



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월17일
(11) 등록번호 10-2743151
(24) 등록일자 2024년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 75/06 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) C08J 3/03 (2006.01)
D06N 3/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 75/06 (2013.01)
C08G 18/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7007223
(22) 출원일자(국제) 2020년09월10일
심사청구일자 2022년03월03일
(85) 번역문제출일자 2022년03월03일
(65) 공개번호 10-2022-0044987
(43) 공개일자 2022년04월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/034209
(87) 국제공개번호 WO 2021/084921
국제공개일자 2021년05월06일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-195228 2019년10월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020190117532 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58

(72) 발명자
마에다 료
일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
켄 야이
일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내

(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **우레탄 수지 조성물, 및, 피혁 시트**

(57) 요약

본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 물을 함유하는 우레탄 수지 조성물에 있어서, 바이오매스 원료를 사용하여, 우수한 내올레산성, 풍합, 및, 배합액 안정성을 갖는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명은, 바이오매스 유래의 테칸디올을 원료로 하는 폴리카보네이트폴리올(a1)을 원료로 하는, 음이온성기와 비이온성기를 갖는 우레탄 수지(A), 비이온성 유화제(B), 및, 물(C)을 함유하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은, 섬유 기재 중에, 상기 우레탄 수지 조성물의 응고물이 존재하는 것을 특징으로 하는 피혁 시트를 제공하는 것이다. 상기 우레탄 수지(A), 및, 상기 비이온성 유화제(B)는, 모두, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 갖는 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/44 (2013.01)

C08J 3/03 (2013.01)

D06N 3/146 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바이오매스 유래의 데칸디올 및 부탄디올을 원료로 하는 폴리카보네이트폴리올(a1)을 원료로 하는, 음이온성기와 비이온성기를 갖는 우레탄 수지(A), 비이온성 유화제(B), 및, 물(C)을 함유하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물로서,

상기 폴리카보네이트폴리올(a1)에 있어서의, 상기 부탄디올(C4)과 상기 바이오매스 유래의 데칸디올(C10)의 몰비 $[(C4)/(C10)]$ 가 70/30~95/5의 범위인 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 우레탄 수지(A) 중의 비이온성기가, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 포함하는 것인 우레탄 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 옥시에틸렌기, 및, 상기 옥시프로필렌기가, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 갖는 폴리올에 의해 공급되는 것인 우레탄 수지 조성물.

청구항 6

제1항, 제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 비이온성 유화제(B)가, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 갖는 것인 우레탄 수지 조성물.

청구항 7

섬유 기재 중에, 제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 우레탄 수지 조성물의 응고물이 존재하는 것을 특징으로 하는 피혁 시트.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 우레탄 수지 조성물, 및, 피혁 시트에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리우레탄 수지는, 그 기계적 강도나 풍합(風合)의 좋음 때문에, 합성 피혁(인공 피혁 포함)의 제조에 널리 이용되고 있다. 이 용도에 있어서는, 지금까지 N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 함유하는 용제계 우레탄 수지가 주류였다. 그러나, 유럽에서의 DMF 규제, 중국이나 대만에서의 VOC 배출 규제의 강화, 대형 어패럴 메이커에서의 DMF 규제 등을 배경으로, 합성 피혁을 구성하는 각종용의 우레탄 수지의 탈DMF화가 요구되고 있다.

[0003] 이와 같은 환경 대응화를 위하여, 우레탄 수지가 물에 분산한 우레탄 수지 조성물이 널리 검토되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조). 그러나, 이러한 특허문헌 1 기재의 발명을 포함하는 현행품에서는, 우수한 풍합과

배합액 안정성을 양립하는 것이 곤란했다.

[0004] 또한, 최근에는, 지구온난화나 석유 자원 고갈의 문제를 배경으로, 석유 등 화석 자원의 사용량을 삭감하기 위하여, 식물 등의 바이오매스 원료에의 세계적인 수요가 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개2007-119749호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 물을 함유하는 우레탄 수지 조성물에 있어서, 바이오매스 원료를 사용하여, 우수한 내올레산성, 풍합, 및, 배합액 안정성을 갖는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 바이오매스 유래의 데칸디올을 원료로 하는 폴리카보네이트폴리올(a1)을 원료로 하는, 음이온성기와 비이온성기를 갖는 우레탄 수지(A), 비이온성 유화제(B), 및, 물(C)을 함유하는 것을 특징으로 하는 우레탄 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은, 섬유 기재 중에, 상기 우레탄 수지 조성물의 응고물이 존재하는 것을 특징으로 하는 피혁 시트를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 물을 함유하는 것이고, 또한, 바이오매스 원료를 사용하는 것이기 때문에, 환경 대응형의 것이다. 또한, 상기 우레탄 수지 조성물은, 내올레산성, 풍합, 및, 배합액 안정성이 우수한 것이다. 따라서, 상기 우레탄 수지 조성물은, 섬유 기재의 함침용 수지로서 특히 호적(好適)하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 바이오매스 유래의 데칸디올을 원료로 하는 폴리카보네이트폴리올(a1)을 원료로 하는, 음이온성기와 비이온성기를 갖는 우레탄 수지(A), 비이온성 유화제(B), 및, 물(C)을 함유하는 것이다.

[0011] 본 발명에서 사용하는 우레탄 수지(A)는, 우수한 내올레산성, 및, 풍합을 얻기 위하여, 바이오매스 유래의 데칸디올을 원료로 하는 폴리카보네이트폴리올(a1)을 사용하는 것이 필수이다. 또한, 상기 데칸디올은, 바이오매스 유래의 원료이기도 하기 때문에, 환경에 더 친화적인 재료를 제공할 수 있다. 상기 폴리카보네이트폴리올(a1)로서는, 예를 들면, 바이오매스 유래의 데칸디올을 포함하는 글리콜 화합물과, 탄산에스테르 및/또는 포스젠의 반응물을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 일본국 특개2018-127758호 공보 등에 기재된 것을 사용할 수 있다.

[0012] 상기 데칸디올로서는, 한층 더 우수한 내올레산성, 풍합, 및, 저온굴곡성이 얻어지는 점에서, 1,10-데칸디올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 데칸디올 이외에 사용할 수 있는 글리콜 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 1,5-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,8-노난디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린, ε-카프로락톤, 네오펜틸글리콜 등을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 한층 더 우수한 내올레산성, 풍합, 및, 저온굴곡성이 얻어지는 점에서, 부탄디올을 사용하는 것이 바람직하고, 1,4-부탄디올이 보다 바람직하다.

[0014] 상기 바이오매스 유래의 데칸디올과, 상기 부탄디올을 병용하는 경우에는, 그 합계 사용량으로서는, 상기 글리

콜 화합물 중 50몰% 이상인 것이 바람직하고, 70몰% 이상이 보다 바람직하고, 80몰% 이상이 더 바람직하다.

- [0015] 또한, 상기 바이오매스 유래의 데칸디올(C10)과, 부탄디올(C4)을 병용하는 경우에는, 그 몰비[(C4)/(C10)]로서는, 한층 더 우수한 내올레산성, 및, 저온굴곡성이 얻어지는 점에서, 5/95~95/5의 범위인 것이 바람직하고, 50/50~98/2의 범위가 보다 바람직하고, 70/30~95/5의 범위가 더 바람직하다.
- [0016] 상기 탄산에스테르로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0017] 상기 폴리카보네이트디올(a1)의 수 평균 분자량으로서, 한층 더 우수한 내올레산성, 및, 저온굴곡성이 얻어지는 점에서, 500~100,000의 범위가 바람직하고, 700~5,000의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 폴리카보네이트디올(a1)의 수 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 값을 나타낸다.
- [0018] 상기 바람직한 폴리카보네이트폴리올(a1)로서는, 예를 들면, 미쓰비시가가쿠가부시킴이샤제 「베네비올NL-3010DB」, 「베네비올NL-3030DB」 등을 시판품으로서 입수할 수 있다.
- [0019] 상기 우레탄 수지(A)는, 우수한 풍합과 배합액 안정성을 양립하는데 있어서, 음이온성기와 비이온성기를 갖는 것이 필수이다. 상기 음이온성기와 비이온성기는, 각각 음이온성기를 갖는 화합물(a2), 및, 비이온성기를 갖는 화합물(a3)로부터 공급된다.
- [0020] 상기 음이온성기를 갖는 화합물(a2)로서는, 예를 들면, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올부티르산, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-발레르산 등의 카르복시기를 갖는 화합물; 3,4-디아미노부탄설포산, 3,6-디아미노-2-톨루엔설포산, 2,6-디아미노벤젠설포산, N-(2-아미노에틸)-2-아미노설포산, N-(2-아미노에틸)-2-아미노에틸설포산, N-2-아미노에탄-2-아미노설포산, N-(2-아미노에틸)-β-알라닌; 이들의 염 등의 설포닐기를 갖는 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0021] 상기 비이온성기를 갖는 화합물(a3)로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 옥시에틸렌 구조, 및/또는, 옥시프로필렌기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0022] 본 발명에서 사용하는 우레탄 수지(A)가 갖는 상기 비이온성기로서는, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 포함하는 것이 바람직하고, 이들의 저결정 성분을 우레탄 수지(A)의 주쇄에 도입함으로써, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 포함하는 폴리올로부터 공급되는 것이 바람직하고, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜이 보다 바람직하다.
- [0023] 상기 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜의 수 평균 분자량으로서, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 500~10,000의 범위가 바람직하고, 1,000~4,000의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜의 수 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 값을 나타낸다.
- [0024] 상기 우레탄 수지(A) 중에 있어서의 옥시에틸렌기(EO), 및, 옥시프로필렌기(PO)의 몰비(EO/PO)로서는, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 20/80~90/10의 범위가 바람직하고, 40/60~85/15의 범위가 보다 바람직하다.
- [0025] 상기 비이온성기를 갖는 화합물(a3)의 사용량으로서, 한층 더 우수한 내가수분해성, 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 우레탄 수지(A)를 구성하는 원료 중 0.1~20질량%의 범위가 바람직하고, 0.5~15질량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0026] 상기 우레탄 수지(A)는, 구체적으로는, 예를 들면, 상기 폴리카보네이트폴리올(a1)을 포함하는 폴리올, 상기 음이온성기를 갖는 화합물(a2), 상기 비이온성기를 갖는 화합물(a3), 폴리이소시아네이트(a4)의 반응물을 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 폴리올로서는, 상기 폴리카보네이트폴리올(a1) 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 그 밖의 폴리올을 병용해도 된다. 상기 그 밖의 폴리올로서는, 상기 (a1) 이외의 폴리카보네이트폴리올, 폴리에스

테르폴리올, 폴리테르폴리올, 폴리아크릴폴리올 등을 사용할 수 있다. 이들 폴리올은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 폴리올의 수 평균 분자량으로서는, 예를 들면, 500~100,000의 범위를 들 수 있다. 상기 폴리올의 수 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정된 값을 나타낸다.

[0028] 상기 폴리올에는, 필요에 따라서, 수 평균 분자량이 50~450의 범위인 쇠신장제를 병용해도 된다. 또, 상기 쇠신장제의 수 평균 분자량은 화학 구조식으로부터 산출되는 값을 나타낸다.

[0029] 상기 쇠신장제로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 헥사메틸렌글리콜, 사카로오스, 메틸렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 비스페놀A, 4,4'-디히드록시디페닐, 4,4'-디히드록시디페닐에테르 등의 수산기를 갖는 쇠신장제; 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 1,3-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 히드라진 등의 아미노기를 갖는 쇠신장제 등을 사용할 수 있다. 이들 쇠신장제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 한층 더 우수한 내가수분해성, 내광성이 얻어지는 점에서, 상기 아미노기를 갖는 쇠신장제가 바람직하다. 또한, 상기 한층 더 우수한 풍합이 얻어지는 점에서, 글리세린, 트리메틸올프로판 등의 3관능 이상의 화합물도 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 폴리이소시아네이트(a4)로서는, 예를 들면, 페닐렌다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트, 카르보다이미드화디페닐메탄폴리이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트; 헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 다이머산다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트, 노르보르넨다이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 폴리이소시아네이트 등을 사용할 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 한층 더 우수한 내광성이 얻어지는 점에서, 지방족 폴리이소시아네이트, 및/또는, 지환식 폴리이소시아네이트가 바람직하고, 지환식 폴리이소시아네이트가 보다 바람직하다.

[0031] 상기 우레탄 수지(A)의 제조 방법으로서, 예를 들면, 상기 원료를 일괄로 투입하여 반응시키는 방법 등을 들 수 있다. 이들 반응은, 예를 들면, 50~100℃의 온도에서 3~10시간 행하는 방법을 들 수 있다.

[0032] 상기 우레탄 수지(A)를 제조할 때에는, 상기 우레탄 수지(A)에 잔존하는 이소시아네이트기를 실활시키는 것이 바람직하다. 상기 이소시아네이트기를 실활시키는 경우에는, 메탄올 등의 수산기를 갖는 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알코올을 사용하는 경우의 사용량으로서는, 상기 우레탄 수지(A) 100질량부에 대하여, 0.001~10질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 상기 우레탄 수지(A)를 제조할 때에는, 유기 용제를 사용해도 된다. 상기 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물; 테트라히드로퓨란, 디옥산 등의 에테르 화합물; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르 화합물; 아세토니트릴 등의 니트릴 화합물; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 유기 용제는, 최종적으로는 증류법 등에 의해서 제거되는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 우레탄 수지(A)의 산가로서는, 한층 더 우수한 내가수분해성, 유연성, 및, 풍합이 얻어지는 점에서, 0.1~15mgKOH/g의 범위의 범위가 바람직하고, 1~8mgKOH/g의 범위의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 우레탄 수지(A)의 산가는, 상기 음이온성기를 갖는 화합물(a2)의 양에 의해 조정할 수 있고, 그 측정 방법은, 후술하는 실시예에서 기재한다.

[0035] 상기 우레탄 수지(A)의 중량 평균 분자량으로서는, 한층 더 우수한 내가수분해성, 내광성, 내열성이 얻어지는 점에서, 50,000~700,000의 범위인 것이 바람직하고, 100,000~500,000의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 우레탄 수지(A)의 중량 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·칼럼크로마토그래피(GPC)법에 의해, 하기의 조건에서 측정하여 얻어진 값을 나타낸다.

[0036] 상기 비이온성 유화제(B)는, 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성을 얻는데 있어서 필수 성분이다.

[0037] 상기 비이온성 유화제(B)로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌디스티렌화페닐에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌

스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨테트라올레이트 등의 옥시에틸렌기를 갖는 유화제; 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 공중합체 등의 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 갖는 유화제 등을 사용할 수 있다. 이들 비이온성 유화제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0038] 이들 중에서도, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 옥시에틸렌기, 및, 옥시프로필렌기를 갖는 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수로서는, 5~100의 범위가 바람직하고, 10~50의 범위가 보다 바람직하다. 상기 옥시프로필렌기의 평균 부가 몰수로서는, 5~50의 범위가 바람직하고, 10~40의 범위가 보다 바람직하다.
- [0039] 상기 비이온성 유화제(B)의 담점(曇點)으로서, 우수한 배합액 안정성을 유지한 채, 가열했을 때에 샤프하게 응고해서 보다 소프트한 풍합이 얻어지는 점에서, 40~80℃의 범위가 바람직하고, 50~80℃의 범위가 보다 바람직하다. 또, 상기 비이온성 유화제(B)의 담점은, 성서(新·계면활성제 입문, 후지모토 타케히코 저, 산요가세 이고교, 1992)에 따라, 다음의 방법에 따라서 행했다. 즉, 비이온성 유화제의 5질량% 수용액을 일정한 온도에서 30분간 유지하고, 용액으로부터 비이온성 유화제가 불용화하는지를 관찰한다. 온도를 상승시켜 갔을 때, 비이온성 유화제가 불용화하기 시작한 온도를 담점으로 했다.
- [0040] 상기 비이온성 유화제(B)의 배합량으로서, 한층 더 우수한 풍합, 및, 배합액 안정성이 얻어지는 점에서, 상기 우레탄 수지(A)(고형분) 100질량부에 대해서, 0.1~10질량%의 범위가 바람직하고, 1~6질량%의 범위가 보다 바람직하다.
- [0041] 상기 물(C)로서는, 예를 들면, 이온 교환수, 증류수 등을 사용할 수 있다. 이들 물은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다. 상기 물(C)의 함유량으로서, 예를 들면, 우레탄 수지 조성물 중 30~90질량%의 범위를 들 수 있다.
- [0042] 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 상기 우레탄 수지(A), 비이온성 유화제(B), 및, 상기 물(C)을 필수 성분으로서 함유하지만, 필요에 따라서 그 밖의 첨가제를 사용해도 된다.
- [0043] 상기 그 밖의 첨가제로서는, 예를 들면, 응고제, 우레탄화 촉매, 중화제, 실란커플링제, 증점제, 충전제, 텍소 부여제, 점착부여제, 왁스, 열안정제, 내광안정제, 형광증백제, 발포제, 안료, 염료, 도전성 부여제, 대전방지제, 투습성 향상제, 발수제, 발유제, 중공 발포체, 난연제, 흡수제, 흡습제, 소취제, 정포제, 블로킹방지제, 가수분해방지제 등을 사용할 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0044] 이상, 본 발명의 우레탄 수지 조성물은, 물을 함유하는 것이고, 또한, 바이오매스 원료를 사용하는 것이기 때문에, 환경 대응형의 것이다. 또한, 상기 우레탄 수지 조성물은, 내올레산성, 풍합, 및, 배합액 안정성이 우수한 것이다. 따라서, 상기 우레탄 수지 조성물은, 섬유 기재의 함침용 수지로서 특히 호적하게 사용할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 본 발명의 피혁 시트에 대하여 설명한다.
- [0046] 상기 피혁 시트는, 섬유 기재 중에, 상기 우레탄 수지 조성물의 응고물이 존재하는 것이다.
- [0047] 상기 섬유 기재로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 나일론 섬유, 아크릴 섬유, 폴리우레탄 섬유, 아세테이트 섬유, 레이온 섬유, 폴리젯산 섬유, 면, 마, 견, 양모, 글래스 파이버, 탄소 섬유, 그들의 혼방 섬유 등에 의한 부직포, 직포, 편물(編物) 등의 섬유 기재 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 피혁 시트의 제조 방법으로서, 예를 들면, 상기 우레탄 수지 조성물을 상기 섬유 기재에 함침시키고, 이어서, 우레탄 수지를 응고시키는 방법을 들 수 있다.
- [0049] 상기 우레탄 수지 수분산체를 상기 섬유 기재에 함침하는 방법으로서, 예를 들면, 상기 섬유 기재를, 상기 우레탄 수지 수분산체를 저류한 조(槽)에 직접 침지하고, 멩글(mangle) 등을 사용해서 쥐어짜는(wring out) 방법을 들 수 있다.
- [0050] 이어서, 우레탄 수지(A)를 응고시키는 방법으로서, 예를 들면, 상기 우레탄 수지를 함침한 섬유 기재를, 50℃~130℃로 가열하는 감열 응고법; 100℃ 이상의 포화 증기(0~0.6MPa), 또는, 160~190℃의 과열 증기 처리를 행하는 방법 등을 들 수 있다. 그 후에는, 필요에 따라서, 80~180℃의 건조를 행해도 된다.
- [0051] 상기 피혁상 시트는, 예를 들면, 신발, 가방, 의료(衣料), 의자, 소파 등의 가구의 부재, 차량 시트, 핸들 등의 자동차용 내장재, 투습 방수 소재, 인공 피혁, 연마재, 펠트펜의 심재 등에 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 피혁 시트의 위에는, 필요에 따라서, 중간층, 점착층, 표피층, 표면 처리층 등이 적층되어 있어도 된다.

- [0053] (실시예)
- [0054] 이하, 실시예를 사용해서, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0055] [실시예 1]
- [0056] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오매스 유래 폴리카보네이트폴리올(미쓰비시가카쿠가부시킴이샤제 「베네비올NL-3010DB」, 1,4-부탄디올 및 바이오매스 유래의 1,10-데칸디올을 원료로 하는 것, 수 평균 분자량; 3,000, 이하, 「바이오 PC(1)」로 약기한다) 400질량부, 디메틸올프로피온산(이하 「DMPA」로 약기한다) 6.2질량부, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜(수 평균 분자량; 1,750, EO/PO=50/50, 이하 「EOPO(1)」로 약기한다) 32질량부, 메틸에틸케톤 516질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, 디시클로헥실메탄디아소시아네이트(이하 「H12MDI」로 약기한다) 78질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜의 유화제(옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수; 25, 옥시프로필렌기의 평균 부가 몰수; 30, 당점; 58℃, 이하 「EOPO 유화제(1)」로 약기한다) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 797질량부를 더하고, 이소포론디아민을 15질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-1)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-1)(우레탄 수지(A-1)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 280,000)을 얻었다.
- [0057] [실시예 2]
- [0058] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오매스 유래 폴리카보네이트폴리올(미쓰비시가카쿠가부시킴이샤제 「베네비올NL-3030DB」, 1,4-부탄디올 및 바이오매스 유래의 1,10-데칸디올을 원료로 하는 것, 수 평균 분자량; 3,000, 이하, 「바이오 PC(2)」로 약기한다) 400질량부, DMPA 6.2질량부, EOPO(1) 32질량부, 메틸에틸케톤 516질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 78질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, EOPO 유화제(1) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 797질량부를 더하고, 이소포론디아민을 15질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-2)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-2)(우레탄 수지(A-2)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 310,000)을 얻었다.
- [0059] [실시예 3]
- [0060] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, DMPA 6.2질량부, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜(수 평균 분자량; 1,400, EO/PO=75/25, 이하 「EOPO(2)」로 약기한다) 32질량부, 메틸에틸케톤 518질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 80질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, EOPO 유화제(1) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 788질량부를 더하고, 피페라진을 7.8질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-3)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-3)(우레탄 수지(A-3)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 280,000)을 얻었다.
- [0061] [실시예 4]
- [0062] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, DMPA 6.2질량부, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜(수 평균 분자량; 3,000, EO/PO=75/25, 이하 「EOPO(3)」로 약기한다) 32질량부, 메틸에틸케톤 790질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 75질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, EOPO 유화제(1) 15질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 790질량부를 더하고, 이소포론디아민을 15질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-4)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-4)(우레탄 수지(A-4)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 260,000)을 얻었다.
- [0063] [실시예 5]
- [0064] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, DMPA 6.2질량부, EOPO(1) 32질량부, 메틸에틸케톤 516질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI

78질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜의 유화제(옥시에틸렌기의 평균 부가 몰수; 20, 옥시프로필렌기의 평균 부가 몰수; 20, 담점; 70℃, 이하 「EOPO 유화제(2)」로 약기한다) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 797질량부를 더하고, 이소포론디아민을 15질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-5)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-5)(우레탄 수지(A-5)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 240,000)을 얻었다.

[0065] [실시예 6]

[0066] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, DMPA 6.2질량부, EOPO(1) 32질량부, 메틸에틸케톤 510질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 39질량부, 이소포론디이소시아네이트(이하 「IPDI」로 약기한다) 33질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, EOPO 유화제(1) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 788질량부를 더하고, 이소포론디아민을 15질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(A-6)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(X-6)(우레탄 수지(A-6)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 250,000)을 얻었다.

[0067] [비교예 1]

[0068] 실시예 1에 있어서, 바이오 PC(1) 대신에, 상온 고체의 폴리카보네이트폴리올(우베고산가부시키가이샤제 「에타나콜UH-200」, 수 평균 분자량; 2,000, 이하 「비(非)바이오 PC」로 약기한다)을 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 우레탄 수지(AR-1)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(XR-1)을 얻었다.

[0069] [비교예 2]

[0070] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, EOPO(1) 32질량부, 메틸에틸케톤 492질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 60질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 EOPO 유화제(1) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 755질량부를 더하고, 이소포론디아민을 12질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(AR-2)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(XR-2)(우레탄 수지(AR-2)의 산가; 0mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 270,000)을 얻었다.

[0071] [비교예 3]

[0072] 교반기, 환류 냉각관, 온도계 및 질소 취입관을 구비한 4구 플라스크에, 질소 기류 하, 바이오 PC(1) 400질량부, DMPA 6.2질량부, 메틸에틸케톤 477질량부를 더하고, 균일하게 혼합한 후, H12MDI 71질량부를 더하고, 이어서 옥틸산비스무트 0.1질량부를 더하고, 70℃에서 약 1시간 반응시켜서, 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이어서, 상기 방법에서 얻어진 우레탄 폴리머의 메틸에틸케톤 용액에 트리에틸아민 5질량부, EOPO 유화제(1) 16질량부를 더하여 혼합한 후, 이온 교환수 736질량부를 더하고, 이소포론디아민을 14질량부 더한 후, 메틸에틸케톤을 감압 하 증류 제거함에 의해서, 우레탄 수지(AR-3)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(XR-3)(우레탄 수지(AR-3)의 산가; 5mgKOH/g, 중량 평균 분자량; 250,000)을 얻었다.

[0073] [비교예 4]

[0074] 실시예 1에 있어서, 상기 EOPO 유화제(1)를 사용하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 우레탄 수지(AR-4)를 포함하는 우레탄 수지 조성물(XR-4)을 얻었다.

[0075] [수 평균 분자량 · 중량 평균 분자량의 측정 방법]

[0076] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리올의 수 평균 분자량, 우레탄 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 · 퍼미에이션 · 칼럼크로마토그래피(GPC)법에 의해, 하기의 조건에서 측정하여 얻어진 값을 나타낸다.

[0077] 측정 장치 : 고속 GPC 장치(도소가부시키가이샤제 「HLC-8220GPC」)

[0078] 칼럼 : 도소가부시키가이샤제의 하기의 칼럼을 직렬로 접속해서 사용했다.

- [0079] 「TSKgel G5000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0080] 「TSKgel G4000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0081] 「TSKgel G3000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0082] 「TSKgel G2000」(7.8mmI.D.×30cm)×1개
- [0083] 검출기 : RI(시차 굴절계)
- [0084] 칼럼 온도 : 40℃
- [0085] 용리액 : 테트라히드로퓨란(THF)
- [0086] 유속 : 1.0mL/분
- [0087] 주입량 : 100 μL(시료 농도 0.4질량%의 테트라히드로퓨란 용액)
- [0088] 표준 시료 : 하기의 표준 폴리스티렌을 사용해서 검량선을 작성했다.
- [0089] (표준 폴리스티렌)
- [0090] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-500」
- [0091] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-1000」
- [0092] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-2500」
- [0093] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 A-5000」
- [0094] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-1」
- [0095] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-2」
- [0096] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-4」
- [0097] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-10」
- [0098] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-20」
- [0099] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-40」
- [0100] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-80」
- [0101] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-128」
- [0102] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-288」
- [0103] 도소가부시킴가이샤제 「TSKgel 표준 폴리스티렌 F-550」
- [0104] [우레탄 수지(A)의 산가의 측정 방법]
- [0105] 합성예 및 비교합성예에서 사용한 우레탄 수지 조성물을 건조하여, 건조 고화한 수지 입자의 0.05g~0.5g을, 300mL 삼각 플라스크에 칭량하고, 이어서, 테트라히드로퓨란과 이온 교환수의 질량 비율[테트라히드로퓨란/이온 교환수]이 80/20인 혼합 용매 약 80mL를 더하여 그들의 혼합액을 얻었다.
- [0106] 이어서, 상기 혼합액에 페놀프탈레인 지시약을 혼합한 후, 미리 표정(標定)된 0.1mol/L의 수산화칼륨 수용액에 의해 적정하고, 적정에 사용한 수산화칼륨 수용액의 양으로부터 하기 계산식(1)에 따라, 음이온성 우레탄 수지(X)의 산가(mgKOH/g)를 구했다.
- [0107] 계산식 $A=(B \times f \times 5.611)/S$ (1)
- [0108] 식 중, A는 수지의 고형분 산가(mgKOH/g), B는 적정에 사용한 0.1mol/L 수산화칼륨 수용액의 양(mL), f는 0.1mol/L 수산화칼륨 수용액의 팩터, S는 수지 입자의 질량(g), 5.611은 수산화칼륨의 식량(56.11/10)이다.
- [0109] [배합액 안정성의 평가 방법]
- [0110] 실시예, 및, 비교예에서 얻어진 우레탄 수지 조성물에 대하여, 고형분이 20질량%로 되도록 물에 의해 희석하고, 이 배합액 100질량부에 대해서, 염화나트륨 1질량부를 더하여, 배합액을 얻었다. 얻어진 배합액을 40℃의 분위

기 하에서 1주간 정치하고, 이하와 같이 평가했다.

- [0111] 「A」 ; 외관에 변화 없음
- [0112] 「B」 ; 약간의 침전물이 확인됨
- [0113] 「C」 ; 많은 침전물이 확인됨
- [0114] [함침 부직포의 제작 방법]
- [0115] 실시예, 및, 비교예에서 얻어진 우레탄 수지 조성물에 대하여, 고형분이 20질량%로 되도록 물에 의해 희석하고, 이 배합액 100질량부에 대해서, 염화나트륨 1질량부를 더하여, 배합액을 얻었다. 얻어진 배합액을 폴리에스테르 섬유 200g/m²으로 이루어지는 부직포에 함침하고, 맹글에 의해 픽업 100%로 되도록 쥐어짰다. 이어서, 100℃의 포화 수증기 중에 2분 정치하고, 100℃의 건조기에서 20분간 건조하여, 함침 부직포(피혁상 시트)를 제작했다.
- [0116] [내올레산성의 평가 방법]
- [0117] 얻어진 함침 부직포를, 올레산에 침지한 상태에서, 80℃의 조건 하에서 하룻밤 정치하고, 목시에 의해 이하와 같이 평가했다.
- [0118] 「A」 ; 외관에 변화 없음
- [0119] 「B」 ; 약간의 팽윤이 발생함
- [0120] 「C」 ; 큰 팽윤이 발생함
- [0121] [풍합의 평가 방법]
- [0122] 얻어진 함침 부직포를 촉감에 의해, 이하와 같이 평가했다.
- [0123] 「A」 ; 소프트하며 유연성이 풍부함
- [0124] 「B」 ; 약간의 유연성을 가짐
- [0125] 「C」 ; 유연성이 떨어짐
- [0126] [내광성의 평가 방법]
- [0127] 얻어진 함침 부직포를, 제논 페이드오미터(Xenon fade-o-meter)를 사용해서, 89℃, 습도 50%의 조건 하, 110MJ의 광을 조사하고, 목시에 의해 이하와 같이 평가했다.
- [0128] 「A」 ; 외관에 변화 없음
- [0129] 「B」 ; 약간의 황변이 발생함
- [0130] 「C」 ; 강한 황변이 발생함
- [0131] [표 1]

| 표 1 | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 |
|-------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 우레탄 수지(A) | 원료 | 바이오 PC (1) | 바이오 PC (2) | 바이오 PC (1) | 바이오 PC (1) |
| | | DMPA | DMPA | DMPA | DMPA |
| | | EOPO (1) | EOPO (1) | EOPO (2) | EOPO (3) |
| | | H12MDI | H12MDI | H12MDI | H12MDI |
| 비이온성 유화제(B) | | EOPO 유화제 (1) | EOPO 유화제 (1) | EOPO 유화제 (1) | EOPO 유화제 (1) |
| 배합액 안정성 | | A | A | A | A |
| 풍합 | | A | A | A | A |
| 내광성 | | A | A | A | A |
| 내올레산성 | | A | A | A | A |

[0132]

[0133] [표 2]

| 표 2 | | 실시에 5 | 실시에 6 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|-------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 우레탄 수지(A) | 원료 | 바이오 PC (1) | 바이오 PC (1) | 비바이오 PC | 바이오 PC (1) |
| | | DMPA | DMPA | DMPA | EOPO (1) |
| | | EOPO (1) | EOPO (1) | EOPO (1) | H12MDI |
| | | H12MDI | H12MDI | H12MDI | |
| | | IPDI | | | |
| 비이온성 유화제(B) | | EOPO 유화제 (2) | EOPO 유화제 (1) | EOPO 유화제 (1) | EOPO 유화제 (1) |
| 배합액 안정성 | | A | A | B | C |
| 풍합 | | A | A | C | A |
| 내광성 | | A | A | A | A |
| 내올레산성 | | A | A | C | A |

[0134]

[0135] [표 3]

| 표 3 | | 비교예 3 | 비교예 4 |
|-------------|----|--------------|------------|
| 우레탄 수지(A) | 원료 | 바이오 PC (1) | 바이오 PC (1) |
| | | DMPA | DMPA |
| | | H12MDI | EOPO (1) |
| | | | H12MDI |
| | | | |
| 비이온성 유화제(B) | | EOPO 유화제 (1) | - |
| 배합액 안정성 | | C | C |
| 풍합 | | C | C |
| 내광성 | | A | A |
| 내올레산성 | | A | A |

[0136]

[0137] 본 발명의 우레탄 수지 조성물인 실시예 1~6은, 배합액 안정성, 풍합, 내광성, 및, 내올레산성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0138] 한편, 비교예 1은, 폴리카보네이트폴리올(a1) 대신에, 비바이오매스의 폴리카보네이트폴리올을 사용한 태양이지만, 풍합, 및, 내올레산성이 불량이었다.

[0139] 비교예 2는, 음이온성기를 갖지 않는 우레탄 수지를 사용한 태양이지만, 배합액 안정성이 불량이었다.

[0140] 비교예 3은, 비이온성기를 갖지 않는 우레탄 수지를 사용한 태양이지만, 풍합, 및, 배합액 안정성이 불량이었다.

[0141] 비교예 5는, 비이온성 유화제(B)를 사용하지 않은 태양이지만, 풍합, 및, 배합액 안정성이 불량이었다.