제에 이용하는 것이 바람직하다.

[0070] SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물은, 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는

화합물(상기 (c) 성분)에서 유래하는 술포기가 중화된 술포네이트기($-SO_3^-$)를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물이며, 상기 (a) 유기 폴리이소시아네이트, 상기 (b) 폴리올 및 (c) 술포기 및/또는 술포네이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 것이다. 이러한 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻기 위한 구체적인 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 종래 공지된 1단식의 소위 원샷법, 다단식의 이소시아네이트 중부가 반응법 등에 의해 제조할 수 있다. 이 때의 반응 온도는 40 내지 150 ℃인 것이 바람직하다.

[0071] 또한, 이러한 반응 시에는, 필요에 따라서 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량쇄 연장제를 사용할 수 있다. 상기 저분자량쇄 연장제로서는, 분자량이 400 이하인 것이 바람직하고, 특히 300 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 저분자량쇄 연장제로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 저분자량 다가 알코올; 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디아미노시클로헥실메탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 등의 저분자량 폴리아민을 들 수 있다. 또한, 상기 저분자량쇄 연장제로서는 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0072] 또한, 상기 반응 시에는, 필요에 따라서, 디부틸주석디라우레이트, 스태너스 옥토에이트, 디부틸주석-2-에틸헥사노에이트, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, N-메틸모르폴린 등의 반응 촉매를 첨가할 수 있다. 또한, 반응 시 또는 반응 종료 후에, 이소시아네이트기와 반응하지 않는 유기 용제를 첨가할 수 있다. 상기 유기 용제로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 아세트산에틸, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 (c) 술포기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물에서 유래하는 술포기의 중화는, 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 조제와 동시여도 되고, 조제 전이어도 조제 후여도 된다. 이러한 중화는 적절히 공지된 방법을 사용하여 행할 수 있고, 이러한 중화에 사용하는 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민, N-메틸-디에탄올아민, N,N-디메틸모노에탄올아민, N,N-디에틸모노에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 아민류; 수산화칼륨; 수산화나트륨; 암모니아 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민 등의 제3급 아민류가 특히 바람직하다.

[0074] 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 물에의 유화 분산 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 호모믹서, 균질기, 디스퍼 등의 유화 기기를 사용한 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 물에 유화 분산시킬 때에는, 해당 프리폴리머 중화물을, 특히 유화제를 사용하지 않고 실온 내지 40℃의 온도 범위에서 자기 유화에 의해 물에 유화 분산시켜, 이소시아네이트기와 물의 반응을 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 이렇게 유화 분산시킬 때에는, 필요에 따라서, 인산, 인산2수소나트륨, 인산수소2나트륨, 파라톨루엔술폰산, 아디프산, 염화벤조일 등의 반응 억제제를 첨가할 수 있다.

[0075] 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 쇄신장 반응은, 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물에, 상기 (d) 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물을 첨가하거나, 또는 상기 (d) 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물에, 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 첨가함으로써 행할 수 있다. 이러한 쇄신장 반응은, 반응 온도 20 내지 40 ℃에서 행하는 것이 바람직하고, 통상은 30 내지 120분간으로 완결한다.

[0076] 이러한 술포기 및/또는 술포네이트기를 갖는 수성 폴리우레탄 수지를 조제하기 위한 방법에 있어서는, 상기 유화 분산 및 상기 쇄신장 반응은 동시여도 되고, 상기 SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 유화 분산시킨 후에 쇄신장 반응시켜도 쇄신장 반응시킨 후에 유화 분산시켜도 된다. 또한, SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 제조할 때에 전술한 유기 용제를 사용한 경우에는, 예를 들어 쇄신장 반응 또는 유화 분산 후에, 감압 증류 등에 의해 유기 용제를 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 조제 방법에 의해 폴리우레탄 수지는, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액으로서 얻을 수 있지만, 이러한 유화 분산액에 있어서는, 유화제를 더 함유시켜도 된다. 이러한 유화제로서는, 폴리우레탄 수지를 유화할 때에 이용 가능한 공지된 유화제를 적절히 이용할 수 있으며, 그 중에서도 비이온 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 비이온 계면 활성제로서는, 폴리옥시에틸렌디스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌프로필렌디스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌트리스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌프로필렌트리스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 플루로닉형 비이온 계면 활성제를 특히 적합하게 사용할 수

있다.

[0077] <(B) 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지>

[0078] 본 발명에 있어서 (B) 성분으로서 함유되는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지이다(이하, 경우에 따라서, 이러한 (B) 성분을 간단히 「제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지」라 칭함). 여기서, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)에 대하여 「수성」이란, 그 폴리우레탄 수지의 수 중 농도가 40질량%인 유화 분산액(용매: 물)을 조제한 후에 해당 유화 분산액을 20℃에서 12시간 정치해도 분리나 침강이 관찰되지 않는 상태로 하는 것이 가능한 것을 의미한다.

[0079] 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)는, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖는 것이다. 이와 같이, 본 발명에 따른 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)는, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 갖기 때문에, 유화제(수지를 유화시키기 위한 계면 활성제)를 사용하지 않고, 수 중에 유화 분산하는 것이 가능한 자기 유화성을 갖는 것이 된다. 이와 같이, 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)는, 유화제(수지를 유화시키기 위한 계면 활성제)를 사용하지 않고 수 중에 유화 분산하는 것이 가능한 타입의 수성 폴리우레탄 수지, 즉, 자기 유화가 가능한 타입(자기 유화성을 갖는 타입)의 수성 폴리우레탄 수지이다.

[0080] 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)는, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 포함하는 친수성 관능기를 갖고, 계면 활성제를 사용하지 않고 유화 분산할 수 있는 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지이면 되고, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기 이외에도, 술포기, 술포네이트기, 제4급 암모늄기 등의 다른 친수성 관능기를 갖고 있어도 된다.

[0081] 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)에 있어서는, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기 이외에도, 술포기, 술포네이트기, 제4급 암모늄기 등의 다른 친수성 관능기를 갖고 있는 경우, 다른 친수성 관능기를 포함하는 모든 친수성 관능기 중에 있어서의 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기의 함유 비율은 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기의 함유 비율이 상기 하한 미만이면, 폴리우레탄 수지의 수분산액을 제조한 경우에 수지의 비율을 고농도화(고고형분화)하는 것이 곤란해져, 얻어지는 발포체 형성용 조성물에 원하는 성능을 발휘시키는 것이 곤란해지는 경향이 있다.

[0082] 이와 같이, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)는, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기를 가지며, 또한 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유 비율이 해당 수지 중에 포함되는 모든 친수성 관능기(카르복시기, 카르복실레이트기 및 그 이외의 모든 친수성의 관능기)의 합계량에 대하여 70 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 80 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0083] 또한, 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는, 높은 발포 배율로 발포시키는 것을 가능하게 하면서, 보다 높은 박리 강도를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 상기 친수성 관능기로서, 실질적으로, 수지 골격 중에 카르복시기와 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기만 갖는 수성 폴리우레탄 수지(예를 들면, 모든 친수성 관능기의 총량에 대하여 98몰% 이상의 비율로 카르복시기와 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 친수성 관능기를 포함하는 것 등)가 바람직하고, 그 중에서도 상기 친수성 관능기로서, 수지 골격 중에 카르복시기와 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기만 갖는 수성 폴리우레탄 수지가 보다 바람직하다. 이와 같이, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는, 친수성 관능기로서 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기만을 갖고, 기타 음이온성기나 제4급 암모늄기 등의 기타 이온성의 친수성 관능기를 갖지 않는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지가 바람직하다.

[0084] 또한, 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는, 보다 높은 발포 배율로 발포시키는 것을 가능하게 하면서, 보다 높은 박리 강도를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 친수성 관능기의 함유량이, 폴리우레탄 수지 100g당 2 내지 120밀리당량인 것이 바람직하고, 2 내지 60밀리당량인 것이 보다 바람직하다. 또한, 동일한 관점에서, (B) 성분이, 친수성 관능기(음이온성기)로서, 카르복시기 및 카르복실레이트기와 함께 술포기, 술포네이트기를 함유하는 경우에는, 이들 친수성 관능기의 함유량이, 폴리우레탄 수지 100g당 2 내지 120밀리당량(보다 바람직하게는 2 내지

60밀리당량)인 것이 바람직하다. 또한, 폴리우레탄 수지 100g당 친수성 관능기의 함유량은, 예를 들어 친수성 관능기로서, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 함께 술포기 및/또는 술포네이트기를 함유하는 경우, 폴리우레탄 수지 100g당 COO양과 SO_3양의 합계를 계산함으로써 구할 수 있다(또한, 친수성 관능기로서, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기만을 함유하는 경우에는, 폴리우레탄 수지 100g당 COO양의 합계를 계산함으로써 구할 수 있음).

[0085] 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 (a) 유기 폴리이소시아네이트, (b) 폴리올, (e) 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기 함유 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을, 수 중에 자기 유화시킨 후, (d) 쇄신장제를 사용하여, 쇄신장 반응시킴으로써 얻어지는, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 갖는 수성 폴리우레탄 수지인 것이 바람직하다.

[0086] 또한, 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)에서 유래하는 구조 단위를 갖고, 해당 구조 단위 중에 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같이, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지가 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함함으로써, 강도(재료 파괴 강도)가 더욱 향상되는 경향이 있다.

[0087] 추가로, 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)로서는, 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)에서 유래하는 구조 단위를 가지며, 또한 해당 유기 폴리이소시아네이트에서 유래하는 구조 단위의 총량의 5 내지 70몰%(더욱 바람직하게는 20 내지 60몰%, 특히 바람직하게는 40 내지 60몰%)가 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위인 것이 보다 바람직하다. 이러한 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 상기 하한 미만이면, 해당 구조 단위를 이용하는 것에 의한 효과(강도(재료 파괴 강도)의 더 한층의 향상)를 충분히 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 폴리우레탄 수지의 물에의 유화성이 저하되는 경향이 있음과 함께, 그것에 수반하여 각종 물성이 저하되는 경향이 있다. 이하, 이러한 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)나, 전술한 (b) 성분, (d) 성분 및 (e) 성분에 대하여 나누어 설명한다.

[0088] (a) 유기 폴리이소시아네이트

[0089] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)로서는, 특별히 제한되지 않고, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)의 원료로서 설명한 것과 동일한 것을 적합하게 이용할 수 있고, 예를 들어 상술한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트, 전술한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 지환식 폴리이소시아네이트 및 전술한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 방향족 폴리이소시아네이트를 적절히 사용할 수 있다. 이러한 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0090] 또한, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)를 제조하는 경우에는, 이러한 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분) 중에서도, 형성되는 피막의 재료 파괴 강도의 관점에서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물의 적어도 1종을 병용하는 것이 바람직하다. 이러한 방향족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 디페닐메탄디이소시아네이트가 바람직하다. 또한, 상기 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 상기 지환식 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 시클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트 및 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산이 보다 바람직하다.

[0091] 또한, 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)로서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종을 병용하는 경우에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물의 함유 비율은, 유기 폴리이소시아네이트(상기 (a) 성분)의 전체량에 대하여 5 내지 70몰%인 것이 바람직하고, 20 내지 60몰%인 것이 보다 바람직하고, 40 내지 60몰%인 것이 특히 바람직하다. 방향족 폴리이소시아네이트 화합물의 함유 비율이 상기 상한(70몰%)을 초과하면, 최종적으로 얻어지는 (B) 성분의 물에의 유화성이 저하되어버리는 경향이 있고, 한편, 상기 하한 미만이면, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 이용하는 것에 의한 효과(강도(재료 파괴 강도)의 더 한층의 향상)를 충분히 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있다.

[0092] (b) 폴리올

[0093] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 폴리올(상기 (b) 성분)로서는, 2개 이상의 히드록실기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)의 원료로서 설명한 것과 동일한 것을 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 상기 (e) 성분이 2개 이상의 히드록실기를 갖는 경우, 이러한 (b) 성분으로서 이용하는 폴리올로서는 (e) 성분과는 상이한 것(예를 들어, 카르복시기 및 카르복실레이트기를 갖지 않는 폴리올)을 이용하는 것이 바람직하다.

[0094] 이러한 폴리올(상기 (b) 성분)로서는, 폴리우레탄 수지의 원료로서 이용하는 것이 가능한 공지된 폴리올을 적절히 사용할 수 있지만, 예를 들어, 전술한 폴리에스테르폴리올, 전술한 폴리카르보네이트폴리올, 전술한 폴리에테르폴리올, 전술한에테르 결합과 에스테르 결합을 갖는 폴리에테르에스테르폴리올 등을 적절히 사용할 수 있다. 이러한 폴리올(상기 (b) 성분)은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0095] 또한, 이러한 폴리올(상기 (b) 성분)로서는, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)를 제조하는 경우에는, 제조 시에, 중량 평균 분자량 500 내지 5000(보다 바람직하게는 1000 내지 3000)의 고분자량 디올 및 분자량 400 이하의 저분자량 디올의 양쪽을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 「중량 평균 분자량」으로서는, 겔 투과 크로마토그래피법에 의해 구해지는 중량 평균 분자량을 채용하고, GPC(HLC-8220GPC, 도소 가부시키가이샤제)를 사용하고, 이동상: 테트라히드로푸란(THF), 검출기: RI, UV(254nm), 유속: 0.25ml/min, 칼럼: Tsk-gel SuperHZ2000×25cm×2개/SuperHZ4000×15cm×1개, 온도 조절: 칼럼 오븐(40℃)/인렛 오븐(40℃)/RI 검출기(35℃), 샘플 농도: 0.2% THF 용액, 샘플 주입량: 5μl의 조건에서 측정하고, 중량 평균 분자량이 기지의 표준 물질(폴리에틸렌글리콜)의 측정 결과로부터 얻어진 검량선을 사용하여 환산함으로써 구해지는 값을 채용할 수 있다.

[0096] 이러한 중량 평균 분자량 500 내지 5000의 고분자량 디올로서는, 2개의 히드록실기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고, 폴리에스테르디올, 폴리카르보네이트디올, 폴리에테르 디올 등 외에도, 에테르 결합과 에스테르 결합을 갖는 폴리에테르에스테르디올, 실리콘디올, 불소디올도 사용할 수 있다. 이들 고분자량 디올은 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0097] 또한, 이러한 폴리에스테르디올로서는, 예를 들어 폴리에틸렌아디페이트디올, 폴리부틸렌아디페이트디올, 폴리에틸렌부틸렌아디페이트디올, 폴리헥사메틸렌이소프탈레이트아디페이트디올, 폴리에틸렌숙시네이트디올, 폴리부틸렌숙시네이트디올, 폴리에틸렌세바케이트디올, 폴리부틸렌세바케이트디올, 폴리-ε-카프로락톤디올, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)아디페이트디올, 1,6-헥산디올과 다이머산의 중축합물, 1,6-헥산디올과 아디프산과 다이머산의 공중축합물, 노난디올과 다이머산의 중축합물, 에틸렌글리콜과 아디프산과 다이머산의 공중축합물 등을 들 수 있다. 상기 폴리카르보네이트디올로서는, 디올과 탄산디에스테르를 원료로 하고, 에스테르 교환 촉매를 사용하여 제조되는 것이 바람직하고, 디올로서는, 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 디올을 들 수 있다. 탄산디에스테르로서는, 예를 들어 알킬카르보네이트, 아릴카르보네이트 및 알킬렌카르보네이트를 들 수 있다. 또한, 상기 폴리에테르 디올로서는, 예를 들어 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 트리메틸렌옥시드 및 테트라메틸렌옥시드 등의 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 단독 부가 중합물 또는 공부가 중합물인 디올을 들 수 있다.

[0098] 또한, 상기 실리콘 디올로서는, 디메틸폴리실록산의 말단 및/또는 측쇄에, 히드록시기 및/또는 히드록시기를 갖는 유기기를 2개 도입한 것을 들 수 있고, 예를 들어 카르비놀 변성 실리콘 오일, 폴리에테르 변성 실리콘 오일, 실란올 말단 실리콘 오일을 들 수 있다. 또한, 상기 불소 디올로서는, 예를 들어 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로-1,8-옥탄디올을 들 수 있다.

[0099] 또한, 상기 분자량 400 이하의 저분자량 디올로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 비스페놀 A, 비스페놀 A 알킬렌옥시드 부가물 등을 들 수 있다. 이들 저분자량 디올은 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0100] 이러한 상기 분자량 400 이하의 저분자량 디올로서는, 그 중에서도 형성되는 피막의 기계적 강도의 관점에서, 분자량이 300 이하인 저분자량 디올이 보다 바람직하고, 에틸렌글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 A 알킬렌옥시드 부가물, 1,4-부탄디올이 보다 바람직하다. 상기 비스페놀 A 알킬렌옥시드 부가물의 알킬렌기로서는 에틸렌기가 바람직하고, 그의 평균 부가 몰수는 비스페놀 A에 대하여 1 내지 3몰인 것이 바람직하다.

[0101] 이러한 저분자량 디올은, 형성되는 피막의 기계적 강도의 관점과, 피막화한 경우의 내수성의 관점에서, 상기 (a) 성분과 반응시킬 때, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물((e) 성

분)과 동시에 반응시키는 것(저분자량 디올과 (e) 성분을 병용하여 반응시키는 것)이 바람직하다. 이 경우, 형성되는 피막의 기계적 강도의 관점에서, 저분자량 디올의 사용량은, 저분자량 디올과 (e) 성분의 합계량에 대하여 3 내지 40mol%인 것이 바람직하다.

[0102] (d) 쇄신장제

[0103] 이러한 수성 폴리우레탄 수지의 원료로서 사용할 수 있는 쇄신장제((d) 성분)로서는, 특별히 제한되지 않고, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)의 원료로서 설명한 것(예를 들어 전술한 아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물 등)과 동일한 것을 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 이러한 쇄신장제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0104] (e) 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물

[0105] 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물(상기 (e) 성분)로서는, 예를 들어 2,2-디메틸올락트산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 등의 디히드록시카르복실산 등을 들 수 있다. 이러한 (e) 성분은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0106] <제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제 방법에 대하여>

[0107] 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분: 이하, 경우에 따라서 「카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지」라 칭함)는, 상기 (a) 성분, 상기 (b) 성분, 상기 (e) 성분을 반응시켜, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기 함유 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 조제하고, 수 중에 자기 유화시킨 후, (d) 쇄신장제를 사용하여, 쇄신장 반응시킴으로써 얻어지는 것을 적합하게 이용할 수 있다.

[0108] 이와 같이, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 카르복실레이트기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 중화물(이하, 경우에 따라서 「CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물」이라고 함)의 자기 유화에 의한 물에의 유화 분산 및 쇄신장 반응에 의해 얻을 수 있고, 이러한 조제 방법에 의하면, 이러한 폴리우레탄 수지는, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(후술하는 수분산액 (II)로서 적합하게 이용하는 것이 가능)으로서 얻을 수 있다. 또한, 이러한 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지는, 상기 유화 분산액으로부터 수지 성분만을 취출하여 이용해도 되지만, 조성물의 조제가 보다 용이해지는 점에서, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액의 상태에서 조성물의 조제에 이용하는 것이 바람직하다.

[0109] CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물은, 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물(상기 (e) 성분)에서 유래하는 카르복시기가 중화된 카르복실레이트기($-COO^-$)를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물이며, 상기 (a) 유기 폴리이소시아네이트, 상기 (b) 폴리올 및 (e) 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 것이다. 이러한 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻기 위한 구체적인 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 종래 공지된 1단식의 소위 원샷법, 다단식의 이소시아네이트 중부가 반응법 등에 의해 제조할 수 있다. 이 때의 반응 온도는 40 내지 150℃인 것이 바람직하다.

[0110] 또한, 이러한 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 제조 시에는, 필요에 따라서 2개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 저분자량쇄 연장제를 사용할 수 있다. 상기 저분자량쇄 연장제로서는, 분자량이 400 이하인 것이 바람직하고, 특히 300 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 저분자량쇄 연장제로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 저분자량 다가 알코올; 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디아미노시클로헥실메탄, 피페라진, 2-메틸피페라진, 이소포론디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 등의 저분자량 폴리아민을 들 수 있다. 또한, 상기 저분자량쇄 연장제로서는 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0111] 또한, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 제조 시에는, 필요에 따라서, 디부틸주석디라우레이트, 스태너스옥토에이트, 디부틸주석-2-에틸헥사노에이트, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, N-메틸모르폴린 등의 반응 촉매를 첨가할 수 있다. 또한, 반응 시 또는 반응 종료 후에, 이소시아네이트기와 반응하지 않는 유기 용제를 첨가할 수 있다. 상기 유기 용제로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 아세트산에틸, 메틸이소부틸케톤 등을 들 수 있다.

[0112] 상기 (e) 카르복시기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물에서 유래하는 카르복시기의 중화는, 이소시아네이

트기 말단 프리폴리머의 조제와 동시여도 되고, 조제 전이어도 조제 후여도 된다. 이러한 중화는 적절히 공지된 방법을 사용하여 행할 수 있고, 이러한 중화에 사용하는 화합물로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민, N-메틸-디에탄올아민, N,N-디메틸모노에탄올아민, N,N-디에틸모노에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 아민류; 수산화칼륨; 수산화나트륨; 암모니아 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민 등의 제3급 아민류가 특히 바람직하다.

[0113] 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 물에의 유화 분산 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 호모믹서, 균질기, 디스퍼 등의 유화 기기를 사용한 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 물에 유화 분산시킬 때에는, 해당 프리폴리머 중화물을, 특히 유화제를 사용하지 않고 실온 내지 40℃의 온도 범위에서 자기 유화에 의해 물에 유화 분산시켜, 이소시아네이트기와 물의 반응을 최대한 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 이렇게 유화 분산시킬 때에는, 필요에 따라서 인산, 인산2수소나트륨, 인산수소2나트륨, 파라톨루엔술폰산, 아디프산, 염화벤조일 등의 반응 억제제를 첨가할 수 있다.

[0114] 또한, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제 시에는, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 조제에, 다단식의 이소시아네이트 중부가 반응법을 채용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 하기 공정 (A) 내지 (D):

[0115] [공정 (A)]

[0116] 상기 (a) 성분으로서의 유기 폴리이소시아네이트와, 상기 (b) 성분으로서의 상기 중량 평균 분자량 500 내지 5000의 고분자량 디올을 반응시켜, 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S1)을 얻는 공정;

[0117] [공정 (B)]

[0118] 상기 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S1)과, 상기 (b) 성분으로서의 상기 분자량 400 이하의 저분자량 디올과, 상기 (e) 성분인 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜, CA 수산기 말단 프리폴리머 (S2)를 얻는 공정;

[0119] [공정 (C)]

[0120] 상기 CA 수산기 말단 프리폴리머 (S2)와, (a) 성분인 유기 폴리이소시아네이트를 반응시켜 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S3)을 얻는 공정;

[0121] [공정 (D)]

[0122] 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S3)을 중화하여, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻는 공정;

[0123] 을 포함하는 방법(X); 또는, 하기 공정 (i) 내지 (iv):

[0124] [공정 (i)]

[0125] 상기 (a) 성분으로서의 유기 폴리이소시아네이트와, 상기 (b) 성분으로서의 상기 분자량 400 이하의 저분자량 디올과, 상기 (e) 성분인 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물을 반응시켜, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S11)을 얻는 공정;

[0126] [공정 (ii)]

[0127] 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S11)과, 상기 (b) 성분으로서의 상기 중량 평균 분자량 500 내지 5000의 고분자량 디올을 반응시켜, CA 수산기 말단 프리폴리머 (S12)를 얻는 공정;

[0128] [공정 (iii)]

[0129] 상기 CA 수산기 말단 프리폴리머 (S12)와, (a) 성분인 유기 폴리이소시아네이트를 반응시켜 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S13)을 얻는 공정;

[0130] [공정 (iv)]

[0131] 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S13)을 중화하여, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻는 공정;

[0132] 을 포함하는 방법 (Y);를 이용하는 것이 바람직하다.

[0133] 이러한 방법 (X)를 채용하는 경우에 있어서, 공정 (A)와 공정 (C)에 있어서 사용하는 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)의 종류를 상이한 것으로 하는 것이 바람직하고, 또한 공정 (A)와 공정 (C) 중 한쪽 공정에 있어서 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하고, 다른 한쪽 공정에 있어서 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물(지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종)을 사용함으로써, 결과적으로, (a) 성분으로서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물을 병용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 공정 (A)와 공정 (C)에 있어서 사용하는 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)의 종류를 상이한 것으로 하는 경우에는, 공정 (A)에 있어서 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하고, 공정 (C)에 있어서 지방족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 동일하게, 방법 (Y)를 채용하는 경우에 있어서도, 공정 (i)과 공정 (iii)에 있어서 사용하는 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)의 종류를 상이한 것으로 하는 것이 바람직하고, 공정 (i)과 공정 (iii) 중 한쪽 공정에 있어서 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하고, 다른 한쪽 공정에 있어서 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물(지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종)을 사용함으로써, 결과적으로, (a) 성분으로서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물을 병용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 공정 (i)과 공정 (iii)에 있어서 사용하는 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)의 종류를 상이한 것으로 하는 경우에는, 공정 (i)에 있어서 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하고, 공정 (iii)에 있어서 지방족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] 이와 같이 하여 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물을 병용하는 경우에 있어서는, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물의 사용 비율이, 몰비([방향족 폴리이소시아네이트 화합물]:[지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물])로 5:95 내지 70:30인 것이 바람직하고, 40:60 내지 60:40인 것이 보다 바람직하다. 방향족 폴리이소시아네이트 화합물의 사용 비율이 상기 하한 미만이면, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 이용하는 것에 의한 효과(강도(재료 파괴 강도)의 더 한층의 향상)를 충분히 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄 수지의 물에의 유화성이 저하되는 경향이 있고, 그것에 수반하여 각종 물성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 이와 같이, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물과, 지방족계의 폴리이소시아네이트 화합물(지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환식 폴리이소시아네이트 화합물 중 적어도 1종)을 병용한 경우에 있어서는, 최종적으로 얻어지는 (B) 성분 중에, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물에서 유래하는 반복 단위를 도입하는 것도 가능해지고, 최종적으로 얻어지는 (B) 성분을, 전술한 적합한 형태의 것으로 하는 것도 가능해진다.

[0135] 또한, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻기 위한 방법으로서는, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지 및 해당 수지의 수분산액 조제가 용이하며, 얻어지는 피혁용재에, 보다 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여할 수 있다는 관점에서, 그 중에서도 상기 방법 (X)를 채용하는 것이 보다 바람직하다. 그 때문에, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물로서는, 방법 (X)에 의해 얻어지는, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S3)의 중화물인 것이 바람직하다(여기에 있어서, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S3)은 CA 수산기 말단 프리폴리머 (S2)와 유기 폴리이소시아네이트((a) 성분)의 반응물이며, 해당 CA 수산기 말단 프리폴리머 (S2)는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S1)과, 상기 분자량 400 이하의 저분자량 디올((b) 성분)과, 상기 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기와 2개 이상의 활성 수소를 갖는 화합물((e) 성분)의 반응물이며, 해당 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 (S1)은 상기 유기 폴리이소시아네이트와 상기 중량 평균 분자량 500 내지 5000의 고분자량 디올((b) 성분의 1종)의 반응물임).

[0136] 또한, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 얻은 후에 있어서는, 전술한 바와 같이 하여 (d) 쇄신장제를 사용하여, 쇄신장 반응을 행한다. 이러한 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 쇄신장 반응은, 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물에, 상기 (d) 쇄신장제(아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물)를 첨가하거나, 또는 상기 (d) 쇄신장제(아미노기 및/또는 이미노기를 2개 이상 갖는 폴리아민 화합물)에, 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 첨가함으로써 행할 수 있다. 이러한 쇄신장 반응은 반응 온도 20 내지 40℃에서 행하는 것이 바람직하고, 통상은 30 내지 120분간에 완결한다.

[0137] 이러한 카르복시기 및/또는 카르복실레이트기를 갖는 수성 폴리우레탄 수지를 조제하기 위한 방법에 있어서는, 상기 유화 분산 및 상기 쇄신장 반응은 동시여도 되고, 상기 CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 유화 분산시킨 후에 쇄신장 반응시켜도 쇄신장 반응시킨 후에 유화 분산시켜도 된다. 또한, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물을 제조할 때에 전술한 유기 용제를 사용한 경우에는, 예를 들어 쇄신장 반응 또는 유화 분산 후에, 감압 증류 등에 의해 유기 용제를 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 조제 방법에 의해 폴리

우레탄 수지는, 폴리우레탄 수지의 유화 분산액으로서 얻을 수 있지만, 이러한 유화 분산액에 있어서는, 유화제를 더 함유시켜도 된다. 이러한 유화제로서는, 폴리우레탄 수지를 유화할 때에 이용 가능한 공지된 유화제를 적절히 이용할 수 있으며, 그 중에서도 비이온 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 비이온 계면 활성제로서는, 폴리옥시에틸렌디스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌프로필렌디스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌트리스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌프로필렌트리스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제, 플루로닉형 비이온 계면 활성제를 특히 적합하게 사용할 수 있다.

[0138] <(C) 가교제>

[0139] 본 발명에 있어서 (C) 성분으로서 사용되는 가교제로서는, 특별히 제한되지 않고, 폴리우레탄 수지를 가교하는 것이 가능한 공지된 가교제를 적절히 이용할 수 있고, 예를 들어 이소시아네이트계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제, 카르보디이미드계 가교제, 포름알데히드 수지, 멜라민 수지, 글리옥살 수지를 사용할 수 있다.

[0140] 이러한 가교제((C) 성분)로서는, 박리 강도가 보다 향상된다는 관점에서, 그 중에서도 이소시아네이트계 가교제가 보다 바람직하다. 이러한 이소시아네이트계 가교제로서는, 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트를 이용할 수 있다. 이러한 이소시아네이트계 가교제로서는, 예를 들어 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 폴리페닐포리메틸포리이소시아네이트 등의 액상 MDI, 조 MDI, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 이들의 이소시아누레이트환인 3량체, 트리메틸올프로판 어덕트체 등, 이들을 블록화제에 의해 처리하여 얻어지는 화합물(블록화제에 의해 이소시아네이트기를 보호한 화합물) 등을 들 수 있다.

[0141] 또한, 이러한 블록화제로서는, 페놀, ε-카프로락탐, 2-부타논옥심, 아황산수소염, 2아황산염, 디메틸피라졸 등을 들 수 있고, 그 중에서도 열해리 온도가 비교적 낮은 디메틸피라졸이 보다 바람직하다. 이러한 이소시아네이트계 가교제로서는, 구조 중에 친수성 관능기를 갖는 자기 유화형 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다.

[0142] 또한, 이러한 이소시아네이트계 가교제로서는, 내광성의 관점에서는, 그 중에서도 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 또한, 이러한 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트로서는, 시판품을 적절히 이용해도 되고, 예를 들어 바이히듈 3100(스미까 고베스트로우레탄제), 아쿠아네이트 110, 210(닛본 폴리우레탄제), NK 어시스트 IS-100N, NY-27, NY-30, NY-50(닛카 가가쿠제), TRIXENE AQUA BI220(BAXENDEN사제) 등을 적절히 이용할 수 있다.

[0143] 또한, 이러한 가교제((C) 성분)는 건조 시간을 보다 짧게 할 수 있고, 건조 시의 발포체의 수축이 보다 고도로 억제된다는 관점에서, 조성물의 제조 시에는, 희석하지 않고, 그대로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0144] <(D) 기포제>

[0145] 본 발명에 있어서 (D) 성분으로서 함유되는 기포제로서는, 특별히 제한되지 않고, 폴리우레탄 수지를 발포시키기 위해 이용하는 것이 가능한 공지된 기포제를 적절히 이용할 수 있다. 이러한 기포제((D) 성분)로서는, 예를 들어 음이온 계면 활성제를 사용할 수 있다.

[0146] 이러한 기포제((D) 성분)로서 이용하는 것이 가능한 음이온 계면 활성제로서는, 예를 들어 황산에스테르계 음이온 계면 활성제, 아미노산계 음이온 계면 활성제, 인산에스테르계 음이온 계면 활성제, 카르복실산계 음이온 계면 활성제, 술폰산계 음이온 계면 활성제를 들 수 있다. 또한, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것 및 미세한 셀 구조를 갖는 발포체 형성이 가능해지는 것 등과 동일한 관점에서는, 이러한 음이온 계면 활성제로서는, 중화된 염의 형태인 것이 보다 바람직하다.

[0147] 또한, 이러한 황산에스테르계 음이온 계면 활성제로서는, 알킬황산염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르황산염, 폴리옥시알킬렌알킬모노알킬롤아미드황산염을 들 수 있다. 또한, 이러한 아미노산계 음이온 계면 활성제로서는 아실글리시네이트, 아실살코시네이트, 아실알라니네이트, 아실알킬알라니네이트, 아실타우레이트, 아실알킬타우레이트, 아실글루타메이트를 들 수 있다. 또한, 상기 인산에스테르계 음이온 계면 활성제로서는 알킬인산에스테르염, 폴리옥시알킬렌알킬에테르 인산에스테르염 등을 들 수 있다. 또한, 상기 카르복실산계 음이온 계면 활성제로서는 고급 지방산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르카르복실산염 등을 들 수 있다. 또한, 상기 술폰산계 음이온 계면 활성제로서는, 올레핀(C14-16)술폰산염, 알킬술포숙신산염, 폴리옥시에틸렌술포숙신산알킬염, 알킬에틸에스테르술폰산염, 술포숙신산염알킬아미드, 알킬디페닐에테르디술폰산염 등을 들 수 있다. 이러한 기포제로서는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상을 임의로 조합시켜 사용해도 된다. 그 때문에, 상기 기포제로서

는, 음이온 계면 활성제의 1종을 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상을 임의로 조합시켜 사용해도 된다.

[0148] 또한, 본 발명에 따른 기포제((D) 성분)로서는, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체를 보다 효율적으로 형성하는 것이 가능해진다는 관점에서, 하기 화합물 (D1) 내지 (D3):

[0149] [화합물 (D1)]

[0150] 하기 일반식 (1):

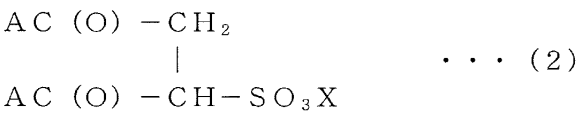
[0151] R^1COOX ···(1)

[0152] (식 중, R^1은 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0153] 로 표시되는 화합물 (D1),

[0154] [화합물 (D2)]

[0155] 하기 일반식 (2):



[0156]

[0157] (식 중, 2개의 A는 각각 독립적으로 식: R^2O-, $R^2N(H)$-, $(R^2)_2N$- 및 XO-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, 또한 해당 2개의 A 중 적어도 한쪽이 식: R^2O-, $R^2N(H)$- 및 $(R^2)_2N$-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이라는 조건을 충족하고, R^2는 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0158] 로 표시되는 화합물 (D2),

[0159] [화합물 (D3)]

[0160] 하기 일반식 (3):

[0161] R^3-OSO_3X ···(3)

[0162] (R^3은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이며, X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다.)

[0163] 중 어느 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0164] 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물 (D1)에 대하여, 식 (1) 중의 R^1은 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 11 내지 29의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이다. 이러한 식 (1) 중의 R^1로서 이용될 수 있는 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 모두 탄소수 11 내지 29의 것이다. 이러한 식 (1) 중의 R^1로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, 히드록실기를 갖지 않는 기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 탄소수 13 내지 23의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 15 내지 19의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 16 내지 18의 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 17의 알킬기가 특히 바람직하다.

[0165] 또한, 이러한 식 (1) 중의 X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다. 이러한 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온에 있어서의 치환기로서는, 예를 들어 히드록시에틸기, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다. 이러한 X로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, Na, K 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온이 바람직하고, 암모늄 이온(NH_4^+)이 특히 바람직하다.

[0166] 이러한 일반식 (1)로 표시되는 화합물 (D1)로서는, 예를 들어 스테아르산암모늄, 팔미트산암모늄, 올레산암모늄 등을 들 수 있지만, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, 스테아르산암모늄이 특히 바람직하다. 또한, 이러한 화합물 (D1)은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합시켜 이용해도 된다.

[0167] 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물 (D2)에 대하여, 식 (2) 중의 2개의 A는 각각 독립적으로 식: R^2O-, $R^2N(H)$-, $(R^2)_2N$- 및 XO-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다. 또한, 이러한 화합물 (D2)에 있어서, 2개의 A 중 적어도 한쪽이 식: R^2O-, $R^2N(H)$- 및 $(R^2)_2N$-로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이라는 조건을 충족할 필요가 있다.

[0168] 이러한 식 (2) 중의 2개의 A로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, A의 적어도 한쪽이 식: $R^2N(H)$-로 표시되는 기인 것이 바람직하고, 2개의 A 중 적어도 한쪽이 식: $R^2N(H)$-로 표시되는 기이면서 또 다른 한쪽이 식: XO-로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0169] 또한, 이러한 식 (2) 중의 A에 있어서, R^2는 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알킬기, 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알케닐기 및 히드록실기를 갖고 있어도 되는 탄소수 8 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이다. 이러한 R^2로서 이용될 수 있는 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 모두 탄소수 8 내지 30의 것이다. 이러한 R^2로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, 히드록실기를 갖지 않는 기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 탄소수 8 내지 26의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 10 내지 20의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 12 내지 18의 알킬기인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이러한 식 (2) 중의 A가 식: XO-로 표시되는 기인 경우, 이러한 X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다. 이러한 A로서의 식: XO-로 표시되는 기 중의 X로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, Na인 것이 보다 바람직하다(즉, A가 식: XO-로 표시되는 기인 경우, 식: NaO-로 표시되는 기인 것이 보다 바람직함).

[0170] 또한, 이러한 식 (2)에 있어서 식: $-SO_3X$로 표시되는 부위에 있어서의 X도, H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다. 이러한 X로서는, R^2의 적합한 것과 동일한 관점에서, Na, K 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온이 바람직하고, Na, K인 것이 보다 바람직하고, Na인 것이 특히 바람직하다.

[0171] 이러한 일반식 (2)로 표시되는 화합물 (D2)로서는, 예를 들어 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염(여기에 있어서 알킬기는 탄소수 8 내지 30의 것이고, 탄소수 12 내지 18의 것이 바람직함), 술포숙신산모노알킬아미드 칼륨염(여기에 있어서 알킬기는 탄소수 8 내지 30의 것이고, 탄소수 12 내지 18의 것이 바람직함)을 들 수 있고, 그 중에서도 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염이 보다 바람직하다. 또한, 이러한 화합물 (D2)는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합시켜 이용해도 된다.

[0172] 상기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 (D3)에 대하여, 식 (3) 중의 R^3은 탄소수 6 내지 30의 알킬기, 탄소수 6

내지 30의 알케닐기 및 탄소수 6 내지 30의 알키닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 기이다. 이러한 R^3으로서 이용될 수 있는 알킬기, 알케닐기 및 알키닐기는 모두 탄소수 6 내지 30의 것이다. 이러한 R^3으로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해지는 것이라는 관점에서, 그 중에서도 탄소수 6 내지 30의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 12의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 8 내지 10의 알킬기가 더욱 바람직하다.

[0173] 또한, 식 (3) 중의 X는 H, Na, K 및 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것이다. 이러한 X로서는, 동일한 관점에서, Na, K 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 암모늄 이온인 것이 바람직하다.

[0174] 이러한 일반식 (3)으로 표시되는 화합물 (D3)로서는, 예를 들어 탄소수 6 내지 12 알킬황산염을 적합한 것으로서 들 수 있고, 그 중에서도 발포성과 발포체의 강도의 관점에서, 탄소수 8 내지 10의 알킬황산염이 보다 바람직하다. 이러한 화합물 (D3)으로서는, 시판품(예를 들어, 탄소수 8의 알킬황산염의 시판품인 펄클리트(다이이치 가세이 산교 가부시키가이샤) 등을 들 수 있다. 또한, 이러한 화합물 (D3)은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합시켜 이용해도 된다.

[0175] 또한, 본 발명에 따른 기포제((D) 성분)로서는, 발포체 형성용 조성물의 안정성이 보다 향상되는 것, 미세한 셀 구조를 갖는 발포체의 형성이 가능해지는 것, 감촉과 강도가 보다 높은 발포체의 형성이 가능해진다는 관점에서, 화합물 (D1)과, 화합물 (D2)를 조합시켜 이용하는 것(화합물 (D1) 및 화합물 (D2)를 포함하는 것)이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는, 기포제((D) 성분)가 화합물 (D1) 및 화합물 (D2)를 포함하는 것인 경우에, 화합물 (D1) 및 화합물 (D2)에 더하여, 상기 화합물 (D3)을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이, 기포제((D) 성분)로서는, 화합물 (D1), 화합물 (D2) 및 화합물 (D3)을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0176] 또한, 상기 기포제((D) 성분)가 화합물 (D1)과 화합물 (D2)를 포함하는 경우((D) 성분으로서 화합물 (D1) 중 적어도 1종과 화합물 (D2) 중 적어도 1종을 조합시켜 이용하는 경우), 화합물 (D1)과 화합물 (D2)의 함유비는, 질량비([화합물 (D1)]:[화합물 (D2)])로 1:20 내지 20:1로 하는 것이 바람직하고, 1:9 내지 9:1로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0177] 또한, 이러한 기포제((D) 성분)가 화합물 (D1)과 화합물 (D2)와 화합물 (D3)을 포함하는 경우((D) 성분으로서, 화합물 (D1) 중 적어도 1종과, 화합물 (D2) 중 적어도 1종과, 화합물 (D3) 중 적어도 1종을 조합시켜 이용하는 경우), 화합물 (D1)과 화합물 (D2)와 화합물 (D3)의 함유 비율은, 질량비([화합물 (D1)]:[화합물 (D2)]:[화합물 (D3)])로 45:45:10 내지 10:45:45인 것이 바람직하고, 10:50:40 내지 30:40:30인 것이 보다 바람직하다.

[0178] <(E) 증점제>

[0179] 본 발명에 있어서 (E) 성분으로서 함유되는 증점제로서는, 특별히 제한되지 않고, 폴리우레탄 수지의 수분산액에 이용하는 것이 가능한 공지된 증점제를 적절히 이용할 수 있다. 이러한 증점제((E) 성분)로서는, 그 중에서도 회합형 증점제 및 수용성 고분자 증점제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0180] 이러한 회합형 증점제로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 소54-80349호 공보, 일본 특허 공개 소58-213074호 공보, 일본 특허 공개 소60-49022호 공보, 일본 특허 공고 소52-25840호 공보, 일본 특허 공개 평9-67563호 공보, 일본 특허 공개 평9-71766호 공보 등에 기재된 우레탄계의 회합형 증점제; 일본 특허 공개 소62-292879호 공보, 일본 특허 공개 평10-121030호 공보 등에 기재된 비이온성 우레탄 모노머를 회합성 모노머로서 다른 아크릴 모노머와 공중합하여 얻어지는 회합형 증점제; WO9640815 등에 기재된 아미노플라스트 골격을 갖는 회합형 증점제 등을 들 수 있고, 이들 중 비이온성의 성질이 강한 것이 보다 바람직하다. 이들 회합형 증점제 중에서도, 발포체를 제조한 경우의 발포체 구조(다공성 구조) 중의 구멍의 치밀함 및 강도 유지력의 관점에서, 분자쇄 중에 폴리에틸렌글리콜쇄와 우레탄 결합을 갖는 회합형 증점제가 바람직하다. 이러한 회합형 증점제의 시판품으로서는, 네오스티커 S(닛카 가가쿠사제), 비스라이저 AP-2(산요 가세이 고교 가부시키가이샤) 등을 들 수 있다.

[0181] 또한, 상기 수용성 고분자계 증점제로서는, 예를 들어 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 유도체; 가용성 전분, 카르복시메틸 전분, 메틸 전분 등의 전분계 유도체; 알긴산나트륨, 알긴산프로필렌글리콜에스테르 등의 알긴산계; 구아검, 카라기난, 갈락탄, 아라비아검, 로카스트빈검, 퀸스 시드, 트라가칸트검, 펙틴,

만난, 전분, 크산탄검, 덱스트란, 숙시노글루칸, 커들란, 히알루론산 및 그의 염 등의 천연 다당류계; 카제인, 젤라틴, 콜라겐, 알부민 등의 천연 단백류계; 폴리알킬렌글리콜, 폴리옥시에틸렌글리콜디스테아르산에스테르, 미리스토일폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)라우레이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)밀리스테이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)팔미테이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)스테아레이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)이소스테아레이트, 폴리옥시에틸렌메틸글루코스(모노, 디 또는 트리)올레이트 등의 폴리옥시알킬렌계 비이온형 폴리머; 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르 등의 비닐계 폴리머 등 및 이들의 혼합물을 들 수 있고, 이들 중 비이온성의 성질이 강한 것이 보다 바람직하다. 이러한 수용성 고분자계 증점제의 시판품으로서는 HEC AX-15(스미토모 세이카 가부시키가이샤제, 히드록시에틸셀룰로오스), 케르잔(산쇼 가부시키가이샤제, 고분자 다당류(크산탄검)) 등을 들 수 있다.

[0182] <(F) 물>

[0183] 본 발명에 있어서 (F) 성분으로서 물을 함유한다. 이와 같이, 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, (F) 성분으로서 물을 함유하는 액상의 조성물이다. 이러한 (F) 성분으로서 함유되는 물은 특별히 제한되지 않고, 이온 교환수 또는 증류수를 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 이러한 물((F) 성분)은, 예를 들어 물에 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)를 유화 분산시킨 유화 분산액 및/또는 물에 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)를 유화 분산시킨 유화 분산액을 사용하여, (A) 내지 (D)의 각 성분을 수 중에서 혼합하여 발포체 형성용 조성물을 조제하고, 그 후, 해당 유화 분산액 중의 물을 증류 제거하지 않고, 물을 그대로 이용함으로써, 해당 물을 그대로, 발포체 형성용 조성물 중의 (F) 성분으로 할 수도 있다.

[0184] <조성에 대하여>

[0185] 본 발명의 발포체 형성용 조성물은 전술한 (A) 내지 (F) 성분을 함유하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, 폴리우레탄 수지 성분으로서, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)를 함유하여 이루어지는 것이다.

[0186] 이러한 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 있어서, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 합계량[상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분을 포함하는 폴리우레탄 수지 성분의 총량]은, 30 내지 60질량%인 것이 바람직하고, 35 내지 55질량%인 것이 보다 바람직하다. 이러한 폴리우레탄 수지 성분의 함유량(상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분의 총량)이 상기 하한 미만이면, 발포체 형성용 조성물을 사용하여 얻어지는 발포 경화물의 두께, 감촉, 강도가 저하되는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 발포체 형성용 조성물의 점도가 높아져 취급이 곤란해지는 경향이 있다.

[0187] 또한, 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)를 포함하는 폴리우레탄 수지 성분 중에 있어서, (A) 성분과 (B) 성분의 함유 비율은, 발포체의 제조 시에 보다 고도의 발포 배율로 발포시킬 수 있으며 또한 보다 높은 박리 강도를 갖는 발포체를 얻는 것이 가능해진다는 관점, 및 얻어지는 발포체의 내수성 향상과 발포체의 제조 시의 마이그레이션 방지와, 보다 우수한 감촉을 발포체에 부여하는 것이 가능해진다는 관점 등으로부터, 그들의 질량비([(A) 성분]:[(B) 성분])를 기준으로 하여, 90:10 내지 50:50이 바람직하고, 80:20 내지 60:40이 보다 바람직하고, 80:20 내지 70:30이 특히 바람직하다.

[0188] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 있어서, 상기 가교제((C) 성분)의 함유량은, 박리 강도 향상의 관점에서, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 합계량(이하, 경우에 따라서, 간단히 「폴리우레탄 수지 성분의 총량」이라고 칭한다.) 100질량부에 대하여, 0.5 내지 30질량부(보다 바람직하게는 1 내지 25질량부)인 것이 바람직하다. 이러한 가교제의 함유량이 상기 하한 미만이면, 박리 강도가 저하되는 경향이 있고, 한편 상기 상한을 초과하면, 그 이상의 성능 향상이 적고, 가교제의 사용량과 비용에 합당한 정도의 성능 향상이 얻어지지 않는 경향이 있다.

[0189] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 있어서, 상기 기포제((D) 성분)의 함유량은, 고발포 배율에서도 높은 재료 파괴 강도를 나타내고, 감촉이 양호하며 또한 두툼한 피혁용재(피혁상 적층체)를 얻는 것이 가능해진다는 관점에서, 상기 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 상기 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 합계량(폴리우레탄 수지 성분의 총량) 100질량부에 대하여, 0.2 내지 40질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 20질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 기포제((D) 성분)로서 상기 화합물 (D1) 내지 (D3)을 사용하는 경우, 동일한 관점에서, 상기 화합물 (D1) 내지 (D3)의 함유량은 이하의 범위로 하는 것이 바람직

하다. 즉, 상기 화합물 (D1)의 함유량은, 폴리우레탄 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.05 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 7질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.2 내지 5질량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화합물 (D2)의 함유량은, 폴리우레탄 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.05 내지 20질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 15질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.2 내지 10질량부인 것이 더욱 보다 바람직하다. 상기 화합물 (D3)의 함유량은, 폴리우레탄 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.05 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 7질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 5질량부인 것이 더욱 보다 바람직하다.

[0190] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 있어서, 상기 증점제((E) 성분)의 함유량은, 발포체의 건조 후 두께를 보다 충분하게 유지하는 것이 가능해진다는 관점에서, 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여 0.01 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0.05 내지 5질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 증점제의 함유량이 상기 하한 미만이면, 발포체의 건조 후 두께를 충분히 유지하는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면 발포체의 강도가 저하되거나, 내수성이 저하되는 경향이 있다.

[0191] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 있어서, 상기 물((F) 성분)의 함유량은 25 내지 60질량%인 것이 바람직하고, 30 내지 55질량%인 것이 보다 바람직하다. 이러한 물의 함유량이 상기 상한을 초과하면, 발포체 형성용 조성물을 사용하여 얻어지는 발포 경화물의 두께, 감촉, 강도가 저하되는 경향이 있고, 한편, 상기 하한 미만이면, 발포체 형성용 조성물의 점도가 높아져 취급이 곤란해지는 경향이 있다.

[0192] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에는, 필요에 따라서 다른 성분(바람직하게는 종래 사용되었던 이하와 같은 공지된 첨가 성분)을 본 발명의 효과에 영향이 없는 범위에서 병용해도 된다. 이러한 첨가 성분으로서는, 예를 들어 발포층 형성용 약제의 가공 적정이나 접착성을 향상시키기 위해서, 필요에 따라서 불소계나 아세틸렌글리콜계 등의 각종 계면 활성제, n-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 용제의 크레이터링 방지제, 로진 수지, 로진에스테르 수지, 테르펜 수지, 테르펜페놀 수지, 쿠마론 수지 등의 점착 부여제, 산화 방지제, 내광 안정제, 자외선 흡수제 등의 각종 안정제, 광물유계, 실리콘계 등의 소포제, 가소제, 안료 등의 착색제, 우레탄 반응 촉매를 병용해도 된다.

[0193] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 전술한 (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 다른 수지 성분을 적절히 함유시켜도 된다. 또한, 이러한 다른 수지 성분을 함유시키기 위해서, 조성물의 제조 시에, 해당 수지 성분의 수분산액(예를 들어, 아세트산비닐계, 에틸렌아세트산비닐계, 아크릴계 등의 에멀션; 스티렌·부타디엔계, 아크릴로니트릴·부타디엔계 등의 라텍스; 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 등의 아이오노머, 폴리에스테르, 폴리아미드, 에폭시계 수지 등)을 적절히 이용해도 된다. 여기서, 아크릴계 에멀션이란, 아크릴산계 모노머와 비이온계 모노머를 라디칼 중합시켜 얻어지는 중합물, 또는 아크릴산계 모노머와 술폰산계 모노머와 비이온계 모노머를 라디칼 중합시켜 얻어지는 중합물이며, 모노머 혼합물 중의 아크릴산계 모노머와 술폰산계 모노머의 함유량이 30질량% 미만인 중합물을 계면 활성제의 존재 하에 물에 유화 분산시킨 것이다. 이러한 아크릴계 에멀션은, 제조한 중합물을 계면 활성제의 존재 하에 물에 유화 분산시킨 것이어도 되고, 모노머를 계면 활성제의 존재 하에 물에 유화 분산시킨 후, 유화 중합한 에멀션이어도 된다.

[0194] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 (A) 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (B) 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (C) 가교제, 상기 (D) 기포제, 상기 (E) 증점제 및 상기 (F) 물을 함유하는 발포체 형성용 조성물을 제조하기 위한 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 적절히 이용하는 것이 가능하다. 또한, 통상 상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분은 각각 수지의 유화 분산액(수유화(水乳化) 분산물: 수성 폴리우레탄 수지의 수분산액)으로서 얻어지고, 또한 수성 폴리우레탄 수지는 일반적으로 유화 분산액(수유화 분산물: 수성 폴리우레탄 수지의 수분산액)의 형태로 시장에 유통되고 있는 점에서, 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 제조할 때에는, 제조 효율의 관점에서, 상기 (A) 성분 및 상기 (B) 성분은 각각 유화 분산액(수유화 분산물: 수성 폴리우레탄 수지의 수분산액) 그대로 사용하여, 이들과 상기 (C) 가교제, 상기 (D) 기포제 및 상기 (E) 증점제를 혼합함으로써, 상기 (A) 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (B) 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (C) 가교제, 상기 (D) 기포제, 상기 (E) 증점제 및 상기 (F) 물을 함유하는 발포체 형성용 조성물을 조제하는 것이 바람직하다.

[0195] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, 충분한 감촉 및 강도를 얻는 것이 보다 용이한 점에서, 상기 (A) 성분의 함유량이 50 내지 70질량%인 수성 폴리우레탄 수지의 수분산액 (I), 상기 (B) 성분의 함유량이 30 내지 70질량%인 수성 폴리우레탄 수지의 수분산액 (II), 상기 (C) 성분, 상기 (D) 성분 및 상기 (E) 성분을 혼합함으로써 얻어지는 것이면 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어지는 발포체 형성용 조성물에 있어서는, 수성 폴리우레탄 수지를 각각 물에 유화 분산시킨 상태에서 사용하여 혼합할 수 있고, 폴리우레탄 수지 성분을, 얻어지는

발포체 형성용 조성물(액상의 조성물) 중에 있어서, 보다 균일하게 분산한 상태로 하는 것이 가능해짐과 함께, 상기 수분산액 (I) 및 수분산액 (II)를 이용함으로써, 수성 폴리우레탄 수지 성분((A) 성분 및 (B) 성분)의 농도가 고농도(바람직하게는 40질량% 이상)인 발포체 형성용 조성물(액상의 조성물)을 효율적으로 제조하는 것도 가능해진다.

[0196] 이러한 수분산액 (I)은, 상기 (A) 성분인 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 50 내지 70질량%(보다 바람직하게는 50 내지 65질량%)인 수분산액(유화 분산액)인 것이 바람직하다. 이러한 수분산액 (I)을 사용함으로써, 목적으로 하는 특성(충분한 감촉 및 강도)을 갖는 발포체를 형성하기 위해 이용하는 것이 가능한 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 보다 효율적으로 제조하는 것이 가능해진다. 이러한 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 상기 하한 미만이면, 얻어지는 발포체 형성용 조성물을 사용하여 발포체를 형성해도, 충분한 강도를 갖는 발포체를 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 얻어지는 발포체의 감촉이 저하되는 경향이 있다. 이러한 수분산액 (I)로서는, 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제 방법으로서 상술한 조제 방법을 채용한 경우에, SU 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 자기 유화에 의한 물에의 유화 분산 및 쇄신장 반응에 의해 얻을 수 있는, 전술한 폴리우레탄 수지의 유화 분산액을 그대로 이용할 수 있다. 또한, 수분산액 (I)은 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 함유하는 것이지만, 적절히 유화제를 함유시켜도 된다.

[0197] 또한, 이러한 수분산액 (II)는, 상기 (B) 성분인 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 30 내지 70질량%(보다 바람직하게는 30 내지 60질량%)의 수분산액(유화 분산액)인 것이 바람직하다. 이러한 수분산액 (II)를 사용함으로써 목적으로 하는 발포체를 보다 효율적으로 형성하는 것이 가능해진다. 이러한 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 상기 하한 미만이면, 이것을 사용하여 얻어지는 발포체의 감촉이 저하되는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면 발포체 형성용 조성물을 효율적으로 제조하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 이러한 수분산액 (II)로서는, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제 방법으로서 상술한 조제 방법을 채용한 경우에, CA 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 중화물의 자기 유화에 의한 물에의 유화 분산 및 쇄신장 반응에 의해 얻을 수 있는, 전술한 폴리우레탄 수지의 유화 분산액을 그대로 이용할 수 있다. 또한, 수분산액 (II)는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 함유하는 것이지만, 적절히 유화제를 함유시켜도 된다.

[0198] 또한, 이러한 수분산액 (I) 및 (II)로서는, 보다 높은 발포 배율로 발포시키는 것을 가능하게 하면서 보다 높은 박리 강도가 얻어진다는 관점, 및 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 보다 균일한 상태로 할 수 있음과 함께, 보다 용이하게 조제할 수 있다는 관점에서, 수분산액 (I) 및 (II) 중의 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분) 및 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 총량(합계량)이, 발포체 형성용 조성물의 총량에 대하여 30 내지 60질량%(보다 바람직하게는 35 내지 55질량%)가 되도록 하고, 수분산액 (I) 및 (II)를 이용하는 것이 바람직하다.

[0199] 또한, 이러한 발포체 형성용 조성물은, 제조 시에 발포하지 않도록 상기 각 성분을 살짝 교반하여 조제해도 되고, 또는 발포체 형성용 조성물의 조제 후에 해당 조성물을 발포체의 조제에 즉시 이용하는 경우 등에는, 제조 시에, 각 성분을 발포하게 혼합(교반)하여, 발포체 형성용 조성물을 조제하면서 발포시켜, 발포 조성물(발포한 기포가 포함되는 형태의 발포체 형성용 조성물)로서 발포체 형성용 조성물을 조제해도 된다. 또한, 이러한 발포 조성물은, 각 성분의 혼합액을 포함하는 발포체 형성용 조성물을 미리 조제해두고, 이것을 기계 발포하게 혼합하여 제조해도 된다. 이와 같이, 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, 그 조성물 중에 발포한 기포가 포함되는 형태의 발포 조성물로서 조제해도 된다.

[0200] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물(상술한 발포 조성물의 형태로 되어 있어도 됨)로서는, 점도가 500 내지 30,000mPa·s(보다 바람직하게는 1,000 내지 10,000mPa·s)인 것이 바람직하다. 이러한 점도가 상기 하한 미만이면, 발포 시에 기포가 사라지는 것을 충분히 억제하는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 이에 의해 충분히 높은 발포 배율로 발포시키는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 취급이 곤란해지는 경향이 있고, 발포시키는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 이러한 점도로서는, 20℃의 온도 조건 하에서, BM형 점도계, 4호 로터, 60rpm의 조건에서 측정하는 방법에 의해 측정되는 값을 채용한다.

[0201] 이상, 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 대하여 설명하였지만, 이하, 본 발명의 발포체의 제조 방법 및 발포체에 대하여 설명한다.

[0202] [발포체의 제조 방법 및 발포체]

[0203] 본 발명의 발포체의 제조 방법은, 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 발포시킨 발포 조성물을 얻는 공정과, 해당 발포 조성물을 기재에 도포하고, 건조 경화시켜 기재 상에 상기 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층이 형성된 발포체를 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다. 또한, 본 발명의 발포체는, 기재와, 해당 기재 상에 적층된, 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 발포체는, 상기 본 발명의 발포체의 제조 방법에 의해 얻어지는 것이면 바람직하다. 이하, 상기 본 발명의 발포체의 제조 방법을 각 공정별로 나누어 설명한다.

[0204] (발포 조성물을 얻는 공정)

[0205] 이러한 발포 조성물을 얻는 공정은, 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 발포시킨 발포 조성물을 얻는 공정(발포한 상태의 발포체 형성용 조성물인 발포 조성물을 얻는 공정)이다. 이러한 공정은, 미리 미발포 상태의 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 준비해두고, 이것을 교반하여 기계 발포시켜 발포 조성물을 얻는 공정(I)로 해도 되고, 또는 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물에 함유시키기 위한 각 성분(상기 (A) 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (B) 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지, 상기 (C) 가교제, 상기 (D) 기포제, 상기 (E) 증점제, 상기 (F) 물)을 준비하여, 이들을 혼합·교반하고, 각 성분이 혼합물을 포함하는 발포체 형성용 조성물을 조제하면서 발포시켜 조성물 중에 발포한 기포가 포함되는 형태의 발포 조성물(발포체 형성용 조성물을 발포시킨 것: 발포체 형성용 조성물의 일 형태(발포 형태))을 얻는 공정 (II)로 해도 된다.

[0206] 이러한 공정에 있어서, 상기 발포체 형성용 조성물로서는, 상기 수분산액 (I), 상기 수분산액 (II), 상기 (C) 성분, 상기 (D) 성분 및 상기 (E) 성분을 혼합함으로써 얻어진 것이면(또한, (F) 성분의 물은 상기 수분산액 (I) 및 상기 수분산액 (II) 중의 물에 의해 얻어지는 조성물 중에 함유됨)이 바람직하다.

[0207] 또한, 이와 같이 발포체 형성용 조성물(상기 (A) 내지 (E) 성분의 수분산액: 액상의 조성물)을 발포시키는 방법(공정 (II)에 있어서 조성물을 조제하면서 발포시키는 경우의 발포 방법도 포함한다.)으로서는, 예를 들어 통상의 배치식 교반기, 예를 들어 호바트 믹서, 휩퍼, 디스퍼 등으로 소정의 발포 배율이 되게 공기를 혼입시키면서 기계적으로 교반함으로써, 크림상으로 발포한 분산액으로서 얻는 방법을 채용할 수 있다. 이러한 발포 방법으로서는, 양산화의 관점에서, 오크스 믹서, 핀 믹서 등에서 정량의 공기를 송입하면서 연속적으로 교반하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0208] 이와 같이 하여 발포시킬 때는, 발포체 형성용 조성물을 1.5 내지 5배(보다 바람직하게는 2 내지 5배, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 4.5배)의 발포 배율로 발포시키는 것이 바람직하다. 이러한 발포 배율이 상기 하한 미만이면, 충분히 고도의 감촉을 갖는 발포체를 형성하는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면, 얻어지는 발포체의 강도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 발포 배율은, 발포 전후의 조성물의 체적에 기초하여 산출되는 값([발포 후의 체적]/[발포 전의 체적])을 채용한다.

[0209] 이러한 발포 조성물(액상의 발포물)로서는, 점도가 3,000 내지 100,000mPa·s(보다 바람직하게는 5,000 내지 80,000mPa·s)인 것이 바람직하다. 이러한 점도가 상기 하한 미만이면, 발포시킬 때 파포를 충분히 억제하는 것이 곤란해져(기포가 사라지는 것을 충분히 억제하는 것이 곤란해져), 충분한 발포 배율로 발포시키는 것이 곤란해지는 경향이 있고, 이에 의해 얻어지는 발포체의 감촉이 저하되어버리는 경향이 있고, 한편, 상기 상한을 초과하면 취급이 곤란해지고, 도공이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 이러한 점도로서는, 20℃의 온도 조건 하에 있어서, BM형 점도계, 4호 로터, 60rpm의 조건에서 측정하는 방법에 의해 측정되는 값을 채용한다.

[0210] (발포체를 얻는 공정)

[0211] 본 발명에 있어서, 발포체를 얻는 공정은, 상기 공정에 의해 얻어진 발포 조성물을 기재에 도포하고, 건조 경화시켜 기재 상에 상기 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층이 형성된 발포체를 얻는 공정이다.

[0212] 이러한 기재로서는, 특별히 제한되지 않고, 이형지, 표피층용 재료, 섬유 기재 등을 들 수 있고, 용도에 따라서 공지된 기재 중에서 적절한 것을 적절히 선택하여 이용하면 된다. 또한, 이러한 표피층용 재료, 섬유 기재 등으로서는, 후술하는 피혁용재에 있어서 설명하는 것과 동일한 것을 적절히 이용해도 된다.

[0213] 또한, 상기 발포 조성물을 기재에 도포하는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 도포 방법을 적절히 이용할 수 있고, 예를 들어 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 나이프 코팅법, 리버스 코팅법, 키스 코팅법, 콤마 코팅법, 립 코팅법 등을 들 수 있다.

[0214] 또한, 상기 발포 조성물을 기재에 도포할 때의 조건은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 얻어지는 발포체의 감촉과 강도가 보다 고도의 것으로 되는 점에서, 건조 후의 두께의 평균값이 0.7 내지 3.0㎜가 되게 도포하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 두께의 평균값은, 전자 현미경을 사용하여 단면을 관찰하고, 해당 단면의 전자 현미경 사진에 기초하여, 임의의 복수 개소(바람직하게는 3군데 이상)의 측정 개소의 두께를 측정하고, 그의 평균값을 계산함으로써 구할 수 있다.

[0215] 또한, 이와 같이, 상기 발포 조성물(예를 들어, 기계 발포한 분산액 상태의 상기 발포체 형성용 조성물을 포함하는 조성물)을 도포한 후에 건조 경화하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 열풍 건조기, 적외선 조사 건조기, 마이크로파조사 건조기, 습열 건조기의 종래 공지된 건조기 내에서 건조시킴으로써, 경화시키는 방법을 적절히 채용할 수 있다. 이러한 건조 경화 공정에서의 건조 조건은, 기재의 내열 온도에 의해 적절히 변화시키면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 온도를 80 내지 120℃로 하는 것이 바람직하다.

[0216] 또한, 본 발명에 있어서는, 발포체의 조제에 상기 발포체 형성용 조성물을 사용하고 있기 때문에, 상기 건조 경화 공정에 있어서 상기 발포 조성물의 수축을 충분히 억제할 수 있고, 경화한 후의 발포층의 두께를 충분한 것으로 하는 것이 가능함과 함께, 상기 발포체 형성용 조성물의 기포성이 충분히 높은 점에서, 얻어지는 발포체의 유연성과 반발 탄성의 관점에서 발포체를 충분한 감촉을 갖는 것으로 하는 것도 가능하다.

[0217] 이와 같이 하여, 상기 발포 조성물을 기재에 도포하고, 건조 경화시킴으로써, 기재 상에 상기 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층이 형성된 발포체를 얻을 수 있다. 즉, 이와 같이 하여 얻어지는 발포체는, 기재와, 해당 기재 상에 적층된, 상기 본 발명의 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층을 구비하는 것이 된다. 이러한 발포 수지층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 얻어지는 발포체의 감촉과 강도가 보다 고도의 것으로 되는 점에서, 그 두께의 평균값이 0.7 내지 3.0㎜(보다 바람직하게는 0.7 내지 2.5㎜)인 것이 바람직하다. 이러한 발포체는 피혁용 재료(피혁용제: 피혁상 적층체)에 적합하게 이용할 수 있다. 이하, 본 발명의 피혁용재에 대하여 설명한다.

[0218] [피혁용재]

[0219] 본 발명의 피혁용재는 상기 본 발명의 발포체를 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이와 같이, 본 발명의 피혁용재는 적어도 상기 발포체를 구비하기 때문에, 적층 구조를 갖고, 소위 피혁상 적층체로서 이용되는 것이다.

[0220] 이와 같이, 본 발명의 피혁용재의 구성은, 상기 본 발명의 발포체를 포함하는 것이면 되고 특별히 제한되지 않으며, 공지된 발포체를 포함하는 피혁용재와 동일한 구성으로 할 수 있다. 이러한 본 발명의 피혁용재의 구성으로서는, 예를 들어 상기 발포체의 기재로서 표피층용 재료(예를 들어, 이형지 상에 표피층을 형성한 것(이형지를 박리하여 표피층만으로 한 것이어도 됨) 등)를 사용하는 경우에는, 해당 발포체의 표피층(기재)의 측과 반대측의 표면 상(발포층의 표면 상)에 접착층을 통해 섬유 기재를 적층한 구성으로 해도 된다. 이러한 섬유 기재로서는, 예를 들어 부직포나 패브릭을 들 수 있다.

[0221] 이러한 피혁용재를 형성하는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법을 적절히 이용할 수 있으며, 예를 들어 이형지에 표피층 형성용 조성물을 도포하여, 건조시킴으로써 이형지 상에 표피층(기재)을 형성하고, 해당 표피층(기재) 상에 상기 발포체 형성용 조성물을 기계 발포한 발포 조성물을 도포하고, 건조 경화함으로써 발포체를 형성하고, 또한 그 발포체의 발포층(발포 수지층)의 표면 상에 접착층 형성용 조성물을 도포하고, 그대로 섬유 기재(예를 들어, 부직포나 패브릭 등)를 접합하여 건조시킴으로써 적층체를 포함하는 피혁용재를 형성하는 웨트 라미네이트법, 또는 접착층 형성용 조성물을 먼저 건조시킨 후에 접합함으로써 적층체를 포함하는 피혁용재를 형성하는 드라이 라미네이트법 등의 이형지 전사법; 이형지에 표피층 형성용 조성물을 도포하고, 건조시킴으로써 표피층용 재료를 형성함과 함께, 별도로 기재로서 섬유 기재를 사용하여 섬유 기재(기재) 상에 발포 수지층이 형성된 상기 본 발명의 발포체를 형성하고, 상기 표피층용 재료를 열에 의해 상기 발포체와 접합함으로써 적층체를 포함하는 피혁용재를 형성하는 열전사법; 기재로서 섬유 기재를 사용하여 섬유 기재(기재) 상에 발포 수지층이 형성된 상기 본 발명의 발포체를 형성한 후, 해당 발포체 상에 직접 표피층 형성용 조성물을 도포하여 건조시키는 방법; 등을 들 수 있다.

[0222] 이러한 피혁용재의 형성 방법을 채용하는 경우에 있어서, 상기 표피층 형성용 조성물로서는, 특별히 제한되지 않고, 인공 피혁이나 합성 피혁의 표피층을 형성하기 위해 이용하는 것이 가능한 공지된 수지 조성물을 적절히 이용할 수 있고, 예를 들어 일본 특허 공개 제2008-248174호 공보 등에 기재되어 있는 수성 폴리우레탄 수지 조성물을 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 이형지 또는 발포체 상에 표피층 형성용 조성물을 도포하는 방법으로

서는, 특별히 제한되지 않지만, 스프레이법, 롤 코팅법, 그라비아 코팅법, 나이프 코팅법, 리버스 코팅법, 키스 코팅법, 콤마 코팅법, 립 코팅법 등으로 도포하는 다이렉트 코팅법 등을 들 수 있다.

[0223] 또한, 표피층 형성용 조성물을 도포할 때에는, 가공 적정을 향상시키기 위해 표피층 형성용 조성물의 점도를 조정하는 것이 바람직하고, 전술한 바와 같은 증점제를 혼합하는 하거나 하여, 점도를 2500 내지 15000mPa·s(BM형 점도형, 4호 로터, 6rpm)로 조정하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 이러한 표피층 형성용 조성물을 도포 후에 건조하는 방법으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 열풍 건조기, 적외선 조사 건조기, 마이크로파조사 건조기, 습열 건조기의 종래 공지된 건조기 내에서, 온도 70 내지 130℃ 정도에서 10초 내지 3분간 건조시키면 된다.

[0224] 이러한 피혁용재(피혁상 적층체)을 형성하는 방법 중에서는, 얻어지는 피혁상 적층체의 품위나 물성의 면과, 얻어지는 표피층의 물성이 보다 향상된다는 관점에서, 이형지 전사법이 바람직하고, 그러한 이형지 전사법 중에서도, 드라이 라미네이트법을 채용하는 것이 보다 바람직하다.

[0225] 여기서, 드라이 라미네이트법에 대하여, 더욱 상세하게 설명한다. 이러한 접착층 형성용 조성물로서는, 특별히 제한되지 않고, 접착층을 형성하는 것이 가능한 공지된 조성물을 적절히 이용할 수 있다. 그리고, 이러한 드라이 라미네이트법으로서는, 예를 들어 접착층 형성용 조성물에 증점제를 혼합하여 점도를 2500 내지 15000mPa·s(BM형 점도형 4호 로터, 6rpm)로 한 후에, 해당 접착층 형성용 조성물을 발포체의 발포 수지층의 표면 상에 코팅하고, 70 내지 130℃의 건조기에서 10초 내지 3분간 건조시키고, 이어서 접착층 형성용 조성물의 도포면과 섬유 기재를, 온도가 20 내지 150℃, 압력이 10 내지 300kg/cm^2인 닙롤에서 라미네이트한 후, 접착성 안정화를 위해 30 내지 70℃에서 1 내지 3일간 에이징함으로써 라미네이트하는 방법을 채용해도 된다. 이에 의해, 적층 상태의 피혁용재(피혁상 적층체)를 얻을 수 있다.

[0226] 또한, 이러한 피혁용재(피혁상 적층체)가 섬유 기재를 구비하는 구성의 것인 경우, 상기 섬유 기재로서는, 일반적으로 피혁용재에 사용되는 섬유 기재이면 되고, 특별히 제한없이 이용할 수 있고, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있다. 이러한 섬유 기재의 소재로서는, 예를 들어 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴 등의 합성 섬유 및 이들의 개량 섬유; 양모, 견, 목면, 마 등의 천연 섬유; 아세테이트, 레이온 등의 반합성 섬유를 들 수 있다. 또한, 이러한 섬유 기재의 형상으로서는, 예를 들어 직편포, 부직포 등의 섬유 시트상의 형상을 들 수 있다. 또한, 이러한 섬유 기재로서는, 섬유 시트상의 섬유 기재에 폴리우레탄 수지 조성물을 코팅 가공(발포 코팅도 포함함) 또는 함침 가공하여 마이크로포러스를 형성한 다공질체를 사용할 수 있고, 본 발명에 있어서는 이러한 다공질체를 사용하는 것이 특히 적합하다. 또한, 피혁 등의 천연 피혁 소재도 섬유 기재로서 사용할 수 있다.

[0227] 또한, 이러한 섬유 기재에 관한 섬유의 굵기 및 형상도 특별히 한정되지 않는다. 또한, 이러한 섬유로서 극세 섬유를 사용하는 것도 가능하며, 예를 들어 극세 섬유화 시에 해도형, 분할 또는 박리형, 직방형, 오렌지필형 중의 어느 섬유를 사용해도 된다. 해도 섬유를 사용하는 경우, 극세화 방법으로서는 바다 성분 또는 섬 성분을 톨루엔 등의 유기 용제 처리에 의한 용해 추출법, 알칼리 등에 의한 분해 추출법, 고압 수류에 의한 워터 제트법 등을 들 수 있지만, 극세화 방법에 대하여 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0228] 이러한 본 발명의 피혁용재(피혁상 적층체)는 인공 피혁이나 합성 피혁의 재료 또는 그것으로서 이용하는 것에 적합하고, 예를 들어 차량, 가구, 의료, 구두, 가방, 주머니 모양 물건, 샌들, 잡화 등에 이용되는 가죽 유사물의 재료와 같은 용도 등에 특히 적합하게 사용할 수 있다.

[0229] [실시예]

[0230] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0231] 우선, 각 실시예 등에서 사용하는 성분의 조제 방법을 이하에 기재한다.

[0232] (조제예 1: 표피층 형성용 재료의 조제)

[0233] <표피층 형성용 수성 폴리우레탄 수지 조성물의 조제 공정>

[0234] 우선, 하기 조성에서 각 성분을 혼합하여 조액하여 액상의 조성물을 얻은 후, 해당 액상의 조성물을 25℃의 온도 조건 하에서 1일간(24시간) 정치하여 표피층 형성용 수성 폴리우레탄 수지 조성물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 조성물의 점도는 3200mPa·s(BM형 점도계, 4호 로터, 60rpm)였다.

[0235] [표피층 형성용 수성 폴리우레탄 수지 조성물의 조성(각 성분의 사용량)]

[0236] 에바파놀 HA-107C(닛카 가가쿠 가부시키가이샤제, 수성 폴리우레탄 수지의 수분산물) 100g

[0237] 네오스티커 N(닛카 가가쿠 가부시키가이샤제, 회합형 증점제) 3g

[0238] NXH-6022(닛카 가가쿠 가부시키가이샤제, 소포제) 0.1g.

[0239] <표피층 형성용 재료의 조제 공정(표피층의 조제 공정)>

[0240] 이어서, 상술한 바와 같이 하여 얻어진 표피층 형성용 수성 폴리우레탄 수지 조성물을, 이형지(아사히 롤 가부시키가이샤, 아사히 릴리스 AR-148) 상에, 건조 후의 막 두께가 30㎛가 되도록 도포하고, 핀 텐터를 사용하여 온도 80℃에서 2분간 건조시킨 후, 추가로 120℃에서 시간 1분의 조건에서 건조시켜, 이형지 상에 표피층을 형성하여, 표피층 형성용 재료를 얻었다.

[0241] (조제예 2: 술포네이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((A) 성분)의 조제)

[0242] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 1,6-헥산디올을 원료로 하는 폴리카르보네이트디올(우베 고산사제의 상품명 「ETERNACOLL UH-100」, 중량 평균 분자량 1,000) 213.8질량부, 디부틸주석디라우레이트 0.002질량부 및 아세톤 75질량부를 투입하고, 균일하게 혼합한 후, 이소포론디이소시아네이트 73.0질량부를 첨가하여, 80℃에서 90분간 반응시켜, 유리 이소시아네이트기의 함유량이 2.7질량%인 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 아세톤 용액을 얻었다.

[0243] 상기 용액을 50℃ 이하로 냉각시킨 후, 상기 용액에 대하여 아세톤 625.0질량부를 첨가하고, 그 후 추가로 30℃ 이하로 냉각시키고, 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄술폰산나트륨을 포함하는 수용액(45질량%의 수용액)을 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄술폰산나트륨의 첨가량이 10.2질량부가 되도록 하여 첨가하고, 즉시 디스퍼 블레이드를 사용하여 교반하면서 물 425.7질량부를 서서히 첨가하여, 술포네이트기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머를 유화 분산시킨 유화 분산액을 얻었다. 그리고, 에틸렌디아민을 물에 용해한 폴리아민 수용액 33질량부(에틸렌디아민의 농도: 20질량%, 에틸렌디아민: 6.6질량부 및 물: 26.4질량부)를 상기 유화 분산액에 첨가하고, 35℃에서 60분간 쇄신장 반응시킨 후, 불휘발분의 양이 60.0질량%가 되도록, 감압(95KPa) 조건 하, 35℃에서 탈용제(탈아세톤)를 행하여, 술포네이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(폴리카르보네이트계 수성 우레탄 수지: 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 60질량%, 점도가 120mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)인 것이고, 술포네이트기를 갖는 폴리우레탄 수지의 평균 입자 직경은 400nm였다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 수지는 100g당 8.1밀리당량(계산값)의 SO_3을 갖는 것이었다. 또한, 얻어진 유화 분산액(수분산액)의 일부를 사용하여, 농도가 40질량%인 유화 분산액(용매: 물)을 조제하고, 그 유화 분산액을 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0244] (조제예 3: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0245] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 폴리카르보네이트디올(아사히 가세이 가부시키가이샤제의 상품명 「듀라놀 T5652」, 수산기가 56.1mgKOH/g, 수평균 분자량: 2000) 282.1g, 에틸렌글리콜 1.8g, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 38.8g, 디페닐메탄디이소시아네이트 55.5g, 2,2-디메틸올프로피온산 16.8g을 첨가한 후, 용매로서의 메틸에틸케톤 157.0g과, 아민계 촉매(산아프로 가부시키가이샤제의 상품명 「U-CAT SA-603」)의 1질량% 메틸에틸케톤 용액 11.3g을 첨가하고, 80℃에서 3시간 반응시켜, 유리 이소시아네이트기의 함유량이 1.10질량%인 카르복시기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

[0246] 이어서, 상기 용액을 50℃ 이하로 냉각시킨 후, 트리에틸아민 12.7g을 첨가하고, 40℃에서 30분간 중화 반응을 행하여 카르복시기를 중화하였다. 이러한 카르복시기의 중화를 행한 후의 용액을 30℃ 이하로 냉각시키고, 이어서 디스퍼 블레이드를 사용하여 물 633.8g을 서서히 첨가하고, 카르복실레이트기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 중화물을 유화 분산시켜, 유화 분산액을 얻었다. 그리고, 피페라진2수화물 9.3g을 물 23.1g에 용해한 폴리아민 수용액을 상기 유화 분산액에 첨가하고, 40℃에서 60분간 쇄신장 반응시킨 후, 불휘발분의 양이 40.0질량%가 되도록, 감압(95KPa) 조건 하, 35℃에서 탈용제(탈메틸에틸케톤)를 행하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산

액)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점도 100mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)인 것이고, 카르복실레이트기를 갖는 폴리우레탄 수지의 평균 입자 직경은 110nm였다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 수지는 100g당 31밀리당량(계산값)의 COO를 갖는 것이었다. 또한, 얻어진 유화 분산액(수분산액)의 일부를 사용하여, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0247] (조제예 4: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0248] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 폴리카르보네이트디올(아사히 가세이 가부시키가이샤제의 상품명 「듀라놀 T5652」, 수산기가 56.1mgKOH/g, 수평균 분자량: 2000) 282.1g 및 메틸에틸케톤 110.0g을 투입하고, 균일하게 혼합하여 혼합액을 얻은 후, 해당 혼합액 중에 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 55.5g을 첨가하고, 60℃에서 120분간 반응시켜, 유리 이소시아네이트기의 함유량이 0.5질량%인 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액(이소시아네이트기 말단 프리폴리머 용액)을 얻었다(1단째의 반응 공정).

[0249] 이어서, 상기 이소시아네이트기 말단 프리폴리머 용액을 40℃ 이하로 냉각시킨 후, 에틸렌글리콜 1.8g, 2,2-디메틸올프로피온산 16.8g, 및 아민계 촉매(산아프로 가부시키가이샤제의 상품명 「U-CAT SA-603」)의 1질량% 메틸에틸케톤 용액 11.3g을 첨가하여, 60℃까지 승온하고, 60℃에서 120분간 반응시킴으로써, 카르복시기를 갖는 수산기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다(2단째의 반응 공정). 이 때, 유리 이소시아네이트기는 관측되지 않았다.

[0250] 이어서, 상기 카르복시기를 갖는 수산기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액에, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI) 38.8g, 및 비스무스계 촉매(닛토카세이 가부시키가이샤제의 상품명 「네오스탄 U-600」)의 10질량% 메틸에틸케톤 용액 1.1g을 첨가하여 80℃까지 승온하고, 80℃에서 180분간 반응시켜 유리 이소시아네이트기의 함유량이 1.10질량%인 카르복시기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다(3단째의 반응 공정).

[0251] 그 후, 상기 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 12.7g을 첨가하고, 30℃에서 60분간 중화 반응을 행하여, 카르복시기를 중화한 후, 강교반 하에 이온 교환수 633.8g을 서서히 첨가하여, 카르복실레이트기를 갖는 이소시아네이트기 말단 프리폴리머의 중화물을 유화 분산시켜, 유화 분산물을 얻었다. 이어서, 상기 유화 분산물에, 피페라진2수화물 9.3g을 물 23.1g에 용해시켜 첨가하고, 40℃에서 60분간 쇄신장 반응시킨 후, 불휘발분의 양이 40.0질량%가 되도록, 감압(95KPa) 조건 하, 35 내지 45℃에서 탈용제(탈메틸에틸케톤)를 행하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다(4단째의 반응 공정).

[0252] 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점도 93mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)인 것이고, 카르복실레이트기를 갖는 폴리우레탄 수지의 평균 입자 직경은 103nm였다. 얻어진 폴리우레탄 수지 100g당 31밀리몰 당량(계산값)의 COO를 갖는 것이었다. 또한, 얻어진 폴리우레탄 수지는, 제조에 사용한 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI)의 몰비(MDI:H12MDI)가 60:40이 되는 것이었다. 또한, 얻어진 카르복실레이트기를 갖는 폴리우레탄 수지의 수유화 분산물은, 90℃로 가열해도 겔화하지 않고, 감열 응고성이 없는 것이었다. 또한, 얻어진 유화 분산액(수분산액)의 일부를 사용하여, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0253] (조제예 5: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0254] 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI)의 몰비(MDI:H12MDI)가 60:40으로부터 5:95가 되게, MDI의 사용량을 4.6g으로 변경함과 함께, H12MDI의 사용량을 91.5g으로 변경한 것 이외에는, 조제예 4와 동일한 방법을 채용하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다.

[0255] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점

도 100mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)의 것이고, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0256] (조제예 6: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0257] 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI)의 몰비(MDI:H12MDI)가 60:40으로부터 10:90이 되도록, MDI의 사용량을 9.2g으로 변경함과 함께, H12MDI의 사용량을 86.8g으로 변경한 것 이외에는, 조제예 4와 동일한 방법을 채용하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다.

[0258] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점도 98mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)의 것이고, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0259] (조제예 7: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0260] 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI)의 몰비(MDI:H12MDI)가 60:40으로부터 30:70이 되도록, MDI의 사용량을 27.6g으로 변경함과 함께, H12MDI의 사용량을 67.6g으로 변경한 것 이외에는, 조제예 4와 동일한 방법을 채용하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다.

[0261] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점도 110mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)의 것이고, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0262] (조제예 8: 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지((B) 성분)의 조제)

[0263] 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트(H12MDI)의 몰비(MDI:H12MDI)가 60:40으로부터 50:50이 되도록, MDI의 사용량을 46.2g으로 변경함과 함께, H12MDI의 사용량을 48.4g으로 변경한 것 이외에는, 조제예 4와 동일한 방법을 채용하여, 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다.

[0264] 또한, 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 40질량%, 점도 180mPa·s(BM 점도계, 2호 로터, 60rpm)의 것이고, 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 수성 폴리우레탄 수지가 계면 활성제를 사용하지 않고 물에 분산된 상태로 되어 있는 점에서, 자기 유화 타입의 수성 폴리우레탄 수지인 것도 알았다.

[0265] 여기서, 조제예 3 내지 8에서 얻어진 카르복실레이트기를 갖는 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지에 대하여, 각 수지의 제조에 사용한 원료(모노머)의 사용 비율(몰비)을 표 1에 나타낸다.

표 1

		조제예3	조제예4	조제예5	조제예6	조제예7	조제예8
반응 방식		원샷	4단	4단	4단	4단	4단
모노머 (몰비)	디페닐메탄디이소시아네이트 (MDI)	60	60	5	10	30	50
	디시클로헥실메탄디이소시아네이트 (H12MDI)	40	40	95	90	70	50
	폴리카르보네이트디올 (상품명「듀라놀 T5652」)	38	38	38	38	38	38
	에틸렌글리콜	8	8	8	8	8	8
	2, 2-디메틸올프로피온산	34	34	34	34	34	34
	피페라진	20	20	20	20	20	20

[0266]

[0267] (조제예 9: 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 조제)

[0268] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 흡입관을 구비한 4구 플라스크에, 수평균 분자량 3,000의 폴리카르보네이트디올(가부시키가이샤 쿠라레제, 상품명 「쿠라레 폴리올 C-3090」) 152.6질량부, 트리메틸올프로판 1.8질량부, 1,4-부탄디올 1.8질량부, 폴리에테르계 폴리올인 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 랜덤 공중합 글리콜(가부시키가이샤 ADEKA제, 상품명 「아데카 폴리에테르 PR-3007」, 수평균 분자량: 3,000, 옥시에틸렌기 함유량: 70질량%) 6.0질량부, 용매로서 메틸에틸케톤 49.2질량부를 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 또한 유기 폴리이소시아네이트인 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 34.6질량부, 촉매로서의 비스무스트리스(2-에틸헥사노에이트) 0.02질량부를 첨가하고, 온도가 80±5℃가 되도록 하여 90분간 반응시켜, 우레탄 프리폴리머 중의 유리 이소시아네이트기 함유량이 1.34%인 말단 이소시아네이트기 함유 우레탄 프리폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 메틸에틸케톤 용액에, 반응 억제제로서 인산2수소나트륨 1.0질량부, 유화제로서 폴리옥시에틸렌트리스티릴페닐에테르형 비이온 계면 활성제(트리스티렌화페놀의 에틸렌옥시드 20몰 부가물) 8.9질량부를 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 물 290질량부를 서서히 첨가하여 교반하고, 상기 말단 이소시아네이트기 함유 우레탄 프리폴리머를 유화 분산시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액에, 쇄신장제로서 피페라진6수화물의 20% 수용액 27.3질량부(피페라진6수화물로서 5.46질량부) 및 디에틸렌트리아민의 20% 수용액 3.75질량부(디에틸렌트리아민으로서 0.75질량부)를 첨가하고, 온도가 40±5℃가 되도록 하면서 90분간 교반한 후, 불휘발분의 양이 47.0질량%가 되도록, 감압(95KPa)의 조건 하, 40℃에서 탈용제(탈메틸에틸케톤)를 행하여, 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지(강제 유화형 폴리카르보네이트계 수성 우레탄 수지)의 유화 분산액(수분산액)을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 유화 분산액은, 불휘발분의 양이 47.0질량%, 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량이 45.0질량%, 유화제(트리스티렌화페놀의 에틸렌옥시드 20몰 부가물)의 함유량이 2.0질량%, 점도(20℃)가 40mPa·s, 폴리우레탄 수지의 평균 입자 직경이 0.3㎛였다. 또한, 이와 같이 하여 얻어진 폴리우레탄 수지는, 그 모노머의 종류로부터도 명백한 바와 같이, 술포기, 술포네이트기, 카르복시기, 카르복실레이트기, 제4급 암모늄기와 같은 친수성 관능기를 갖지 않고, 또한 물에 분산시키기 위해 계면 활성제가 필요하였기 때문에, 강제 유화 타입의 폴리우레탄 수지(강제 유화형의 폴리우레탄 수지)인 것을 알았다. 또한, 얻어진 유화 분산액(수분산액)의 일부를 사용하여, 농도가 40질량%인 유화 분산액(용매: 물, 상기 유화제를 포함함)을 조제하고, 그 유화 분산액을 20℃에서 12시간 정치한 바, 유화 분산액 중에 있어서 분리나 침강이 관찰되지 않고, 얻어진 폴리우레탄 수지가 수성의 수지인 것이 확인되었다.

[0269] (조제예 10: 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 조제)

[0270] 무수 말레산 1몰에 대하여 파민 CS(가오 가부시키가이샤제) 1몰을 통상적인 방법을 따라서 반응시킨 후, 가성소다(1.1몰)와 물을 첨가하여 중화하여 반응액을 얻었다. 그 후, 얻어진 반응액에 무수 중아황산소다(1.2몰)를 첨가하여 더 반응시켜, 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 35질량% 수용액을 얻었다.

[0271] (각 실시예에서 이용한 유화 분산액 등에 대하여)

[0272] 이하, 각 실시예에서 이용한 유화 분산액의 종류 등에 대하여 설명한다.

[0273] <i> 조성물에 (A) 성분(제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)을 도입하기 위해 이용한 유화 분산액[(A) 성분 도입용 성분]에 대하여

[0274] 조제예 2에서 얻어진 술포네이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(수분산액: (A) 성분(조제예 2에서 얻어진 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)의 함유량 60질량%, 용매(물)의 함유량 40질량%).

[0275] <ii> 조성물에 (B) 성분(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지)을 도입하기 위해 이용한 유화 분산액[(B) 성분 도입용 성분]에 대하여

[0276] 조제예 3 내지 8에서 얻어진 카르복실기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(수분산액: (B) 성분(조제예 3 내지 8에서 얻어진 제2 자기 유화형 폴리우레탄 수지)의 함유량 40질량%, 용매(물)의 함유량 60질량%) 중 어느 1종.

[0277] (또한, 참고예에서는, (B) 성분 도입용 성분을 이용하는 대신에 조제예 9에서 얻어진 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(수분산액)을 이용).

[0278] <iii> 조성물에 (C) 성분(가교제)을 도입하기 위해 이용한 성분[(C) 성분 도입용 성분]에 대하여

[0279] 바이히듈 3100(폴리에테르 변성 지방족 폴리이소시아네이트((C) 성분), 폴리에테르 변성 지방족 폴리이소시아네이트의 함유량(고형분) 100질량%, 스미까 고베스트로우레탄제).

[0280] <iv> 조성물에 (D) 성분(기포제)을 도입하기 위해 이용한 성분[(D) 성분 도입용 성분]에 대하여

[0281] 스테아르산암모늄의 수용액(스테아르산암모늄의 함유량(고형분) 30질량%, 용매(물) 70질량%: 이하, 경우에 따라서 「스테아르산암모늄」을 「화합물 (D1)」이라 칭함)

[0282] 조제예 10에서 얻어진 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 수용액(술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 함유량(고형분) 35질량%, 용매(물) 65질량%: 이하, 경우에 따라서 「술포숙신산모노알킬아미드나트륨염」을 「화합물 (D2)」라 칭함)

[0283] 펄클리트(C8알킬황산모노에탄올아민염, C8알킬황산모노에탄올아민염의 함유량(고형분) 24질량%, 용매(물) 76질량%, 다이이치 가세이 산교 가부시키가이샤사제: 이하, 경우에 따라서 「C8알킬황산모노에탄올아민염」을 「화합물 (D3)」이라 칭함).

[0284] <v> 조성물에 (E) 성분(증점제)을 도입하기 위해 이용한 성분[(E) 성분 도입용 성분]에 대하여

[0285] 비스라이저 AP-2(비이온계 폴리머(회합형 에테르계 증점제: (E) 성분), 산요 가세이 고교 가부시키가이샤제, 비이온계 폴리머의 함유량(고형분) 30질량%, 용매(물) 70질량%)

[0286] (실시예 1)

[0287] 우선, (A) 성분 도입용 성분으로서 조정예 2에서 얻어진 술포네이트기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 함유량 60질량%)을 70질량부, 및 (B) 성분 도입용 성분으로서 조제예 3에서 얻어진 카르복실기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액(제2 자기 유화형 폴리우레탄 수지의 함유량 40질량%)을 30질량부의 비율로 각각 사용하고, 이들의 혼합액을 탁상 휘퍼로 교반함으로써 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액을 얻었다.

[0288] 이어서, 상기 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액에 대하여, (D) 성분 도입용 성분으로서, 스테아르산암모늄의 수용액(스테아르산암모늄의 함유량(고형분) 30질량%)을 2질량부, 조제예 10에서 얻어진 술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 수용액(술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 함유량(고형분) 35질량%)을 4질량부, 펄클리트(C8알킬황산모노에탄올아민염의 함유량(고형분) 24질량%)를 4질량부 첨가함과 함께, (C) 성분 도입용 성분으로서 바이히듈 3100(폴리에테르 변성 지방족 폴리이소시아네이트의 함유량(고형분) 100질량%)을 10질량부 첨가하고, 디스퍼로서 1,000RPM의 회전수로 10분간 교반하여, 혼합액을 얻었다.

[0289] 이어서, 얻어진 혼합액에 대하여, (E) 성분 도입용 성분으로서 비스라이저 AP-2(비이온계 폴리머의 함유량(고형분) 30질량%)을 2질량부 첨가하고, 발포체 형성용 조성물을 얻은 후, 해당 발포체 형성용 조성물을 발포 배율

이 4배가 되도록 더욱 교반하여, 점도가 15000mPas인, 크림상의 기계 발포(발포 배율 4배)한 분산액[발포 조성물(발포한 상태의 발포체 형성용 조성물), 용매: 물, 분산액 중의 (A) 성분 및 (B) 성분의 총량: 44질량%]을 얻었다. 또한, 이러한 발포 배율은, 상기 (E) 성분의 첨가 직후의 발포체 형성용 조성물(미발포의 조성물)의 체적과 발포 후의 조성물의 체적에 기초하여 구한 값([발포 후의 조성물의 체적]/[미발포의 조성물의 체적])이다. 또한, 전술한 바와 같이 하여 얻어진 발포체 형성용 조성물의 조성(총량: 122질량부)은, (A) 성분: 42질량부, (B) 성분: 12질량부, (C) 성분: 10질량부, (D) 성분: 2.96질량부(화합물 (D1): 0.6질량부, 화합물 (D2): 1.4질량부, 화합물 (D3): 0.96질량부), (E) 성분: 0.6질량부, 및 (F) 성분(물): 54.44질량부였다.

[0290] 이어서, 얻어진 분산액(발포 조성물)을, 조제예 1에서 얻어진 표피층 형성용 재료의 표피층 상에, 닥터 나이프를 사용한 나이프 코팅법에 의해 도막의 두께(평균 두께)가 1.8㎜가 되게 도포하고, 열풍 건조기를 사용하여 온도 120℃, 시간 5분의 조건에서 건조하여 도막을 경화시켜, 표피층 상에 발포 수지층이 적층된 발포체를 얻었다. 또한, 이와 같이 하여 얻어진 발포체의 수직 방향의 단면을 전자 현미경에서 측정한 결과, 건조 후의 발포 수지층의 두께(평균의 두께)는 1.8㎜인 것이 확인됨과 함께, 발포 수지층은, 미세하며 균일한 셀 구조를 갖는 다공 구조체인 것이 확인되었다.

[0291] 이어서, 표피층 상에 형성한 발포체 위에, 하기 조성의 접착제를 건조 후의 두께의 평균값이 50㎛가 되도록 도포하고, 핀 텐터를 사용하여 온도 80℃에서 1분간 건조시키고, 추가로 온도 110℃, 시간 1분의 조건에서 건조시켰다. 이와 같이 하여 건조 후, 즉시 폴리에스테르 니트(시키센사제의 상품명 「폴리에스테르 더블피케」, 단위 면적당 중량: 241g/m^2)와 접합하고, 추가로 캘린더를 사용하여 온도 150℃ 및 압력 30kg/cm^2의 조건에서 라미네이트를 행하였다. 그 후, 온도 45℃ 및 습도 40%RH의 조건으로 조정한 항온 항습기 중에서 2일 숙성을 행하고, 이형지를 박리하여 (피혁용 재료(피혁상 적층체))를 얻었다.

[0292] (접착제의 조성(각 성분의 사용량)]

[0293] 에바파놀 HO-38(닛카 가가쿠 가부시키가이샤제, 2액형 수성 폴리우레탄 수지계 접착제의 주제): 100g

[0294] 바이히듈 3100: 10g

[0295] 네오스티커 N(닛카 가가쿠 가부시키가이샤, 회합형 증점제): 1g.

[0296] (비교예 1 내지 4 및 참고예 1)

[0297] 조성물의 제조에 이용하는 성분의 종류 및 사용량을, 각각 표 2에 나타내는 성분의 종류 및 사용량으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 피혁용 재료(피혁상 적층체)를 각각 얻었다. 또한, 표 2 중의 기호 「-」는 그 성분을 함유하지 않은 것(그 성분의 함유량이 0인 것)을 나타낸다.

표 2

		실시예1	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	참고예1
사용량 (질량비)	(A)성분 도입용 성분	70	100	—	—	—	70
	(B)성분 도입용 성분	30	—	100	—	70	—
	강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 도입용 성분	—	—	—	100	30	30
	(C)성분 도입용 성분	10	10	10	10	10	10
	(D)성분 도입용 성분	2	2	2	2	2	2
		4	4	4	4	4	4
		4	4	4	4	4	4
	(E)성분 도입용 성분	2	2	2	4	2	4

(A)성분 도입용 성분	술포네이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예2)
(B)성분 도입용 성분	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예3)
강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 도입용 성분	강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액 (조제예9)
(C)성분 도입용 성분	바이히듈 3100
(D)성분 도입용 성분	스테아르산암모늄 수용액
	술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 수용액 (조제예10)
	폴클리트
(E)성분 도입용 성분	비스라이저 AP-2

[0298]

[0299] [실시예 1, 참고예 1 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 특성에 대하여]

[0300] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 특성을 이하와 같이 하여 평가하였다. 평가 결과를 각각 표 3에 나타낸다.

[0301] <감촉의 평가>

[0302] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)에 대하여, 촉감에 의해 이하의 기준에 따라서 감촉을 평가하였다.

[0303] 5급: 유연하면서 반발 탄성이 매우 풍부한 촉감으로, 매우 우수한 감촉

[0304] 4급: 유연하면서 반발 탄성이 풍부한 촉감으로, 우수한 감촉

[0305] 3급: 유연하면서 반발 탄성을 느껴지는 촉감으로, 충분한 감촉

[0306] 2급: 약간 거칠고 단단하면서 페이퍼 라이크(종이와 같은) 촉감으로, 약간 불충분한 감촉

[0307] 1급: 거칠고 단단하면서 페이퍼 라이크(종이와 같은) 촉감으로, 불충분한 감촉.

[0308] <건조 후의 발포체의 두께의 측정>

[0309] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 제조 시에 얻어진 발포체를 각각 사용하여, 발포체의 수직 방향의 단면을 전자 현미경에서 관찰하고, 해당 발포체 중의 발포 수지층의 평균 두께를 산출하였다. 또한, 발포 수지층의 평균 두께의 측정 시에는, 단면 중의 임의의 3점의 측정 개소에 있어서 각각 두께를 측정하여 평균값을 구하였다. 또한, 각 실시예 등에 있어서 형성된 발포 수지층을 각각 전자 현미경에 의해 단면 관찰한 바, 그의 표면은 모두 충분히 매끄러우며 각 발포 수지층은 모두 두께의 균일성이 충분히 높은 것으로 되어 있었기 때문에, 본 측정에 있어서는 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 형성된 발포 수지층의 평균 두께로서, 임의의 3점의 측정 개소의 두께의 평균값을 채용하였다. 또한, 건조 후의 발포 수지층의 두께의 평균값이, 도포 두께의 평균값(1.8㎜)의 50% 이상의 크기(0.9㎜ 이상)인 경우에는, 충분한 두께를 갖는 양호한 발포체인 것으로 평가할 수 있다.

[0310] <재료 파괴 강도의 측정>

[0311] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)에 대하여, JIS K6854-3:1999(접착제-박리 접착 강도 시험 방법-제3부: T형 박리)에 기재되어 있는 시험과 동일한 시험을 행하여, 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 재료 파괴 강도를 측정하였다. 또한, 시험 시에는, 피혁용 재료(피혁상 적층체)를 사용하여 폭이 2cm인 시험편을 조제하였다. 또한, 이러한 재료 파괴 강도가 4N/cm 이상이면, 충분히 고도의 수준의 재료 파괴 강도를 갖는 피혁용 재료(피혁상 적층체)라고 할 수 있고, 또한 5N/cm 이상이 되는 경우에는, 매우 고도의 재료 파괴 강도를 갖는 매우 양호한 피혁용 재료(피혁상 적층체)라고 평가할 수 있다.

[0312] <발포체 형성용 조성물의 기포성의 평가>

[0313] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 크림상의 기계 발포(발포 배율 4배)한 분산액(발포 조성물)을 얻을 때, (E) 성분 도입용 성분(「비스라이저 AP-2」)을 첨가한 후, 발포 배율이 4배가 될 때까지 소요된 시간을 「4배 발포까지 소요된 시간」으로 표 3에 나타낸다.

[0314] 또한, 표 3에 발포체 형성용 조성물의 조성도 함께 나타낸다. 또한, 표 3 중, (A) 성분은 조제예 2에서 얻어진 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 나타내고, (B) 성분은 조제예 3에서 얻어진 카르복실기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지를 나타내고, 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지는 조제예 9에서 얻어진 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 나타내고, (C) 성분은 폴리에테르 변성 지방족 폴리이소시아네이트를 나타내고, (D) 성분은 화합물 (D1) 내지 화합물 (D3)의 혼합물을 나타내고, (E) 성분은 비이온계 폴리머를 나타내고, (F) 성분은 물을 나타낸다(단, 비교예 3 내지 4 및 참고예 1의 (F) 성분의 수치는, 물만의 수치가 아니고, 물과, 사용한 강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지의 유화 분산액 중에 포함되어 있던 유화제를 포함한 수치이다. 또한, 비교예 3 내지 4 및 참고예 1의 (F) 성분에 있어서의 유화제의 함유량은 각각 2질량부(비교예 3), 0.6질량부(비교예 4), 0.6질량부(참고예 1)임). 또한, 표 3 중의 기호 「-」는, 그 성분을 함유하지 않은 것(그 성분의 함유량이 0인 것)을 나타낸다.

표 3

		실시예1	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	참고예1
조성 [질량부]	(A)성분	42	60	—	—	—	42
	(B)성분	12	—	40	—	28	—
	강제 유화형 수성 폴리우레탄 수지	—	—	—	45	13.5	13.5
	(C)성분	10	10	10	10	10	10
	(D)성분	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96
	(E)성분	0.6	0.6	0.6	1.2	0.6	1.2
	(F)성분	54.44	48.44	68.44	64.84	66.94	54.34
	총량	122	122	122	124	122	124
발포 배율(배)		4	4	4	4	4	4
4배 발포까지 소요된 시간(분)		5	5	10	5	5	5
감촉		5	3	2	1	5	5
건조 후의 발포층의 두께(mm)		1.8	0.3	0.3	0.4	1.5	1.8
재료 파괴 강도(N/cm)		5.5	5.0	4.5	3.0	2.8	4.8

[0315]

[0316] 표 3에 나타낸 결과로 명백한 바와 같이, 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우(실시예 1)는, 4배 발포까지 소요된 시간(분)이 5분이며, 4배로 한 고배율까지 발포시키기 위한 시간이 충분히 짧기 때문에, 조성물의 기포성이 충분히 높고, 효율적으로 발포시키는 것이 가능한 것이 확인되었다.

[0317] 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우(실시예 1)는, 건조 후의 발포 수지층의 두께의 평균값이, 건조 전의 도막의 두께의 평균값(1.8㎜)과 동일한 크기(1.8㎜)로 되어 있으며, 충분한 두께를 갖는 양호한 발포체가 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우(실시예 1)에는, 얻어지는 피혁용재(피혁용 재료)가 매우 우수한 감촉을 갖는 것으로 되어 있었다. 또한, 본 발명의 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우(실시예 1)는, 얻어지는 피혁용재(피혁용 재료)의 재료 파괴 강도가 5.5N/cm 이상으로 되어 있으며, 재료 파괴 강도가 매우 높은 것으로 되는 것이 확인되었다.

[0318] 이에 비해, 비교예 1 내지 3에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는, 발포층의 두께가 0.4㎜ 이하로 되어 있어, 충분한 두께를 갖는 양호한 발포체를 얻을 수 없었다. 또한, 비교예 4에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는, 재료 파괴 강도가 2.8N/cm로 되어 있으며, 4N/cm 이상이라는 충분히 고도의 수준의 재료 파괴 강도를 얻을 수는 없었다.

[0319] 또한, 참고예 1에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는, 건조 후의 발포 수지층의 두께의 평균값이, 건조 전의 도막의 두께의 평균값(1.8㎜)과 동일한 크기(1.8㎜)로 되어 있으며, 충분한 두께를 갖는 양호한 발포체가 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 참고예 1에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는, 얻어지는 피혁용재(피혁용 재료)가 매우 우수한 감촉을 갖고 있었다. 또한, 참고예 1에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는, 재료 파괴 강도가 4.8N/cm이라는 충분히 고도의 수준의 재료 파괴 강도를 갖고 있었다. 이러한 결과로부터, 참고예 1에서는 충분히 우수한 물성을 갖는 피혁용재(피혁용 재료)를 형성할 수 있는 것이 확인되었지만, 본 발명에 따르면, 재료 파괴 강도의 점에서 더욱 우수한 특성을 갖는 피혁용재(피혁용 재료)를 얻는 것이 가능한 것을 알았다.

[0320] (실시예 2 내지 7)

[0321] 조성물의 제조에 이용하는 성분의 종류 및 사용량을, 각각 표 4에 나타내는 성분의 종류 및 사용량으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여, 피혁용 재료(피혁상 적층체)를 각각 얻었다. 또한, 표 4 중의 기호 「-」는 그 성분을 함유하지 않은 것(그 성분의 함유량이 0인 것)을 나타낸다. 또한, 표 4에는, 참조를

위해서, 실시예 1에 대해서도, 조성물의 제조에 이용한 성분의 종류 및 사용량을 함께 나타낸다.

표 4

		사용량 (질량비)								
		(A)성분 도입용 성분	(B)성분 도입용 성분							
		술포네이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 2)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 3)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 5)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 6)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 7)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 8)	카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄의 유화 분산액(조제예 4)	(C)성분 도입용 성분	(D)성분 도입용 성분	(E)성분 도입용 성분
									바이헤플 3100	스테아르산암모늄 수용액	비스라이저 AP-2
										술포숙신산모노알킬아미드나트륨염의 수용액 (조제예10)	
										펠클리트	
실시예 1		70	30	—	—	—	—	—	10	2	4	2
실시예 2		70	—	30	—	—	—	—	10	2	4	2
실시예 3		70	—	—	30	—	—	—	10	2	4	2
실시예 4		70	—	—	—	30	—	—	10	2	4	2
실시예 5		70	—	—	—	—	30	—	10	2	4	2
실시예 6		70	—	—	—	—	—	30	10	2	4	2
실시예 7		50	—	—	—	—	—	50	10	2	4	2
실시예 8		60	—	—	—	—	—	40	10	2	4	2
실시예 9												

[0322]

[0323] [실시예 2 내지 7에서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 특성에 대하여]

[0324] 실시예 1, 참고예 1 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 피혁용 재료(피혁상 적층체)의 특성의 평가 방법과 동일한 방법을 채용하여, 감촉, 건조 후의 발포체 두께, 재료 파괴 강도, 기포성(발포 배율이 4배가 될 때까지 소요된 시간)을 평가하였다. 얻어진 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 참조를 위해서, 실시예 1의 결과를 표 5에 함께 나타낸다. 또한, 표 5에 각 실시예에서 얻어진 발포체 형성용 조성물의 조성도 함께 나타낸다. 표 5 중, (A) 성분은 조제예 2에서 얻어진 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 나타내고, (B) 성분은 조제예 3 내지 8에서 얻어진 카르복실기를 갖는 자기 유화형의 수성 폴리우레탄 수지 중 어느 것을 나타내고, (C) 성분은 폴리에테르 변성 지방족 폴리이소시아네이트를 나타내고, (D) 성분은 화합물 (D1) 내지 화합물 (D3)의 혼합물(실시예 1 내지 6 및 8 내지 9) 또는 화합물 (D1)과 화합물 (D2)의 혼합물(실시예 7)을 나타내고, (E) 성분은 비이온계 폴리머를 나타내고, (F) 성분은 물을 나타낸다. 또한, 표 5 중의 기호 「-」는, 그 성분을 함유하지 않은 것(그 성

분의 함유량이 0인 것)을 나타낸다.

표 5

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
조성 [질량부]	(A) 성분	42	42	42	42	42	42	42	30	36
	(B) 성분	12	12	12	12	12	12	12	20	16
	(C) 성분	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(D) 성분	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.96	2.0	2.96	2.96
	(E) 성분	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	(F) 성분	54.44	54.44	54.44	54.44	54.44	54.44	51.4	58.44	56.44
	총량	122	122	122	122	122	122	118	122	122
발포 배율(배)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
4배 발포까지 소요된 시간(분)		5	5	5	5	5	5	7	4	4.5
감촉		5	5	5	5	5	5	4～5 (4.5)	5	5
건조 후의 발포층의 두께(mm)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.3	1.5
재료 파괴 강도(N/cm)		5.5	6.0	6.5	6.6	6.8	7.5	7.0	5.2	6.2

[0325]

[0326] 표 4 및 표 5의 기재로부터도 명백한 바와 같이, (A) 성분 도입용 성분(조제예 2에서 얻어진 술포네이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄(제1 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지: (A) 성분)의 유화 분산액)과, (B) 성분 도입용 성분(카르복실레이트기 함유 타입의 자기 유화형 수성 폴리우레탄(제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지: (B) 성분)의 유화 분산액)의 사용량(질량비)이 모두 70:30으로 되어 있으며, 발포체 형성용 조성물의 조성으로서 (B) 성분의 종류만이 다른 실시예 1 내지 6의 대비로부터, (B) 성분이 다단식의 반응 형식으로 얻어진 것인 경우(조제예 4 내지 8)에는, (B) 성분이 소위 원샷의 반응 형식으로 얻어진 것인 경우(조제예 3)보다도, 재료 파괴 강도가 보다 높은 값으로 되어 있으며, (B) 성분으로서, 조제예 4 내지 8에서 얻어지는 제2 자기 유화형 수성 폴리우레탄 수지를 사용한 경우에는 재료 파괴 강도를 보다 고도의 것으로 하는 것이 가능한 것을 알았다. 이러한 표 5에 나타내는 결과로부터, 실시예 2 내지 6은, 실시예 1과 대비하여 재료 파괴 강도의 점에서 보다 우수한 결과가 얻어지고 있는 것, 및 다른 평가 항목(4배 발포까지 소요된 시간(분), 건조 후의 발포 수지층의 두께의 평균값, 감촉)에 대하여는 실시예 1과 동등한 결과가 얻어지고 있는 것을 알았다. 그 때문에, (B) 성분이 다단식의 반응 형식으로 얻어진 것인 경우(조제예 4 내지 8)에는, (B) 성분이 소위 원샷의 반응 형식으로 얻어진 것인 경우(조제예 3)보다도, 보다 우수한 특성을 갖는 피혁용재를 제조할 수 있는 것을 알았다.

[0327] 또한, 표 4 및 표 5의 기재로부터도 명백한 바와 같이, 발포체 형성용 조성물의 조성으로서, 물((F) 성분)의 양 이외에는, (D) 성분으로서 「화합물 (D3)」을 함유하고 있는지 여부 등의 점만이 상이(조성물의 제조에 펄클리트를 사용하였는지 여부 등의 점만이 상이)한 실시예 6 내지 7의 대비로부터, (D) 성분으로서 화합물 (D3)을 이용한 경우(화합물 (D1) 및 화합물 (D2)와 함께 추가로 화합물 (D3)을 이용한 경우: 실시예 6)에는, 재료 파괴 강도가 보다 고도의 것으로 됨과 함께 감촉도 보다 고도의 것으로 되는 것, 또한 4배 발포까지 소요되는 시간도 보다 짧은 것으로 하는 것이 가능한 것을 알았다.

[0328] 또한, 표 4 및 표 5의 기재로부터도 명백한 바와 같이, (B) 성분의 종류가 동일하며, 발포체 형성용 조성물의 조성으로서, 물((F) 성분)의 양 이외에는 (A) 성분 및 (B) 성분의 함유량만이 다른, 실시예 6((A) 성분의 함유량: 42질량부, (B) 성분의 함유량: 12질량부, 질량비([(A) 성분]:[(B) 성분])는 78:22), 실시예 8((A) 성분의 함유량: 30질량부, (B) 성분의 함유량: 20질량부, 질량비([(A) 성분]:[(B) 성분])는 60:40), 실시예 9((A) 성분의 함유량: 36질량부, (B) 성분의 함유량: 16질량부, 질량비([(A) 성분]:[(B) 성분])는 69:31)의 대비로부터, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량에 대하여 (A) 성분의 함유량을 70질량% 이상으로 하고 있는 경우(실시예 6)에, 보다 고도의 재료 파괴 강도 및 발포 수지층의 보다 충분한 두께가 얻어지는 것이 확인되었다.

[0329] 이상, 표 3 및 표 5에 나타내는 결과로부터, 실시예 1 내지 9에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는 모두, 발포에 소요된 시간이 7분 이하로 되어 있으며, 기포성이 충분히 높고 효율적으로 발포시키는 것이 가능한 것임이 확인됨과 함께, 건조 후의 발포층이 충분한 두께를 갖고 있으며, 발포 수지층의 두께를 충분한 것으로 하는 것이 가능한 것임이 확인되었다. 또한, 실시예 1 내지 9에서 얻어진 발포체 형성용 조성물을 사용한 경우에는 모두, 얻어지는 피혁용재(피혁용 재료)가 4급 이상의 충분히 우수한 감촉을 가짐과 함께, 재료 파괴 강도도 5N/cm 이상으로 한 매우 고도의 것으로 되는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터, 본 발명의 발포체 형성용 조성물(실시예 1 내지 9)은, 이것을 이용하여 얻어지는 피혁용재에 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여하는 것이 가능한 것을 알았다.

[0330] 본 발명에 따르면, 수성 폴리우레탄 수지를 포함하는 발포체 형성용 조성물이면서, 기포성이 충분히 높고, 효율적으로 발포시키는 것이 가능함과 함께, 그 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층의 두께를 충분한 것으로 하는 것도 가능하고, 게다가 그 조성물을 사용하여 피혁용재를 제조한 경우에, 얻어지는 피혁용재에 충분한 감촉과 재료 파괴 강도를 부여하는 것이 가능한 발포체 형성용 조성물; 그 발포체 형성용 조성물을 사용한 발포체의 제조 방법; 그 발포체 형성용 조성물의 발포 경화물을 포함하는 발포 수지층을 구비하는 발포체; 그리고, 그 발포체를 구비하는 피혁용재를 제공하는 것이 가능해진다. 이러한 본 발명의 발포체 형성용 조성물은, 예를 들어 차량, 가구, 의료, 구두, 가방, 주머니 모양 물건, 샌들, 잡화 등에 이용되는 가죽 유사물(인공 피혁이나 합성 피혁)의 재료 등으로서 특히 유용하다.