

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97118045

※ 申請日期：97/05/16

※IPC 分類：72F 3/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

靴形壓製用帶 / BELT FOR SHOE PRESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

市川股份有限公司 / ICHIKAWA CO., LTD. (イチカワ株式会社)

代表人：(中文/英文)

蛭間良右 / Ryosuke HIRUMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都文京區本郷二丁目 14 番 15 號

14-15, Hongo 2-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 矢崎高雄 / Takao YAZAKI

(2) 鈴木伸治 / Nobuharu SUZUKI

(3) 山崎新太郎 / Shintaro YAMAZAKI

(4) 石野淳 / Atsushi ISHINO

國 籍：(中文/英文)

(1)~(4) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007/05/18；2007-132288

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於造紙用靴形壓製機所使用之靴形壓製用帶，尤其係關於密閉式靴形壓製中所使用之靴形壓製用帶。更詳細而言，該帶係具有由特定組成之聚胺基甲酸酯所形成之樹脂層，且耐磨損性、耐龜裂性、耐彎曲疲勞性等機械特性優良之靴形壓製用帶。

【先前技術】

圖 4 係靴形壓製用帶之剖面圖，圖 5 係濕紙之脫水裝置之剖面圖。

如圖 5 所示，於靴形壓製步驟中使用有靴形壓製機構，於該靴形壓製機構中之壓製輥 1 與壓製靴 5 之間，插入有環狀之靴形壓製用帶 2。該機構中，使搬送毛氈 3 與濕紙 4 通過由壓製輥 1 與壓製靴 5 所形成之壓製部，以對該濕紙 4 進行脫水。

如圖 4 所示，靴形壓製用帶 2 中，於封入(埋設)至聚胺基甲酸酯層中之纖維基材 6 之兩個面上，設置有聚胺基甲酸酯外周層 21 與聚胺基甲酸酯內周層 22。

於壓製輥側之聚胺基甲酸酯外周層 21 之表面上形成有數個凹槽 24。進行上述壓製時，自濕紙 4 擠出之水被保持於凹槽 24 中，進而，所保持之水藉由帶自身之旋轉而被移送至壓製部外。

因此，業者要求改善設置於壓製輥側之聚胺基甲酸酯外周層 21 上之凸部 25 之機械特性。作為該機械特性，對於

由壓製輥 1 產生之垂直方向之擠壓力、靴形壓製區域中之靴形壓製用帶之摩擦或彎曲疲勞，需具有耐磨損性、耐龜裂性、以及耐彎曲疲勞性等。

根據上述理由，廣泛使用耐龜裂性優良之聚胺基甲酸酯來作為形成靴形壓製用帶 2 之聚胺基甲酸酯外周層 21 之樹脂材料。

例如，製紙用帶中，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層一體化，聚胺基甲酸酯層由外周層與內周層所構成。並且，補強纖維基材埋設於聚胺基甲酸酯層中。

日本專利特開 2002-146694 號公報以及特開 2005-120571 號公報中，揭示有由聚胺基甲酸酯形成之製紙用帶。

構成該帶之外周層之聚胺基甲酸酯係「JIS A 硬度」為 89～94 度之聚胺基甲酸酯。該聚胺基甲酸酯中，混合有胺基甲酸乙酯預聚物（三井化學股份有限公司製造之 HIPREN-L，商品名）、及含有二甲硫基甲苯二胺之硬化劑。該硬化劑之活性氫基(H)、與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $1 < H/NCO < 1.15$ 之比例。

如此，使混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物硬化，從而獲得上述聚胺基甲酸酯。胺基甲酸乙酯預聚物係使甲苯-2,6-二異氰酸酯(TDI, toluene diisocyanate)與聚四亞甲基二醇(PTMG, polytetramethylene glycol)反應而獲得，且於末端具有

異氰酸酯基。

另一方面，於構成內周層之聚胺基甲酸酯中，混合有胺基甲酸乙酯預聚物與混合硬化劑。此時，以硬化劑之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)為 $0.85 \leq H/NCO < 1$ 之方式進行混合。

胺基甲酸乙酯預聚物係使 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)(MDI, methylenediphenyl diisocyanate)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。

混合硬化劑含有 65 份之二甲硫基甲苯二胺與 35 份之聚四亞甲基二醇(PTMG)。如此，使混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物硬化，從而獲得聚胺基甲酸酯。利用該等聚胺基甲酸酯來形成靴形壓製用帶。

又，日本專利特開 2005-307421 號公報所揭示之製紙用之靴形壓製用帶中，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層係一體化。帶之聚胺基甲酸酯層係藉由外周層以及內周層而構成。補強纖維基材埋設於聚胺基甲酸酯層中。

該帶之聚胺基甲酸酯中，按照上述硬化劑之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 0.97 之比例，混合胺基甲酸乙酯預聚物(三井化學股份有限公司製造之 HIPREN-L，商品名)與含有二甲硫基甲苯二胺之硬化劑。

胺基甲酸乙酯預聚物係使甲苯二異氰酸酯(TDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。

如此，使混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物硬化之後，則可獲得「JIS A 硬度」為 94～95 度之聚胺基甲酸酯。

進而，日本專利特開 2006-144139 號公報所揭示之靴形壓製用帶中，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層係一體化。並且，上述補強纖維基材埋設於上述聚胺基甲酸酯層中。

該靴形壓製用帶中，上述聚胺基甲酸酯係按照 $0.9 \leq H/NCO \leq 1.10$ 之比例，混合有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑。

胺基甲酸乙酯預聚物含有非反應性聚二甲基矽氧烷液狀物。胺基甲酸乙酯預聚物係使甲苯二異氰酸酯(TDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。

硬化劑係自二甲硫基甲苯二胺(ETHACURE300)或 4,4'-亞甲基雙-(2-氯苯胺){MOCA}中選擇之硬化劑。

如此，使混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物硬化之後，則可獲得「JIS A 硬度」為 93～96 度之聚胺基甲酸酯。

進而，於日本專利特開 2006-144139 號公報中亦提出有其它靴形壓製用帶。於構成該帶之聚胺基甲酸酯中，混合有「JIS A 硬度」為 90～93 度且含有非反應性聚二甲基矽氧烷液狀物之聚胺基甲酸酯、及「JIS A 硬度」為 98 度且不含有非反應性聚二甲基矽氧烷液狀物之聚胺基甲酸酯。並且，按照 $0.9 \leq H/NCO \leq 1.10$ 之比例來混合該混

合物與二甲硫基甲苯二胺硬化劑。

使混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物硬化之後，則形成「JIS A 硬度」為 90~93 度之靴形壓製用帶。

(專利文獻 1)日本專利特開 2002-146694 號公報

(專利文獻 2)日本專利特開 2005-120571 號公報

(專利文獻 3)日本專利特開 2005-307421 號公報

(專利文獻 4)日本專利特開 2006-144139 號公報

於日本專利特開 2002-146694 號公報、特開 2005-120571 號公報、特開 2005-307421 號公報以及特開 2006-144139 號公報之實施例中，揭示有靴形壓製用帶。

藉由檢查裝置來對該靴形壓製用帶進行測定。此時，藉由夾掌(clamp hand)來夾持帶之試驗片之兩端。夾掌可連動地於左右方向上往返移動。試驗片之評價面朝向旋轉輥側，壓製靴朝旋轉輥方向移動，藉此對試驗片加壓而測定耐龜裂性。

利用該檢查裝置，一面對試驗片施加 3 kg/cm 之張力與 36 kg/cm² 之壓力，一面使該試驗片以 40 cm/秒之往返速度移動，測定直至產生龜裂為止之往返次數。其結果，即使往返次數超過 100 萬次，試驗片亦未產生龜裂，因此上述靴形壓製用帶之特性優良。

然而，近年來，隨著由紙張之生產性提高而引起之運轉速度之高速化、靴形壓製用帶之寬度擴大至約 10 m、及壓製部之高壓化等，靴形壓製用帶之使用環境逐步變得極

為苛刻。因此，業者要求進一步改善如上所述之各種特性。

本發明係為解決上述問題開發而成者，其目的在於提供具備更優良之耐磨損性、耐龜裂性、耐彎曲疲勞性等機械特性之靴形壓製用帶。

【發明內容】

為實現上述目的，第 1 發明之製紙用之靴形壓製用帶中，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層係一體化，補強纖維基材埋設於聚胺基甲酸酯層中。

上述聚胺基甲酸酯層中，含有使混合有胺基甲酸乙酯預聚物(A)與具有活性氫基(H)之硬化劑(B)之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯。

上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)係使異氰酸酯化合物(a)與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物。

上述異氰酸酯化合物(a)含有 55~100 莫耳%之自對伸苯二異氰酸酯化合物以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物。

上述硬化劑(B)係含有 85~99.9 莫耳%之 1,4-丁二醇，且含有 15~0.1 莫耳%之具有活性氫基(H)之芳香族聚胺之硬化劑。

上述具有活性氫基(H)之芳香族聚胺較佳為自 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,6-二胺、4,4'-雙(2-氯苯胺)、4,4'-雙(第二丁胺基)-二苯基甲烷、N,N'-

二烷基二胺基二苯甲烷、4,4'-亞甲基二苯胺、4,4'-亞甲基-雙(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)、4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-6-甲苯胺)、三亞甲基-雙(4-胺基苯甲酸酯)以及苯二胺中選擇之芳香族聚胺之1種或2種以上的混合物。

本發明之製紙用之靴形壓製用帶較佳為補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層一體化，而上述補強纖維基材埋設於上述聚胺基甲酸酯層中。上述聚胺基甲酸酯層由聚胺基甲酸酯外周層以及聚胺基甲酸酯內周層所形成。

該帶中，上述聚胺基甲酸酯外周層由第1發明之聚胺基甲酸酯所形成。

補強纖維基材埋設於上述聚胺基甲酸酯內周層中。作為第1情況，該聚胺基甲酸酯內周層係由使包含胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，上述硬化劑係自3,5-二甲硫基甲苯二胺、3,5-二乙基甲苯二胺以及1,4-丁二醇中選擇。

或者，作為第2情況，上述聚胺基甲酸酯內周層係由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與芳香族聚胺之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自2,4-甲苯二異氰酸酯及2,6-甲苯二異氰酸酯中選擇之異氰酸酯化合物(a)與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，上述芳香族聚胺係自3,5-

二甲硫基甲苯二胺及 3,5-二乙基甲苯二胺中選擇。

本發明之製紙用之靴形壓製用帶較佳為補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層一體化，而上述聚胺基甲酸酯層由聚胺基甲酸酯外周層、埋設有上述補強纖維基材之聚胺基甲酸酯中間層以及聚胺基甲酸酯內周層所形成。於上述聚胺基甲酸酯中間層之兩個面上，積層有上述聚胺基甲酸酯外周層以及聚胺基甲酸酯內周層。

該帶中，上述聚胺基甲酸酯外周層以及上述聚胺基甲酸酯內周層係由第 1 發明之上述聚胺基甲酸酯而形成。

上述聚胺基甲酸酯中間層由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物，與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，上述硬化劑係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 3,5-二乙基甲苯二胺中選擇。

本發明之製紙用之靴形壓製用帶較佳為，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層一體化，上述聚胺基甲酸酯層由埋設上述補強纖維基材之聚胺基甲酸酯外周層以及聚胺基甲酸酯內周層所形成。

該帶中，上述聚胺基甲酸酯外周層由第 1 發明之上述聚胺基甲酸酯所形成。

上述聚胺基甲酸酯內周層由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與芳香族聚胺之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯

所形成，上述芳香族聚胺係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 3,5-二乙基甲苯二胺中選擇。

上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物，與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。

本發明之製紙用之靴形壓製用帶較佳為補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層一體化，而該聚胺基甲酸酯層由聚胺基甲酸酯外周層、埋設有上述補強纖維基材之聚胺基甲酸酯中間層以及聚胺基甲酸酯內周層所構成。

並且，上述聚胺基甲酸酯外周層、聚胺基甲酸酯中間層以及聚胺基甲酸酯內周層均由第 1 發明之聚胺基甲酸酯所形成。

本發明係以上述方式所構成，因此，作為與濕紙相對向之靴形壓製用帶之聚胺基甲酸酯外周層之胺基甲酸乙酯預聚物素材(A)，可使用易於形成線性聚合物之對伸苯二異氰酸酯(PPDI, p-phenylene diisocyanate)與聚四亞甲基二醇。

又，作為具有活性氫基(H)之硬化劑(B)，可使用易於形成線性聚合物之脂肪族之 1,4-丁二醇作為主成分，且將芳香族聚胺化合物併用作為附屬成分。

藉此，以對伸苯二異氰酸酯為原料之胺基甲酸乙酯預聚物吸收大氣中之水分，故而聚胺基甲酸酯之耐磨損性不會降低。

上述聚胺基甲酸酯之耐磨損性大幅優於單獨使用 1,4-丁二醇而獲得之聚胺基甲酸酯之耐磨損性，因此即使硬度高，亦可獲得耐磨損性、耐龜裂性、耐彎曲疲勞性等機械特性優良之靴形壓製用帶。

尤其，併用脂肪族之 1,4-丁二醇作為硬化劑之附屬成分芳香族聚胺化合物可提高耐磨損性，而不會使所獲得之聚胺基甲酸酯之「JIS A 硬度」降低。因此，可以期待本發明之靴形壓製用帶之耐久性，較目前所使用之靴形壓製用帶之耐久性（通常為 2~3 個月左右）提高 2 倍以上。

進而，第 4 發明之靴形壓製用帶中，使用「JIS A 硬度」為 92~100 度之較硬之聚胺基甲酸酯，作為構成外周層以及內周層之聚胺基甲酸酯，以提高耐磨損性，於中間層中使用延展性優良之聚胺基甲酸酯，以補強耐彎曲性。因此，靴形壓製用帶之耐久性得到進一步提高。

又，對於第 5 發明以及第 6 發明之靴形壓製用帶而言，與習知之靴形壓製用帶相比，耐久性亦大幅提高，從而可獲得與上述相同之效果。

【實施方式】

以下，使用圖式來詳細地說明本發明之實施形態。

圖 1 係本發明之靴形壓製用帶之剖面圖。於該帶中，補強纖維基材與聚胺基甲酸酯層係一體化，上述補強纖維基材埋設（即，封入）於上述聚胺基甲酸酯層中。

圖 1(A)所示之靴形壓製用帶 10 之聚胺基甲酸酯層為單層。圖 1(B)所示之靴形壓製用帶 10 之聚胺基甲酸酯層為

外周層 2a 與內周層 2b 之雙層構造。圖 1(C)所示之靴形壓製用帶 10 之聚胺基甲酸酯層為外周層 2a、中間層 2c 以及內周層 2b 之三層構造。

圖 1(A)～圖 1(C)所示之任一個靴形壓製用帶 10 均具有與濕紙相對向之聚胺基甲酸酯外周層 2a。較佳為於該聚胺基甲酸酯外周層 2a 中含有聚胺基甲酸酯，該聚胺基甲酸酯係以 70～140℃ 對混合有胺基甲酸乙酯預聚物(A)與硬化劑(B)之組成物加熱 2～20 小時，使其硬化而獲得者。

按照該硬化劑(B)之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 之比例，混合上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)與上述硬化劑(B)。

胺基甲酸乙酯預聚物(A)係使異氰酸酯化合物(a)與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，其中上述異氰酸酯化合物(a)含有 55～100 莫耳%之自對伸苯二異氰酸酯以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯。

硬化劑(B)含有 85～99.9 莫耳%之 1,4-丁二醇，且含有 15～0.1 莫耳%之具有活性氫基(H)之芳香族聚胺。

補強纖維基材 6 當然可使用日本專利特開 2002-146694 號公報、特開 2005-120571 號公報、特開 2005-307421 號公報以及特開 2006-144139 號公報所揭示之織布，亦可使用其它文獻所揭示之補強纖維基材。

例如，補強纖維基材 6 係將由聚對苯二甲酸乙二酯

(PET, poly ethylene terephthalate)纖維形成之 5,000 dtex 之複絲線之撚紗作為緯線，將 550 dtex 之複絲作為經線。補強纖維基材 6 係由緯線夾持經線，且藉由聚胺基甲酸酯黏著來接合緯線與經線之交叉部而成之格子狀素材。

補強纖維素材 6 除了可使用聚對苯二甲酸乙二酯以外，亦可使用芳香族聚醯胺纖維，以及尼龍 6,6、尼龍 6,10、尼龍 6 等之聚醯胺纖維。又，亦可對於經線之素材與緯線之素材使用彼此不同之纖維。亦可將經線與緯線之粗細度中之一個設為 800 dtex，將另一個設為 7,000 dtex，使得經線與緯線之粗細度彼此不同。

形成靴形壓製用帶 10 之外周層 2a 之聚胺基甲酸酯，係使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之組成物硬化而獲得。

如上所述，於該聚胺基甲酸酯中，混合有下述胺基甲酸乙酯預聚物(A)與具有活性氫基(H)之下述硬化劑(B)。此時，按照該硬化劑(B)之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 之比例而進行混合。

胺基甲酸乙酯預聚物(A)係使異氰酸酯化合物(a)與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物，其中上述異氰酸酯化合物(a)含有 55~100 莫耳%之自對伸苯二異氰酸酯以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物。

硬化劑(B)係含有 85~99.9 莫耳%之 1,4-丁二醇，且含有 15~0.1 莫耳%之具有活性氫基(H)之芳香族聚胺之硬化劑。此處，莫耳%係指硬化劑中，1,4-丁二醇之活性氫基與芳香族聚胺之活性氫基相對於活性氫基(H)分別所占之比例。

先前，於異氰酸酯化合物之主成分中使用 55~100 莫耳%之對伸苯二異氰酸酯而獲得之胺基甲酸乙酯預聚物(A)之末端 NCO 基，容易吸收大氣中之水分，因此，必須於不受水分影響之密封系統中，使該胺基甲酸乙酯預聚物(A)與硬化劑反應。

相對於此，於本發明之聚胺基甲酸酯外周層中，將芳香族聚胺用作 1,4-丁二醇硬化劑之附屬成分，藉此抑制胺基甲酸乙酯預聚物硬化時之水分影響。

其結果，儘管該聚胺基甲酸酯外周層係「JIS A 硬度」為 92~100 度(較佳為 95~100 度)之聚胺基甲酸酯，但仍可發揮優良之耐磨損性、耐龜裂性、以及耐彎曲疲勞性。

異氰酸酯化合物(a)係胺基甲酸乙酯預聚物(A)之原料。只要該異氰酸酯化合物(a)中含有 55~100 莫耳%(較佳為 75 莫耳%以上)之自作為主成分之對伸苯二異氰酸酯(PPDI)及 4,4'-亞甲基雙異氰酸苯酯(MDI)中選擇之異氰酸酯化合物，則可使用該異氰酸酯化合物(a)。

PPDI 與 MDI 以外之異氰酸酯化合物有 2,4-甲苯-二異氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯-二異氰酸酯(2,6-TDI)或 1,5-萘-二異氰酸酯(NDI, naphthalene diphenyl

diisocyanate)等。若於異氰酸酯化合物(a)中含有 45 莫耳%以下(較佳為 25 莫耳%以下)之該等異氰酸酯化合物,則該等異氰酸酯化合物可與異氰酸酯化合物(a)併用。

存在如下情況:線性分子對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與 4,4'-亞甲基雙異氰酸苯酯(MDI)於異氰酸酯化合物(a)中所占之比例未達 55 莫耳%。此時,難以大幅提高所獲得之聚胺基甲酸酯之硬度、耐龜裂性、及耐磨損性。

多元醇係作為胺基甲酸乙酯預聚物(A)之原料。只要該多元醇中含有 65~100 莫耳%(較佳為 85 莫耳%以上)之聚四亞甲基二醇(PTMG)(b),則可供使用。

PTMG 以外之多元醇有聚氧化丙二醇(PPG, polyoxypropylene glycol)、聚己二酸乙二酯(PEA, polyethylene adipate)、聚己內酯二醇(PCL, polycaprolactone diol)以及三羥甲基丙烷(TMP, trimethylolpropane)等,若於多元醇中含有 35 莫耳%以下(較佳為 15 莫耳%以下)之該等多元醇,則該等多元醇可與上述 PTMG 併用。

作為硬化劑(B)之主成分,含有 85~99.9 莫耳%(較佳為 90~99.5 莫耳%)之線性分子 1,4-丁二醇。

芳香族聚胺係硬化劑(B)之附屬成分。作為該芳香族聚胺,若自 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺與 3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺之混合物(商品名為 ETHACURE100)、4,4'-雙(2-氯苯胺)、3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺與 3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺之混合物(商品名為 ETHACURE300)、4,4'-

雙(第二丁胺基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二胺基二苯甲烷、4,4'-亞甲基二苯胺(MDA, methylene dianiline)、4,4'-亞甲基-雙(2,3-二氯苯胺)(TCDAM, tetrachloro-diaminodiphenyl methane)、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)(MOCA, methylene-bis(o-chloroaniline))、4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-6-甲苯胺)(商品名為 CUREHARD MED)、三亞甲基-雙(4-胺基苯甲酸酯)(商品名為 CUA-4)、以及間苯二胺(MPDA, m-phenylenediamine)中選擇,則分子量為 108~380(分子量較佳為 198~342)之芳香族聚胺之 1 種或 2 種以上之混合物可以 15~0.1 莫耳%(較佳為 10~0.5 莫耳%)之比例而併用於硬化劑(B)中。

當硬化劑(B)中之芳香族聚胺未達 0.1 莫耳%時,聚胺基甲酸酯之耐磨損性之提昇幅度減小,當硬化劑(B)中之芳香族聚胺為 15 莫耳%以上時,與市售品相比,耐彎曲性之提昇幅度減小。

靴形壓製用帶 10 中,可如圖 1(A)所示,利用上述聚胺基甲酸酯來形成單一之聚胺基甲酸酯層,亦可如圖 1(B)、圖 1(C)所示,形成為積層構造。

例如,於圖 1(B)所示之製紙用之靴形壓製用帶 10 中,補強纖維基材 6 與聚胺基甲酸酯層已一體化。補強纖維基材 6 埋設於該聚胺基甲酸酯層中。外周層 2a 以及內周層 2b 係由聚胺基甲酸酯所形成。

於該帶 10 中,在形成外周層 2a 之聚胺基甲酸酯中混合有下述胺基甲酸乙酯預聚物(A)、與具有活性氫基(H)之下

述硬化劑(B)。按照該硬化劑(B)之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 之比例，將上述硬化劑(B)與上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)混合。

胺基甲酸乙酯預聚物(A)係使含有 55~100 莫耳%之對伸苯二異氰酸酯之異氰酸酯化合物與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物。

硬化劑(B)係含有 85~99.9 莫耳%之 1,4-丁二醇，且含有 15~0.1 莫耳%之具有活性氫基(H)之芳香族聚胺之硬化劑。

繼而，若以 70~140℃，對混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物加熱 2~20 小時，使其硬化，則可獲得「JIS A 硬度」為 92~100 度之聚胺基甲酸酯。

於內部埋設有補強纖維基材 6 之聚胺基甲酸酯內周層 2b 係由聚胺基甲酸酯而形成。

於該聚胺基甲酸酯中混合有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑。按照該硬化劑之活性氫基(H)、與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.93 < H/NCO < 1.05$ 之比例，將上述硬化劑與上述胺基甲酸乙酯預聚物混合。

胺基甲酸乙酯預聚物係使 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。硬化劑係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 1,4-丁二醇

中選擇之硬化劑。

繼而，若以 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，對混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之組成物加熱 $2\sim 20$ 小時，使其硬化，則可獲得「JIS A 硬度」為 $92\sim 100$ 度之聚胺基甲酸酯。

圖 1(C)所示之製紙用之靴形壓製用帶 10 中，補強纖維基材 6 與聚胺基甲酸酯層已一體化。補強纖維基材 6 埋設於聚胺基甲酸酯中間層 2c 中。於聚胺基甲酸酯中間層 2c 之兩個面上積層有聚胺基甲酸酯外周層 2a 以及聚胺基甲酸酯內周層 2b。

該帶 10 中，聚胺基甲酸酯外周層 2a 以及聚胺基甲酸酯內周層 2b 係由聚胺基甲酸酯而形成。於該聚胺基甲酸酯中，按照上述硬化劑(B)之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.88\leq H/NCO\leq 1.12$ 之比例，將該胺基甲酸乙酯預聚物(A)與具有活性氫基(H)之該硬化劑(B)混合。

繼而，若對混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之混合物進行加熱，使其硬化，則可獲得「JIS A 硬度」為 $92\sim 100$ 度之聚胺基甲酸酯層。

聚胺基甲酸酯形成中間層 2c，該中間層 2c 於內部埋設有補強纖維基材 6。於該聚胺基甲酸酯中，按照上述硬化劑之活性氫基(H)與上述胺基甲酸乙酯預聚物之異氰酸酯基(NCO)之當量比(H/NCO)之值為 $0.93< H/NCO< 1.05$ 之比例，將上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑混合。

胺基甲酸乙酯預聚物係使 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)

與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。硬化劑係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 1,4-丁二醇中選擇之硬化劑。

繼而，若以 70~140℃，對混合有上述胺基甲酸乙酯預聚物與上述硬化劑之混合物加熱 2~20 小時，使其硬化，則可獲得「JIS A 硬度」為 92~100 度之聚胺基甲酸酯。

該等靴形壓製用帶 10 採用聚胺基甲酸酯積層構造。此種帶 10 中，亦可於上述多元醇、異氰酸酯化合物之 70 莫耳%以下（較佳為 45 莫耳%以下）之範圍內，將其它多元醇、異氰酸酯化合物用作預聚物成分之一部分。亦可併用具有活性氫基之其它硬化劑。

其次，對靴形壓製用帶 10 之製造方法加以說明。

例如，首先，將脫模劑塗佈於心軸之表面。接著，一面使該心軸旋轉，一面將用以形成聚胺基甲酸酯內周層 2b 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物塗佈於心軸表面。此時，以形成厚度為 0.8~3.5 mm 之聚胺基甲酸酯內周層之方式，塗佈該混合物。繼而，將該混合物之塗佈層升溫，使其於 70~140℃ 下進行 0.5~1 小時之預硬化。

將補強纖維織物基材 6 配置於聚胺基甲酸酯內周層 2b 之上。接著，將用以形成中間層 2c 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物塗佈為 0.5~2 mm 之厚度，使該混合物含浸於基材 6 中，並且使其與上述聚胺基甲酸酯內周層黏著。繼而，使該混合物塗佈層於 50~120℃ 下進行 0.5~1 小時之預硬化。藉此，形成被纖維基材補強之聚胺基

甲酸酯中間層 2c。

然後，一面使該心軸旋轉，一面將用以形成聚胺基甲酸酯外周層 2a 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物，塗佈於補強纖維織物基材 6 之表面。此時，以形成厚度為 1.5~4 mm 之聚胺基甲酸酯外周層 2a 之方式，塗佈並含浸混合物。繼而，以 70~140℃，對該混合物塗佈層加熱 2~20 小時，使其硬化。

然後，視需要，於聚胺基甲酸酯外周層 2a 上刻設圖 4 所示之凹槽 24。此時，亦可於對聚胺基甲酸酯層進行加熱而使其硬化之中途使用加熱壓印輥，該加熱壓印輥於表面具有與凹槽 24 之深度相對應之突起。繼而，亦可藉由將壓印輥壓接至硬化中之聚胺基甲酸酯外周層 2a，而於聚胺基甲酸酯外周層 2a 上刻設凹槽 24。再者，心軸具備加熱裝置。

其次，對靴形壓製用帶 10 之其它製造方法加以說明。

例如，將脫模劑塗佈於心軸之表面。接著，以形成厚度為 0.8~3 mm 之聚胺基甲酸酯層之方式，將用以形成聚胺基甲酸酯內周層 2b 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物塗佈於上述心軸，其後，使其於 70~140℃ 下進行 0.5~2 小時之預硬化。

繼而，將補強纖維基材 6 配置於已硬化之聚胺基甲酸酯層之外表面。其後，塗佈 0.5~2 mm 之用以形成中間層 2c 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物，使該混合物含浸於纖維基材 6 中，並且使其與內周層 2c 黏著。繼

而，使該混合物塗佈層於 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下進行 $0.5\sim 1$ 小時之預硬化，從而形成被纖維基材 6 補強之聚胺基甲酸酯中間層 2c。

其次，以形成厚度為 $2\sim 4\text{ mm}$ 之聚胺基甲酸酯外周層 2a 之方式，塗佈用以形成外周層 2a 之胺基甲酸乙酯預聚物(A)與硬化劑(B)之混合物，使該混合物於 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下進行 $4\sim 16$ 小時之後硬化。

接著，利用切削工具，於埋設有補強纖維基材 6 之積層聚胺基甲酸酯外周層 2a 之面切削加工出凹槽 24 之後，利用砂紙或聚胺基甲酸酯研磨布來對聚胺基甲酸酯外周層 2a 之表面進行研磨。

其次，對具有中間層 2c 之靴形壓製用帶 10 之製造方法加以說明。

例如，首先，將脫模劑塗佈於心軸之表面。接著，以形成厚度為 $0.6\sim 3\text{ mm}$ 之內周層 2b 之方式，將用以形成內周層 2b 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物塗佈於心軸表面。繼而，使該混合物於 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下進行 $0.5\sim 2$ 小時之預硬化。

接著，將預先製得之埋設有補強纖維基材 6 且厚度為 $1\sim 2\text{ mm}$ 之聚胺基甲酸酯中間層 2c，捲繞於上述內周層 2b 之外表面。其次，利用已加熱至 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之軋輥來擠壓中間層 2c。

進而，以形成厚度為 $2\sim 4\text{ mm}$ 之聚胺基甲酸酯外周層 2a 之方式，塗佈用以形成外周層 2a 之胺基甲酸乙酯預聚

物(A)與硬化劑(B)之混合物。繼而，使該混合物於 90～140℃ 下進行 2～20 小時之後硬化。

接著，利用砂紙或聚胺基甲酸酯研磨布，對埋設有補強纖維基材 6 之積層聚胺基甲酸酯之外周面進行研磨。其後，利用切削工具於該外周層 2a 之表面切削加工出凹槽 24。

其次，對使用兩根輥來代替心軸，以製造靴形壓製用帶 10 之方法加以說明。

該方法中，於兩根輥之間展開無端之補強用纖維織物基材 6。繼而，將胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物塗佈於補強用纖維基材 6 之表面，使該混合物含浸於纖維基材 6 中。繼而，使其於 50～120℃ 下進行 0.5～3 小時之預硬化。

其後，以形成厚度為 0.5～3 mm 之聚胺基甲酸酯內周層 2b 之方式，塗佈用以形成聚胺基甲酸酯內周層 2b 之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物。繼而，使該混合物於 70～140℃ 下進行 2～12 小時之硬化，利用砂紙或研磨布來對其表面進行研磨。藉此，製作黏著有聚胺基甲酸酯內周層 2b 與纖維補強基材 6 之一體構造物之半成品。

接著，使該半成品反轉，並使其展開於兩根輥之間。對展開後之該半成品之表面，塗佈胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之混合物，使該混合物含浸於纖維基材 6 中。

進而，以達到 1.5～4 mm 之厚度之方式，於上述半成品之表面上塗佈胺基甲酸乙酯預聚物(A)與硬化劑(B)之混

合物，使其於 70~140℃ 下進行 2~20 小時之硬化。硬化結束後，將表面層研磨至既定之厚度，利用切削工具來切削加工出凹槽 24，從而形成外周層 2a。

[實施例]

其次，對為了對形成靴形壓製用帶 10 之聚胺基甲酸酯之物性進行評價而製造聚胺基甲酸酯試驗片之情況加以說明。

(參考例 1)

使對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應，獲得胺基甲酸乙酯預聚物。由 97 莫耳%之 1,4-丁二醇(1,4BD)與 3 莫耳%之 3,5-二乙基甲苯二胺(ETHACURE100)而獲得硬化劑混合物。

繼而，將胺基甲酸乙酯預聚物(NCO%為 5.51%，55℃之黏度為 1,800 cps，預熱溫度為 66℃)與硬化劑混合物混合。此時之 H/NCO 當量比為 0.95。再者，將該聚胺基甲酸酯樹脂混合物簡單地表示為「PPDI/PTMG/1,4BD + ETHACURE100：H/NCO=0.95」。

將以上述方式獲得之混合物注入至預熱至 127℃之模具中，將模具升溫至 127℃，於 127℃下進行 30 分鐘之預硬化。其後，自模具拆下上模具，進而，使混合物於 127℃下進行 16 小時之後硬化。藉此，獲得「JIS A 硬度」為 98.1 度之已硬化之聚胺基甲酸酯片材。利用該片材來製作試驗片(厚度為 1.5 mm)。

(參考例 2)

使對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應，獲得胺基甲酸乙酯預聚物。由 95 莫耳%之 1,4-丁二醇(1,4BD)與 5 莫耳%之 3,5-二甲硫基甲苯二胺(ETHACURE300)而獲得硬化劑混合物。

繼而，將胺基甲酸乙酯預聚物(NCO%為 5.51%，55°C 之黏度為 1,800 cps，預熱溫度為 66°C)與硬化劑混合物混合。此時之 H/NCO 當量比為 0.95。

將以上述方式獲得之混合物注入至預熱至 127°C 之模具中，將模具加熱至 127°C，於 127°C 下進行 30 分鐘之預硬化。其後，自模具拆下上模具，進而，使混合物於 127°C 下進行 16 小時之後硬化。藉此，獲得「JIS A 硬度」為 98.2 度之已硬化之聚胺基甲酸酯片材。利用該片材來製作試驗片(厚度為 1.5 mm)。

(參考例 3(比較用))

使對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應，獲得胺基甲酸乙酯預聚物。

繼而，由該胺基甲酸乙酯預聚物(NCO%為 5.51%，55°C 之黏度為 1,800 cps，預熱溫度為 66°C)與 1,4-丁二醇(1,4BD)而獲得組成物。此時之 H/NCO 當量比為 0.95。

將以上述方式獲得之組成物注入至預熱至 127°C 之模具中，將模具加熱至 127°C，於 127°C 下進行 30 分鐘之預硬化。其後，自模具拆下上模具，進而，使組成物於 127°C 下進行 16 小時之後硬化。藉此，獲得「JIS A 硬度」為 98.1 度之已硬化之聚胺基甲酸酯片材。利用該片材來製

作試驗片(厚度為 1.5 mm)。

(參考例 4)

使對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應，獲得胺基甲酸乙酯預聚物。由 90 莫耳%之 1,4-丁二醇(1,4BD)與 10 莫耳%之 3,5-二甲硫基甲苯二胺(ETHACURE300)而獲得硬化劑混合物。

繼而，將胺基甲酸乙酯預聚物(NCO%為 3.03%，70℃之黏度為 7,000 cps，預熱溫度為 100℃)與硬化劑混合物混合。此時之 H/NCO 當量比為 0.95。

將以上述方式獲得之混合物注入至預熱至 127℃之模具中，將模具加熱至 127℃，於 127℃下進行 60 分鐘之預硬化。其後，使混合物於 127℃下進行 16 小時之後硬化。藉此，獲得「JIS A 硬度」為 95.6 度之已硬化之聚胺基甲酸酯片材。利用該片材來製作試驗片(厚度為 1.5 mm)。(參考例 5(比較用))

使 2,4-甲苯二異氰酸酯與 2,6-甲苯二異氰酸酯之混合物(TDI)，與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應，獲得胺基甲酸乙酯預聚物。

繼而，由該胺基甲酸乙酯預聚物(NCO%為 6.02%，80℃之黏度為 400 cps，預熱溫度為 66℃)與 3,5-二甲硫基甲苯二胺(ETHACURE300)而獲得組成物。此時之 H/NCO 當量比為 0.95。

將該組成物注入至已預熱之模具中，加熱至 100℃，於 100℃下進行 30 分鐘之預硬化。其後，使該組成物於 100

℃下進行 16 小時之後硬化。藉此，獲得「JIS A 硬度」為 96.2 度之已硬化之聚胺基甲酸酯片材。利用該片材來製作試驗片(厚度為 1.5 mm)。

(參考例 6~8(比較用))

圖 8、圖 9 係表示實驗數據之表，於圖 8、圖 9 中表示所有實驗數據。利用圖 8、圖 9 所示之胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑，並根據圖 8、圖 9 所示之成型條件，以與參考例 1 相同之方式利用聚胺基甲酸酯片材來製作試驗片(厚度為 1.5 mm)。

再者，圖 8、圖 9 中之硬化劑之調配量，係指將胺基甲酸乙酯預聚物設為 100 重量份時，硬化劑相對於該 100 重量份之重量份數。

對所獲得之試驗片測定「JIS A 硬度」、拉伸強度(JIS K6251:3 號啞鈴，拉伸速度為 500 mm/min)、撕裂強度(JIS K6252，撕裂速度為 500 mm/min，具有角形凹口)，又，藉由磨損試驗與 DeMattia 式彎曲試驗來評價各物性。將所獲得之物性表示於圖 8、圖 9 以及圖 10 中。

此處，圖 2 中表示各種聚胺基甲酸酯(參考例 1、2、3、4、5、以及 8)之應力-應變曲線(stress-strain curve)。圖 2 中之縱軸與橫軸分別表示應力與應變。

圖 3 係各種聚胺基甲酸酯製附帶切口之角形的撕裂強度之應力(縱軸)與應變(橫軸)之相關圖。

於磨損試驗中，使用日本專利特開 2006-144139 號公報所示之裝置。將試驗片安裝於壓製板之下部。繼而，一面

將於外周上具有摩擦元件之旋轉輥擠壓於上述試驗片之下表面(測定對象面)，一面使該旋轉輥旋轉。

此時，將旋轉輥產生之壓力設為 9.6 kg/cm ，以 100 m/min 之旋轉速度，使旋轉輥旋轉 20 分鐘。旋轉後，測定帶樣本之厚度減少量(亦即磨損量)。

於彎曲試驗中，使用圖 6 所示之與由 JIS-K-6260(2005 年度)所定義之 DeMattia 式彎曲試驗類似之試驗機。利用試驗機，在溫度為 20°C 、相對濕度為 52% 之環境中，以下述條件進行龜裂進展性之試驗。

試驗片 61 之尺寸係寬度為 25 mm ，長度為 185 mm (包含夾頭(單側為 20 mm))，一對夾具 62 之間之長度為 150 mm ，厚度為 3.4 mm 。於試驗片 61 之中央形成有半徑為 1.5 mm 之半圓形之凹處 61a。

一對夾具 62 中之其中一個夾具 62 如箭頭 F 所示，作往返運動。關於該往返運動，一對夾具 62 之間之最大距離設為 100 mm ，最小距離設為 35 mm ，運動距離設為 65 mm ，往返速度設為 360 往返/分鐘。

於試驗片 61 之中央部，在寬度方向上形成長度約為 2 mm 之切口。將試驗片 61 設定為與左右之夾具 62 之往返方向(箭頭 F 方向)分別成 45° 之角度。

於上述條件下反覆進行彎曲，測定各既定之行程(stroke)次數之龜裂之長度。此處所謂之「行程次數」，係指試驗時間與往返速度相乘所得之值。圖 10 係表示實驗數據之表，且表示有各例中之與各行程次數相對之龜裂

長度。

再者，於龜裂之長度自初始之切口長度測定值(約 2 mm)超過 15 mm 之時點，結束試驗。繼而，描繪出行程次數與龜裂長度之近似曲線，讀取龜裂長度為 15 mm 時之行程次數，將增長之龜裂長度(龜裂長度 15 mm－初始之切口長度測定值)除以此時之行程次數，將除得之值作為 DeMattia 式彎曲試驗結果。

根據圖 8～圖 10 可知：參考例 1、參考例 2 以及參考例 3 之試驗片 61 之磨損量為 0.1 mm 以下，與比較例中之試驗片相比，磨損性非常少。

如此，若以磨損量少為前提而對耐彎曲性進行比較，則與習知之技術品(比較例 2)相比，於參考例 1、參考例 2 中可確認，獲得具備耐磨損性與耐彎曲性均優良之機械特性之靴形壓製用帶 10。

其次，記述使用參考例 1～8 中所使用之聚胺基甲酸酯來製造靴形壓製用帶 10 之示例。

(實施例 1)

步驟 1：心軸具有 1,500 mm 之直徑，可適當地藉由驅動手段而旋轉。於該心軸之經打磨之表面上塗佈剝離劑(KS-61：信越化學工業股份有限公司製造)。

其次，準備參考例 1 中所使用之胺基甲酸乙酯預聚物(PDDI/PTMG 系預聚物)。準備由 97 莫耳%之 1,4-丁二醇(三菱化學股份有限公司製造)與 3 莫耳%之 3,5-二乙基甲苯二胺(ETHACURE100)所構成之硬化劑混合物。以使 H/NCO

當量比成為 0.95 之方式，將胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑混合物混合。藉此，獲得聚胺基甲酸酯樹脂混合物。

繼而，使心軸旋轉。藉由可相對於心軸之旋轉軸而平行移動之注入成型用噴嘴，於旋轉中之心軸上，將聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈為螺旋狀且厚度為 1.4 mm(下文中，將該塗佈方法表述為螺旋塗佈)。藉此，形成聚胺基甲酸酯樹脂層。

於使心軸旋轉之狀態下，將聚胺基甲酸酯樹脂層於室溫(30℃)下放置 40 分鐘。進而，藉由附屬於心軸之加熱裝置，以 127℃ 對聚胺基甲酸酯樹脂混合物加熱 30 分鐘，使其預硬化。藉此，形成靴側聚胺基甲酸酯內周層 2b。

步驟 2：將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 5,000 dtex 之複絲線之撚紗作為緯線，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 550 dtex 之複絲線作為經線。準備由緯線夾持該經線，且藉由胺基甲酸乙酯系樹脂黏著來接合緯線與經線之交叉部而成之格子狀素材(經線密度為 1 根/cm，緯線密度為 4 根/cm)。

以上述緯線沿著心軸之軸方向之方式，將數片格子狀素材無間隙地進一步配置於靴側層之外周。

繼而，於該格子狀素材之外周，以 30 根/5 cm 之間距，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 6,700 dtex 之複絲線捲繞成螺旋狀，形成捲線層。

其後，以堵住格子狀素材與捲線層之間之間隙之程度，將上述聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈為約 1.6 mm 之厚

度，來作為中間層，並使之一體化。藉此，形成具有補強纖維基體 6 之聚胺基甲酸酯中間層 2c。

步驟 3：自捲線層之上，藉由螺旋塗佈，將與上述靴側層中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物相同之聚胺基甲酸酯樹脂混合物含浸塗佈為約 2.5 mm 之厚度。於該狀態下，於室溫下放置 40 分鐘之後，以 127°C 加熱 16 小時，使上述聚胺基甲酸酯樹脂混合物後硬化，製作濕紙側層（聚胺基甲酸酯外周層 2a）。

繼而，以總厚度達到 5.2 mm 之方式，對濕紙側層之表面進行研磨。其後，利用旋轉刀，於帶 10 之 MD(Machine Direction, 縱向)方向(換言之，帶 10 之移動(流動)方向)上形成數個凹槽(槽寬度為 0.8 mm，深度為 0.8 mm，間距寬度為 2.54 mm)²⁴。藉此，獲得靴形壓製用帶 10。再者，帶 10 之 CMD(Cross Machine Direction, 橫向)方向為帶 10 之寬度方向。

(實施例 2)

實施例 1 中，使用參考例 2 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物，來代替參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。該聚胺基甲酸酯樹脂混合物係混合有 PPDI/PTMG 系預聚物、與包含 1,4-丁二醇及 ETHACURE300 之混合硬化劑之聚胺基甲酸酯樹脂組成物。除此以外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(應用參考例 1)

實施例 1 中，使用參考例 3 中所使用之聚胺基甲酸酯樹

脂混合物 (PPDI/PTMG 系預聚物與 1,4-丁二醇之混合物)，來代替參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。除此以外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(比較例 1)

實施例 1 中，使用參考例 5 中所使用之聚胺基甲酸酯混合物 (TDI/PTMG 系預聚物與 ETHACURE300 之混合物)，來代替參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。繼而，將預硬化時之硬化條件設為 100°C、30 分鐘，將後硬化時之硬化條件變更為 100°C、16 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(比較例 2)

實施例 1 中，使用參考例 8 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物 (MDI/PTMG 系預聚物與 1,4BD 之混合物)，來代替參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。

繼而，將預硬化時該聚胺基甲酸酯樹脂混合物之硬化條件設為 115°C、1 小時，將後硬化時該聚胺基甲酸酯樹脂混合物之硬化條件變更為 115°C、16 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 3)

實施例 1 中，使用參考例 4 中所使用之混合(當量比 (H/NCO) 為 0.95) 有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑混合物之聚胺基甲酸酯樹脂混合物，來代替參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。

胺基甲酸乙酯預聚物係使對伸苯二異氰酸酯 (PPDI) 與

聚四亞甲基二醇(PTMG)反應而獲得。胺基甲酸乙酯預聚物中，NCO%為 5.51%，55℃之黏度為 1,800 cps，預熱溫度為 66℃。硬化劑混合物中混合有 90 莫耳%之 1,4-丁二醇(1,4BD)、與 10 莫耳%之 ETHACURE300。

實施例 3 中，除使用上述聚胺基甲酸酯樹脂混合物之外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

對以上述方式獲得之靴形壓製用帶 10 進行磨損試驗與彎曲疲勞試驗。帶樣本之磨損試驗係利用切出槽之後之製品帶樣本而進行評價。切出槽之後之製品帶樣本較之平板狀之樹脂測試樣本，磨損量有變大之傾向，因此，以如下方式設定試驗條件。

磨損試驗中，使用日本專利特開 2006-144139 號公報所示之裝置。繼而，將帶樣本安裝於壓製板之下部，一面將於外周上具有摩擦元件之旋轉輥擠壓於帶樣本之下表面(測定對象面)，一面使該旋轉輥旋轉。

此時，將由旋轉輥產生之壓力設為 6.6 kg/cm，將旋轉輥之旋轉速度設為 100 m/min，使上述旋轉輥旋轉 45 秒鐘。帶樣本旋轉結束之後，測定該帶樣本之厚度減少量(磨損量)。

磨損量(重複 5 次所測得之磨損量之平均值)於實施例 1 中為 0.076 mm，於實施例 2 中為 0.105 mm，於實施例 3 中為 0.137 mm，於應用參考例 1 中為 0.213 mm，於比較例 1 中為 0.269 mm，於比較例 2 中為 2.230 mm。

使用切出槽之後之試製製品帶樣本來進行彎曲疲勞試

驗。彎曲疲勞試驗中，使用圖 7 所示之裝置，於溫度為 20℃、相對濕度為 52%之環境中，以如下條件進行產生龜裂之試驗。

試驗片 71 之尺寸係寬度為 60 mm，夾具 72a、72b 之間之長度設為 70 mm。如箭頭 G 所示，使下部之夾具 72a 作圓弧狀之往返運動。藉此，上部夾具 72b 與試驗片 71 亦作圓弧狀之往返運動，於下部夾具 72a 之前端使試驗片 71 彎曲，從而使其疲勞。

自圓弧之中心至下部夾具之前端為止之距離設為 168 mm，下部夾具 72a 之移動距離設為 161 mm，往返速度設為 162 往返/分鐘。上部夾具 72b 之重量設為 400 g。於該條件下重複地進行彎曲，測定直至產生龜裂為止之彎曲次數。

彎曲次數之測定結果為，實施例 1、實施例 2 以及實施例 3 彎曲 70 萬次未裂開，應用參考例 1 彎曲 70 萬次未裂開，比較例 1 彎曲 20 萬次則無法使用，比較例 2 彎曲 70 萬次未裂開。

圖 11 係表示實驗數據之表，且表示磨損量與彎曲次數之測定結果。根據圖 11 可瞭解：實施例 1、實施例 2 以及實施例 3 之靴形壓製用帶 10，與習知技術之靴形壓製用帶或專利文獻所述之靴形壓製用帶(比較例 1)相比較，具有 2~3 倍之耐磨損性能，從而耐磨損性優良。

又，可瞭解：實施例 1、實施例 2 以及實施例 3 之靴形壓製用帶 10 之耐久性能已顯著提高。

(實施例 4)

步驟 1：心軸具有 1,500 mm 之直徑，可適當地藉由驅動手段而旋轉。於該心軸之經打磨之表面上塗佈剝離劑 (KS-61：信越化學工業股份有限公司製造)。

其次，準備參考例 1 中所使用之胺基甲酸乙酯預聚物 (PDDI/PTMG 系預聚物)。準備由 97 莫耳%之 1,4-丁二醇 (三菱化學股份有限公司製造)、與 3 莫耳%之 3,5-二乙基甲苯二胺 (ETHACURE100) 所構成之硬化劑混合物。以 H/NCO 當量比成為 0.95 之方式，將胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑混合物混合，獲得聚胺基甲酸酯樹脂混合物。

繼而，使心軸旋轉。藉由可相對於心軸之旋轉軸而平行移動之注入成型用噴嘴，於旋轉中之心軸上，將聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈 (螺旋塗佈) 成螺旋狀且厚度為 1.4 mm。藉此，形成聚胺基甲酸酯樹脂層。

於使心軸旋轉之狀態下，將聚胺基甲酸酯樹脂層於室溫 (30℃) 下放置 40 分鐘。進而，藉由附屬於心軸之加熱裝置，以 127℃ 對聚胺基甲酸酯樹脂混合物加熱 30 分鐘，使該聚胺基甲酸酯樹脂混合物進行預硬化。藉此，形成靴側聚胺基甲酸酯內周層 2b。

步驟 2：將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 5,000 dtex 之複絲線之撚紗作為緯線，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 550 dtex 之複絲線作為經線。準備由緯線夾持該經線，且藉由胺基甲酸乙酯系樹脂黏著來接合緯線與經線之交叉部而成之格子狀素材 (經線密度為 1 根

/cm，緯線密度為 4 根/cm)。

以上述緯線沿著心軸之軸方向之方式，將數片格子狀素材無間隙地進一步配置於靴側層之外周。

繼而，於該格子狀素材之外周，以 30 根/5 cm 之間距，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 6,700 dtex 之複絲線捲繞成螺旋狀，形成捲線層。

其後，以堵住格子狀素材與捲線層之間之間隙之程度，將參考例 6 中所使用之胺基甲酸乙酯樹脂混合物 (TDI/PTMG 系預聚物與 ETHACURE300 之混合物)塗佈為約 1.6 mm 之厚度，來作為中間層，並使之一體化。藉此，形成補強纖維基體 6。

步驟 3：自捲線層之上，藉由螺旋塗佈，將與上述靴側層中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物相同之聚胺基甲酸酯樹脂混合物含浸塗佈為約 2.5 mm 之厚度。於該狀態下，於室溫下放置 40 分鐘之後，以 127°C 加熱 16 小時，使上述聚胺基甲酸酯樹脂混合物後硬化，製作濕紙側層 (聚胺基甲酸酯外周層 2a)。

繼而，以總厚度達到 5.2 mm 之方式，對濕紙側層之表面進行研磨。其後，利用旋轉刀，於帶 10 之 MD 方向上形成數個凹槽 (槽寬度為 0.8 mm，深度為 0.8 mm，間距寬度為 2.54 mm)²⁴。藉此，獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 5)

實施例 1 中，將參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物用於帶 10 之外周層 2a 以及中間層 (纖維基體含浸層) 2c。於

內周層 2b 中使用參考例 6 中所使用之胺基甲酸乙酯樹脂混合物(TDI/PTMG 系預聚物與 ETHACURE300 之混合物)。

繼而，將預硬化之硬化條件變更為 100℃、30 分鐘，將後硬化之硬化條件變更為 100℃、16 小時，除此以外，以與參考例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 6)

實施例 1 中，於外周層 2a 以及中間層 2c 中使用參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物，於內周層 2b 中使用參考例 4 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物。

該聚胺基甲酸酯樹脂混合物，係將胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑混合物混合(當量比(H/NCO)為 0.95)而成之混合物，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使對伸苯二異氰酸酯(PPDI)與聚四亞甲基二醇(PTMG)反應而獲得者，上述硬化劑混合物係包含 90 莫耳%之 1,4-丁二醇(1,4BD)以及 10 莫耳%之 ETHACURE300 者。

繼而，將預硬化時該混合物之硬化條件變更為 127℃、1 小時，將後硬化時該混合物之硬化條件變更為 127℃、6 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之順序獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 7)

步驟 1：心軸具有 1,500 mm 之直徑，可適當地藉由驅動手段而旋轉。於該心軸之經打磨之表面上塗佈剝離劑(KS-61：信越化學工業股份有限公司製造)。

其次，使心軸旋轉。繼而，藉由螺旋塗佈，於該心軸之

表面上將參考例 6 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈為 1.4 mm 之厚度。該聚胺基甲酸酯樹脂混合物係 TDI/PTMG 系預聚物與 ETHACURE300 之混合物，當量比(H/NCO)為 0.95。

繼而，於使心軸旋轉之狀態下，將聚胺基甲酸酯樹脂混合物於室溫下放置 40 分鐘。進而，藉由附屬於心軸之加熱裝置，以 100°C 對樹脂加熱 30 分鐘，使該樹脂預硬化。

步驟 2：準備織物片(緯線網眼為 30 根/5 cm，經線網眼為 40 根/5 cm)。該織物片係將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 800 dtex 之單絲線作為經線，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 4,500 dtex 之複絲線作為緯線，並以單層組織而進行織造。

以上述緯線沿著心軸之軸方向之方式，將數片織物片無間隙地進一步配置於靴側層之外周。

繼而，於該織物片之外周，以 30 根/5 cm 之間距，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 7,000 dtex 之複絲線捲繞成螺旋狀，形成捲線層。

其後，以堵住織物片與捲線層之間之間隙之程度，使用刮棒，將參考例 6 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物(TDI/PTMG 系預聚物與 ETHACURE300 之混合物)塗佈為 1.6 mm 之厚度，並使之一體化。藉此，形成補強纖維基體 6。

步驟 3：自捲線層之上，藉由螺旋塗佈，將參考例 1 之聚胺基甲酸酯樹脂混合物(PPDI/PTMG/1,4BD + ETHACURE100：H/NCO=0.95)塗佈為約 2.5 mm 之厚度，以 127°C 加熱 16 小時，使該聚胺基甲酸酯樹脂混合物後硬

化。

繼而，以總厚度達到 5.2 mm 之方式，對濕紙側層之表面進行研磨。其後，利用旋轉刀，於帶 10 之 MD 方向上形成數個凹槽(槽寬度為 0.8 mm，深度為 0.8 mm，間距寬度為 2.54 mm)²⁴。藉此，獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 8)

步驟 1：心軸具有 1,500 mm 之直徑，可適當地藉由驅動手段而旋轉。於該心軸之經打磨之表面上塗佈剝離劑(KS-61：信越化學工業股份有限公司製造)。

其次，一面使心軸旋轉，一面使用刮棒，於該心軸之表面上，將參考例 8 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈為 1.4 mm 之厚度。該聚胺基甲酸酯樹脂混合物係相對於 97 莫耳%之 1,4BD，添加 3 莫耳%之 ETHACURE100，加以調配而成之胺基甲酸乙酯樹脂混合物(MDI/PTMG/1,4BD+ETHACURE100)。

繼而，於使心軸旋轉之狀態下，將聚胺基甲酸酯樹脂混合物之塗佈層於室溫下放置 40 分鐘。進而，藉由附屬於心軸之加熱裝置，以 115℃ 對聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈層加熱 60 分鐘而使之預硬化。

步驟 2：將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 5,000 dtex 之複絲線之撚紗作為緯線，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 550 dtex 之複絲線作為經線。準備由緯線夾持經線，且藉由胺基甲酸乙酯系樹脂黏著來接合緯線與經線之交叉部而成之格子狀素材(經線密度為 1 根/cm，緯

線密度為 4 根/cm)。

以上述緯線沿著心軸之軸方向之方式，將數片格子狀素材無間隙地進一步配置於靴側層之外周。

繼而，於該格子狀素材之外周，以 30 根/5 cm 之間距，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 6,700 dtex 之複絲線捲繞成螺旋狀，形成捲線層。

其後，以堵住格子狀素材與捲線層之間之間隙之程度，使用刮棒，將參考例 1 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物(PPDI/PTMG/1,4BD+ETHACURE100：H/NCO=0.95)塗佈為約 1.6 mm 之厚度，並使之一體化。藉此，形成補強纖維基體 6。

步驟 3：自捲線層之上，藉由螺旋塗佈，將參考例 1 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物(PPDI/PTMG/1,4BD+ETHACURE100：H/NCO=0.95)塗佈為約 2.5 mm 之厚度，於 127°C 下加熱 16 小時，使該聚胺基甲酸酯樹脂混合物後硬化。

繼而，以總厚度達到 5.2 mm 之方式，對濕紙側層之聚胺基甲酸酯樹脂表面進行研磨。其後，利用旋轉刀，於帶 10 之 MD 方向上形成數個凹槽(槽寬度為 0.8 mm，深度為 0.8 mm，間距寬度為 2.54 mm)²⁴。藉此，獲得靴形壓製用帶 10。

(實施例 9)

步驟 1：心軸具有 1,500 mm 之直徑，可適當地藉由驅動手段而旋轉。於該心軸之經打磨之表面上塗佈剝離劑

(KS-61：信越化學工業股份有限公司製造)。

其次，一面使心軸旋轉，一面使用刮棒，於該心軸之表面上，將參考例 8 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈為 1.4 mm 之厚度。該聚胺基甲酸酯樹脂混合物係相對於 97 莫耳%之 1,4BD，添加 5 莫耳%之 ETHACURE300，加以調配而成之聚胺基甲酸酯樹脂混合物（亦即，MDI/PTMG/1,4BD+ETHACURE300）。

繼而，於使心軸旋轉之狀態下，將聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈層於室溫下放置 40 分鐘。進而，藉由附屬於心軸之加熱裝置，以 100℃ 加熱 60 分鐘，使該聚胺基甲酸酯樹脂混合物塗佈層預硬化。

步驟 2：將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 5,000 dtex 之複絲線之撚紗作為緯線，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 550 dtex 之複絲線作為經線。準備由緯線夾持經線，且藉由胺基甲酸乙酯系樹脂黏著來接合緯線與經線之交叉部而成之格子狀素材（經線密度為 1 根/cm，緯線密度為 4 根/cm）。

以上述緯線沿著心軸之軸方向之方式，將數片格子狀素材無間隙地進一步配置於靴側層之外周。

繼而，於該格子狀素材之外周，以 30 根/5 cm 之間距，將由聚對苯二甲酸乙二酯纖維形成之 6,700 dtex 之複絲線捲繞成螺旋狀，形成捲線層。

其後，以堵住格子狀素材與捲線層之間之間隙之程度，將上述步驟 1 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂混合物

(MDI/PTMG/1,4BD + ETHACURE300)塗佈為約 1.6 mm 之厚度，並使之一體化。藉此，形成補強纖維基體 6。

步驟 3：自捲線層之上，藉由刮棒，將參考例 1 中所使用之聚胺基甲酸酯樹脂組成物 (PPDI/PTMG/1,4BD + ETHACURE100)含浸塗佈為約 2.5 mm 之厚度。於該狀態下，以 127℃ 加熱 16 小時，使該聚胺基甲酸酯樹脂組成物後硬化。

繼而，以總厚度達到 5.2 mm 之方式，對濕紙側層之表面進行研磨。其後，利用旋轉刀，於帶 10 之 MD 方向上形成數個凹槽(槽寬度為 0.8 mm，深度為 0.8 mm，間距寬度為 2.54 mm)²⁴。藉此，獲得靴形壓製用帶 10。

具有如上所示之構成的本發明之靴形壓製用帶 10，與現有之靴形壓製用帶相比較，耐磨損性、耐龜裂性、耐彎曲疲勞性優良，可耐受現有靴形壓製用帶之 2 倍以上之使用。

以上，對本發明之實施形態進行說明，但本發明並不限定於上述實施形態，可於本發明之宗旨之範圍內進行各種變化、添加等。

再者，各圖中之相同符號表示相同或相當之部分。

[產業上之可利用性]

本發明之靴形壓製用帶可應用於密閉式之造紙用靴形壓製。

【圖式簡單說明】

圖 1(A)至(C)係靴形壓製用帶之剖面圖。

圖 2 係表示各種聚胺基甲酸酯之應力-應變曲線之圖表。

圖 3 係各種聚胺基甲酸酯製附帶切口之角形的撕裂強度之應力與應變之相關圖。

圖 4 係靴形壓製用帶之剖面圖。

圖 5 係濕紙之脫水裝置之剖面圖。

圖 6 係與 DeMattia 式類似之彎曲試驗之說明圖。

圖 7 係彎曲疲勞試驗之說明圖。

圖 8 係表示實驗數據之表。

圖 9 係表示實驗數據之表。

圖 10 係表示實驗數據之表。

圖 11 係表示實驗數據之表。

【主要元件符號說明】

1	壓製輥
2、10	靴形壓製用帶
3	搬送毛氈
4	濕紙
5	壓製靴
2a	外周層
2b	內周層
2c	中間層
6	補強纖維基材
21	聚胺基甲酸酯外周層
22	聚胺基甲酸酯內周層

200914681

24	凹 槽
25	凸 部
61、71	試 驗 片
61a	凹 處
62、72a、72b	夾 具
CMD	橫 向
F、G	箭 頭
MD	縱 向

五、中文發明摘要：

靴形壓製用帶(10)中，補強纖維基材(6)埋設於聚胺基甲酸酯層中，外周層(2a)與內周層(2b)由聚胺基甲酸酯所形成。於構成外周層(2a)之聚胺基甲酸酯層中，含有使胺基甲酸乙酯預聚物(A)與硬化劑混合物(B)反應後硬化而獲得之聚胺基甲酸酯。胺基甲酸乙酯預聚物(A)係藉由使自對伸苯二異氰酸酯及4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物，與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。硬化劑混合物(B)含有1,4-丁二醇與具有活性氫基(H)之芳香族聚胺。藉此，靴形壓製用帶具備優良之耐磨損性、耐龜裂性以及耐彎曲疲勞性。

六、英文發明摘要：

A belt (10) for a shoe press includes a reinforcing fiber base (6) embedded in a polyurethane layer having an outer circumferential layer (2a) and an inner circumferential layer (2b) which are made of polyurethane. The outer circumferential layer (2a) contains polyurethane produced by reacting with a urethane prepolymer (A) and a curing agent mixture (B) and by curing the composition. The urethane prepolymer (A) is produced by reacting an isocyanate compound, selected from p-phenylene diisocyanate and 4,4'-methylene-bis(phenyl isocyanate), and polytetramethylene glycol, and has a terminal isocyanate group. The curing agent (B) contains 1,4-butanediol and aromatic polyamine having an active hydrogen group (H). The belt for use in a shoe press has excellent wear resistance, crack resistance and flexural fatigue resistance.

十、申請專利範圍：

1. 一種靴形壓製用帶，係補強纖維基材(6)與聚胺基甲酸酯層一體化，且上述補強纖維基材(6)埋設於上述聚胺基甲酸酯層中之製紙用之靴形壓製用帶(10)，

其特徵在於：

於上述聚胺基甲酸酯層中，含有使混合有胺基甲酸乙酯預聚物(A)與具有活性氫基(H)之硬化劑(B)的組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯；

上述胺基甲酸乙酯預聚物(A)係使異氰酸酯化合物(a)與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚物；

上述異氰酸酯化合物(a)含有 55~100 莫耳%之自對伸苯二異氰酸酯化合物以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物；

上述硬化劑(B)係含有 85~99.9 莫耳%之 1,4-丁二醇，且含有 15~0.1 莫耳%之具有上述活性氫基(H)之芳香族聚胺的硬化劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之靴形壓製用帶(10)，其中，上述具有活性氫基(H)之芳香族聚胺係自下述中選擇之芳香族聚胺之 1 種或 2 種以上之混合物：

3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,6-二胺、4,4'-雙(2-氯苯胺)、4,4'-雙(第二丁胺基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二胺基二苯甲烷、4,4'-亞甲基

二苯胺、4,4'-亞甲基-雙(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)、4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-6-甲苯胺)、三亞甲基-雙(4-胺基苯甲酸酯)以及苯二胺。

3. 如申請專利範圍第 1 項之靴形壓製用帶(10)，其中，上述補強纖維基材(6)與上述聚胺基甲酸酯層係一體化，上述補強纖維基材(6)埋設於上述聚胺基甲酸酯層中，該聚胺基甲酸酯層由聚胺基甲酸酯外周層(2a)以及聚胺基甲酸酯內周層(2b)所形成；

上述帶(10)中，

上述聚胺基甲酸酯外周層(2a)由申請專利範圍第 1 項之上述聚胺基甲酸酯所形成，

上述補強纖維基材(6)埋設於上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)中；

作為第 1 情況，上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)係由使包含胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，上述硬化劑係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺、3,5-二乙基甲苯二胺以及 1,4-丁二醇中選擇；或者，

作為第 2 情況，上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)係由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與芳香族聚胺之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自 2,4-甲苯二異氰酸酯及 2,6-甲苯二異氰酸酯中選擇

之異氰酸酯化合物(a)、與聚四亞甲基二醇(b)反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，上述芳香族聚胺係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺及 3,5-二乙基甲苯二胺中選擇。

4. 如申請專利範圍第 1 項之靴形壓製用帶(10)，其中，上述補強纖維基材(6)與上述聚胺基甲酸酯層係一體化；

上述聚胺基甲酸酯層由聚胺基甲酸酯外周層(2a)、埋設有上述補強纖維基材(6)之聚胺基甲酸酯中間層(2c)以及聚胺基甲酸酯內周層(2b)所形成；

於上述聚胺基甲酸酯中間層(2c)之兩個面上，積層有上述聚胺基甲酸酯外周層(2a)以及上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)；

上述帶(10)中，

上述聚胺基甲酸酯外周層(2a)以及上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)係由申請專利範圍第 1 項之上述聚胺基甲酸酯所形成，

上述聚胺基甲酸酯中間層(2c)係由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與硬化劑之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，

上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物，與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基，

上述硬化劑係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 3,5-二乙

基甲苯二胺中選擇。

5. 如申請專利範圍第 1 項之靴形壓製用帶(10)，其中，上述補強纖維基材(6)與上述聚胺基甲酸酯層係一體化；

該聚胺基甲酸酯層由埋設上述補強纖維基材(6)之聚胺基甲酸酯外周層(2a)以及聚胺基甲酸酯內周層(2b)所形成；

上述帶(10)中，

上述聚胺基甲酸酯外周層(2a)由申請專利範圍第 1 項之上述聚胺基甲酸酯所形成，

上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)由使混合有胺基甲酸乙酯預聚物與芳香族聚胺之組成物硬化而獲得之聚胺基甲酸酯所形成，

上述芳香族聚胺係自 3,5-二甲硫基甲苯二胺以及 3,5-二乙基甲苯二胺中選擇，

上述胺基甲酸乙酯預聚物係使自 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯以及 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)中選擇之異氰酸酯化合物，與聚四亞甲基二醇反應而獲得，且於末端具有異氰酸酯基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之靴形壓製用帶(10)，其中，上述補強纖維基材(6)與上述聚胺基甲酸酯層係一體化；

該聚胺基甲酸酯層係由聚胺基甲酸酯外周層(2a)、埋設有上述補強纖維基材(6)之聚胺基甲酸酯中間層(2c)以及

聚胺基甲酸酯內周層(2b)所構成；

上述聚胺基甲酸酯外周層(2a)、上述聚胺基甲酸酯中間層(2c)以及上述聚胺基甲酸酯內周層(2b)均由申請專利範圍第 1 項之上述聚胺基甲酸酯所形成。

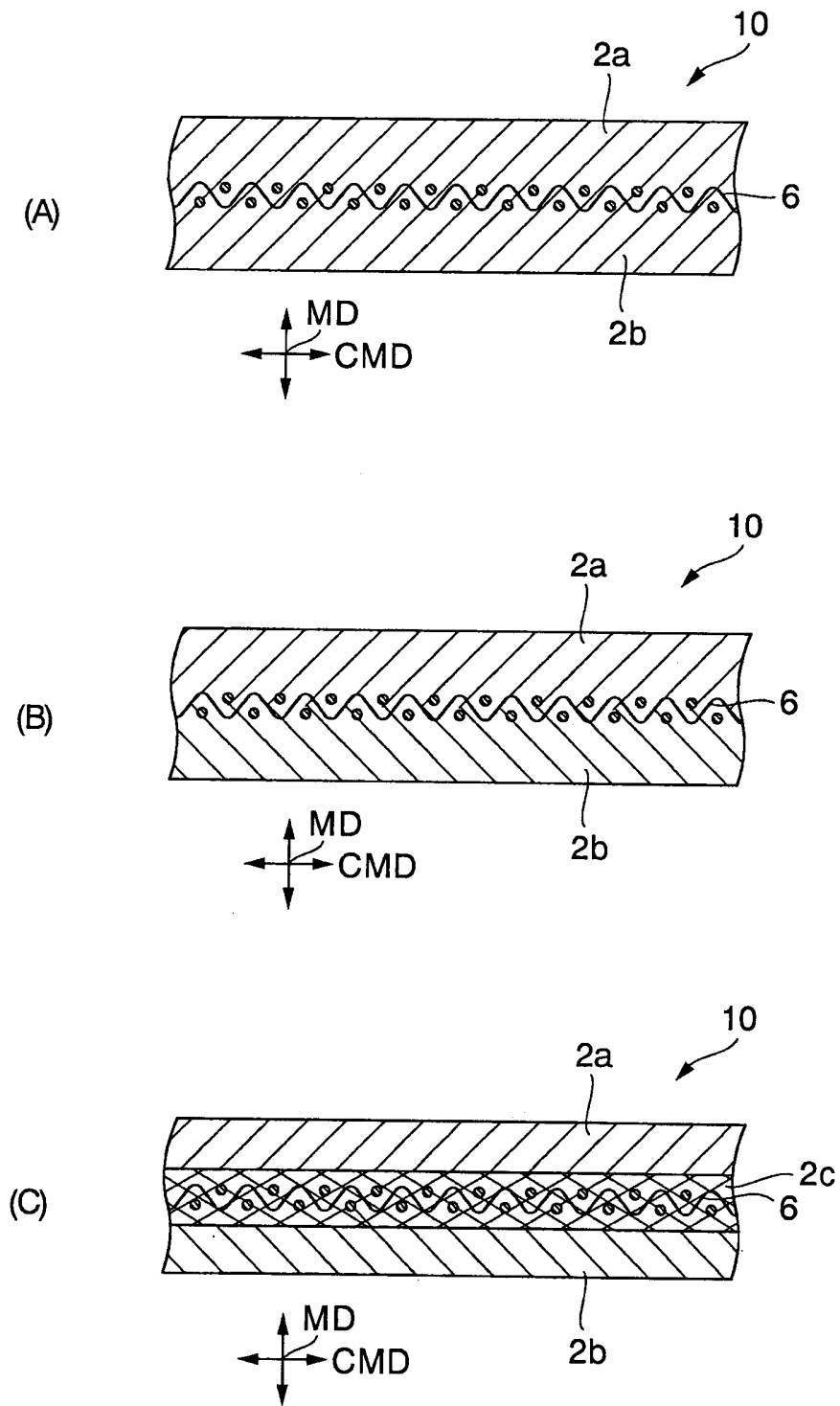


圖1

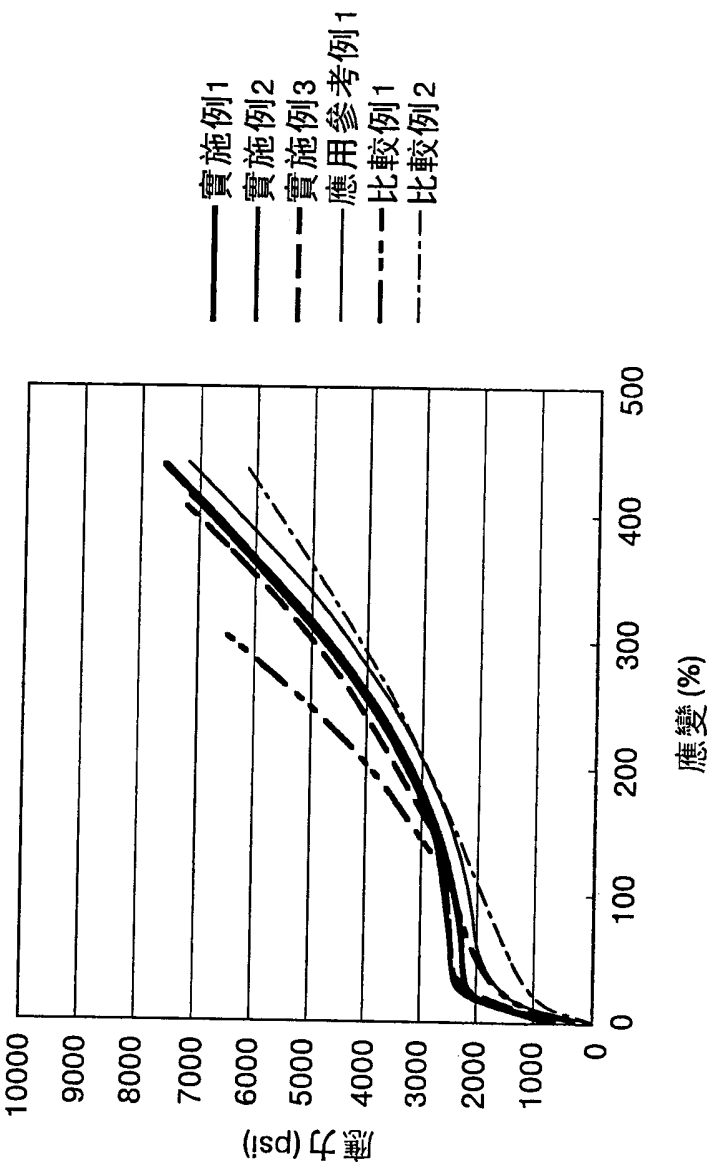


圖2

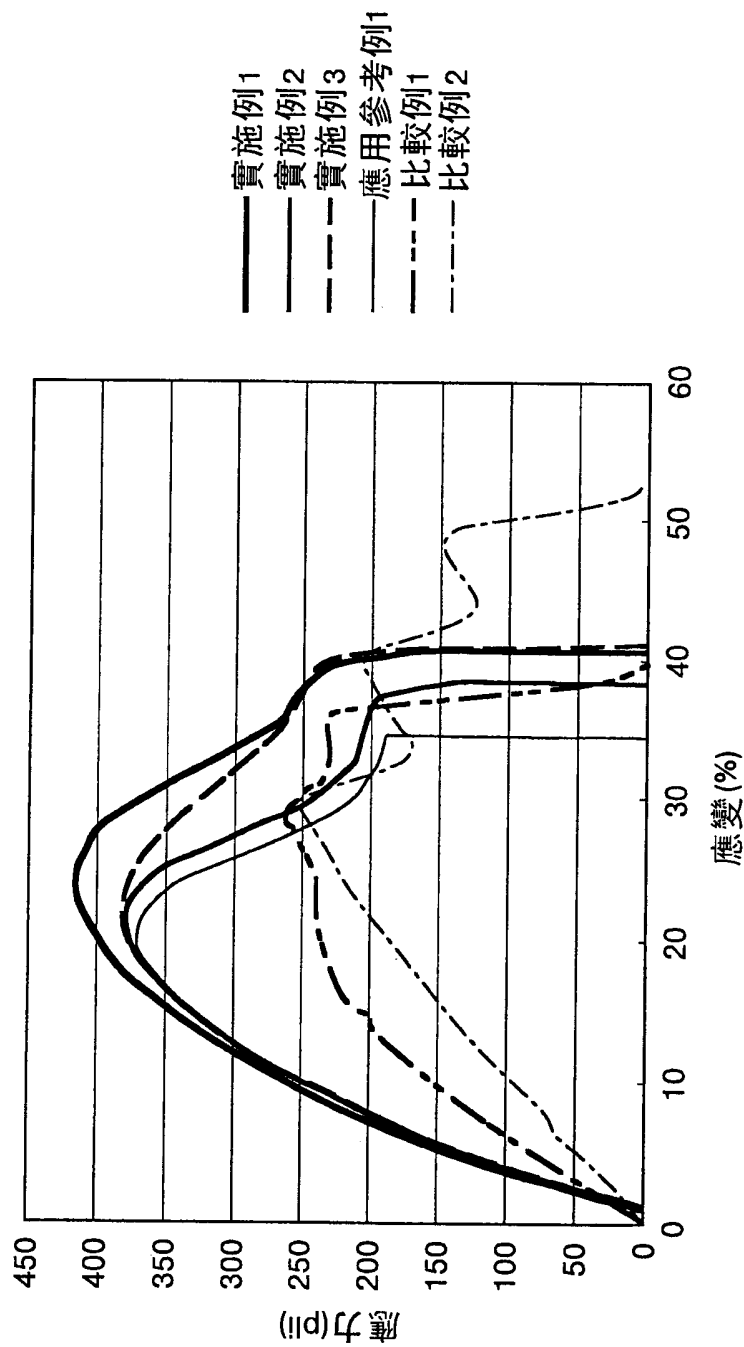


圖3

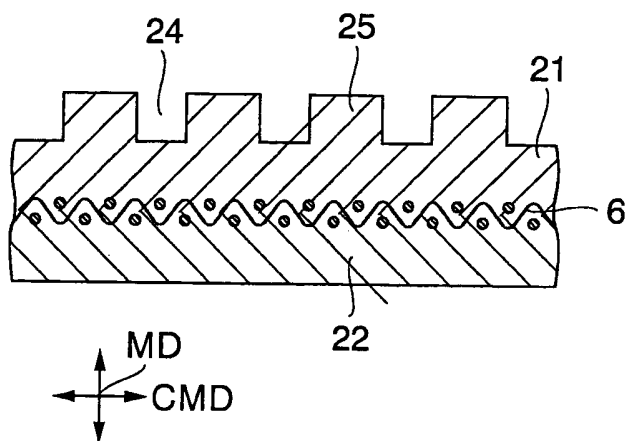


圖4

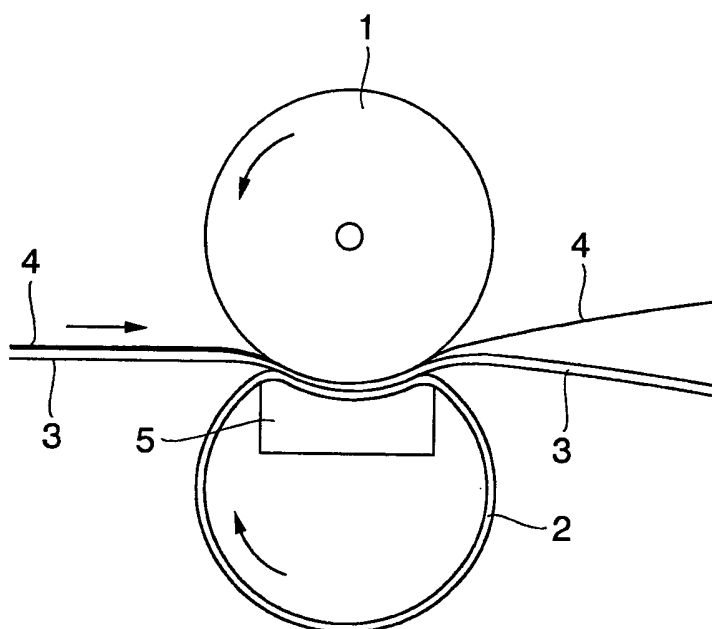


圖5

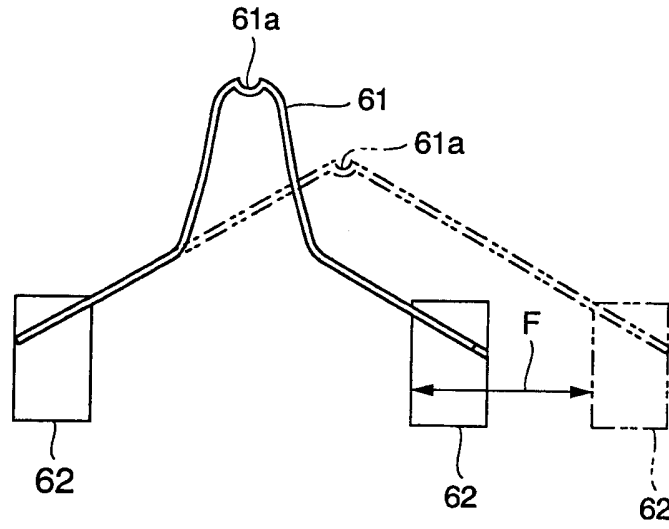


圖6

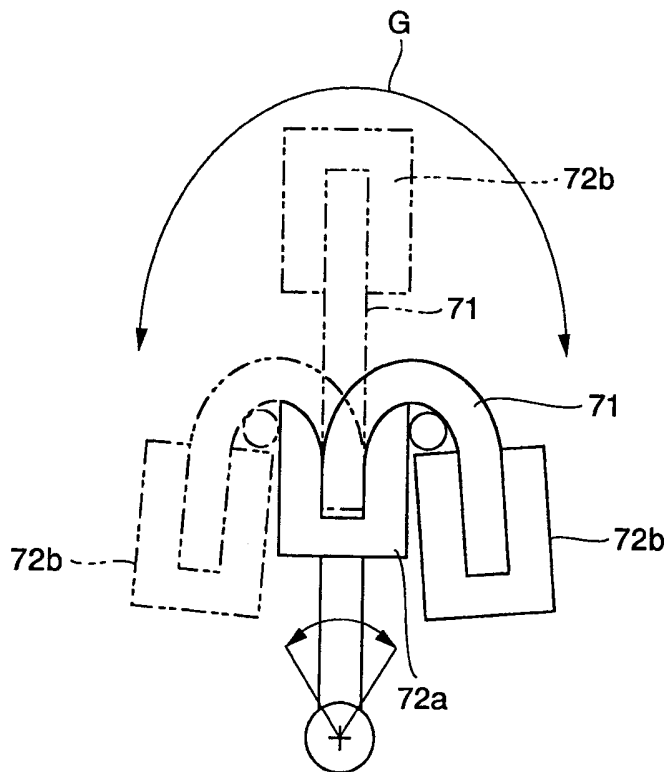


圖7

	參考例1	參考例2	參考例3	參考例4	參考例5	參考例6	參考例7	參考例8
胺基甲酸酯預聚物 異氰酸酯 多元醇 NCO(%) 黏度(cps) 預熱溫度(℃)	實施例1 PPDI PTMG 5.51 1800 (@55℃) 66	實施例2 PPDI PTMG 5.51 1800 (@55℃) 66	實施例3 PPDI PTMG 5.51 1800 (@55℃) 66	應用參考例1 PPDI PTMG 5.51 1800 (@55℃) 66	比較例1 TDI PTMG 6.02 400 (@80℃) 66	TDI PTMG 6.02 400 (@80℃) 66	MDI PTMG 4.85 1000 (@70℃) 66	比較例2 MDI PTMG 8.85 400 (@100℃) 80
硬化劑(化合物名稱) 當量值 活性氫(莫耳%) 預熱溫度(℃)	1,4-BD 45.06 97 24	1,4-BD 45.06 95 24	1,4-BD 45.06 90 24	1,4-BD 45.06 100 24	ETHACURE 300 107.15 100 24	MOCA 133.6 100 116	ETHACURE 300 107.15 100 24	1,4-BD 45.06 100 24
硬化劑(化合物名稱) 活性氫(莫耳%) 當量值 預熱溫度(℃)	ETHACURE 100 3 89.14 24	ETHACURE 300 5 107.15 24	ETHACURE 300 10 107.15 24	ETHACURE 300 10 107.15 24	ETHACURE 300 107.15 100 24	ETHACURE 300 107.15 100 24	ETHACURE 300 107.15 100 24	ETHACURE 300 107.15 100 24

圖8

	參考例1	參考例2	參考例3	參考例4	參考例5	參考例6	參考例7	參考例8
硬化劑之當量值	46.38	48.16	51.27	45.06	107.15	133.6	107.15	45.06
組成物 (H/NCO比)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	1.05	0.95
硬化劑調配(份)	5.8	6.0	6.4	5.6	14.6	18.2	13.0	9.0
預硬化條件(°C/Hr)	127/0.5	127/0.5	127/0.5	127/0.5	100/0.5	100/0.5	100/1	115/1
後硬化條件(°C/Hr)	127/16	127/16	127/16	127/16	100/16	100/16	100/14	115/16
聚胺基甲酸酯之物理性	JIS A 硬度	98.2	98.2	98.1	96.2	96.0	93.2	95.2
	100% 模數 (psi)	2390	2330	2520	2430	1890	1850	1840
	300% 模數 (psi)	4680	4725	4900	6330	5020	4780	4080
	切斷強度 (psi)	7075	7630	7280	6505	7540	6630	6185
	切斷伸長率(%)	415	440	410	305	360	400	440
	撕裂強度(pli)	420	380	380	260	220	250	250
	磨損量(mm)	0.039	0.051	0.063	0.140	0.135	0.574	0.988
DeMattia(μm/次)	1.04	1.09	2.80	0.55	6.09	8.10	0.60	0.08

圖9

200914681

時間	行程次數	實施例1	實施例2	實施例3	應用參考例1	比較例1	比較例2
0.0	0	2.21	1.84	1.94	2.12	2.08	2.07
0.5	180	3.69	3.42	3.68	3.39	3.81	2.41
1.0	359			4.77			2.64
1.5	539	4.60			3.97	5.79	
2.0	718		4.46				2.84
3.0	1077			6.34	4.51	8.71	
4.5	1616	5.64					
5.0	1795		5.58			12.90	3.12
6.0	2154			7.55	5.15		
7.0	2513					19.28	
9.5	3411	7.18					
10.0	3590		7.30	10.63			3.49
11.0	3949				6.10		
12.0	4308			13.26			
14.5	5206	8.75					
15.0	5385			18.42			
17.0	6103		9.36				
17.8	6372	9.54					
20.0	7180	10.19	10.45				3.83
22.0	7898				7.77		
25.0	8975	11.95	11.89				
27.0	9693				8.53		
32.0	11488				9.23		
35.0	12565	15.70	15.54				
37.0	13283				10.01		
40.0	14360						4.48
51.0	18309				12.22		
69.5	24951				17.65		
70.0	25130						5.30
300.0	107700						10.33
420.0	150780						14.09
480.0	172320						16.56
15 mm時之行程次數		12280	12127	4658	23612	2123	165200

圖10

	實施例			應用參考例	比較例	
	1	2	3		1	2
磨損量(mm)	0.076	0.105	0.137	0.213	0.269	2.230
彎曲次數 (萬次)	70 (未裂開)	70 (未裂開)	70 (未裂開)	70 (未裂開)	20	70 (未裂開)

圖11

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1(A)~(C))圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2a	外周層
2b	內周層
2c	中間層
6	補強纖維基材
10	靴形壓製用帶
CMD	橫向
MD	縱向

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無