



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119768445 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202380064236.9

(22) 申请日 2023.06.29

(30) 优先权数据

2022-175435 2022.11.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024119 2023.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095530 JA 2024.05.10

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 千千和宏之 金川善典 竹中雅美

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09J 7/30 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

D06N 3/00 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和  
合成皮革

(57) 摘要

本发明提供以下的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其特征在于,含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(A)和具有磺酸基的化合物(B),上述热熔预聚物(A)以包含50质量%以上的聚醚多元醇(a1)的多元醇(a)为原料,相对于上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)100质量份,上述化合物(B)的含量为0.01~1质量份的范围。另外,本发明提供以下的粘接剂,其特征在于,含有上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物。另外,本发明提供以下的合成皮革,其特征在于,至少具有热塑性树脂层和上述粘接剂层。

1. 一种湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物, 其特征在于, 含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物 (A) 和具有磺酸基的化合物 (B),

所述热熔预聚物 (A) 以包含 50 质量% 以上的聚醚多元醇 (a1) 的多元醇 (a) 为原料,  
相对于所述热熔氨基甲酸酯预聚物 (A) 100 质量份, 所述化合物 (B) 的含量为 0.01 质量份 ~ 1 质量份的范围。

2. 根据权利要求 1 所述的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物, 其中, 所述化合物 (B) 为甲磺酸。

3. 一种粘接剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 所述的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物。

4. 一种合成皮革, 其特征在于, 至少具有热塑性树脂层和权利要求 3 所述的粘接剂层。

5. 根据权利要求 4 所述的合成皮革, 其中, 所述热塑性树脂为聚氯乙烯。

## 湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和合成皮革

### 技术领域

[0001] 本发明涉及湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物、粘接剂和合成皮革。

### 背景技术

[0002] 合成皮革中,作为表皮材料而使用聚氨酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)、烯烃系热塑性弹性体(TPO)等,通常使用将这些表皮材料与布料、无纺布等基布用粘接剂贴合而成的材料(例如参照专利文献1。)。其中,对于粘接剂而言,迄今为止溶剂系的粘接剂广泛地普及并通常被使用,但作为面向环境的措施,地区、国家、企业要求VOC的降低,需要从溶剂系置换为水系、无溶剂的粘接剂。

[0003] 对于作为VOC降低系统之一的水系而言,将低粘度的配合液涂覆于表皮层后使其干燥而除去溶剂,在必要的情况下使其熟化,由此得到牢固的被膜。其特征在于,由于低粘度,所以对表皮材料的润湿性也良好,易于得到密合性。然而,对于干燥工序而言,与溶剂系相比,干燥能量增加,因此生产效率成为课题。另一方面,关于作为另一个VOC降低系统的无溶剂系,积极地进行了聚氨酯系的反应性热熔粘接剂(RHM)的研究,但在涂敷基材中,对于PVC表皮材料等被粘物而言,通常与RHM的润湿性低,即便使用以往的RHM,在粘接性的方面也难以发挥充分的性能。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2008-514403号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明要解决的课题在于提供粘接性、低温弯曲性和耐久性优异的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明提供以下的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物,其特征在于,含有具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(A)和具有磺酸基的化合物(B),上述热熔预聚物(A)以包含50质量%以上的聚醚多元醇(a1)的多元醇(a)为原料,相对于上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)100质量份,上述化合物(B)的含量为0.01~1质量份的范围。

[0011] 另外,本发明提供以下的粘接剂,其特征在于,含有上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物。另外,本发明提供以下的合成皮革,其特征在于,至少具有热塑性树脂层和上述粘接剂层。

[0012] 发明效果

[0013] 本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物的粘接性(特别是针对聚氯乙烯的粘接性)、低温弯曲性和耐久性优异。因此,本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物可特别适宜用于制造以热塑性树脂为表皮材料的合成皮革。

## 具体实施方式

[0014] 本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物含有以特定的多元醇(a)为原料的具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(A)以及特定量的特定的化合物(B)。

[0015] 在得到优异的低温弯曲性的方面,上述具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(A)必须以包含50质量%以上的聚醚多元醇(a1)的多元醇(a)为原料。通过这样设计,能够降低粘接剂的玻璃化转变温度,因此能够得到优异的低温弯曲性。就上述聚醚多元醇(a1)的使用量而言,从得到更优异的低温弯曲性的方面出发,在多元醇(a)中优选为50~90质量%,更优选为55~70质量%。

[0016] 作为上述聚醚多元醇(a1),例如可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇、聚氧亚乙基聚氧四亚甲基二醇、聚氧亚丙基聚氧四亚甲基二醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从得到更优异的低温弯曲性的方面出发,优选聚丙二醇和/或聚四亚甲基二醇,从得到更进一步优异的耐热性和湿热性的方面出发,更优选聚四亚甲基二醇。需要说明的是,作为上述聚醚多元醇,可使用源自植物的聚醚多元醇。作为上述源自植物的聚醚多元醇,例如可以以市售品的形式获得Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”、保土谷化学公司制“Bio PTG”、Vithal Castor Polyols公司制的生物质聚丙二醇等。

[0017] 作为上述多元醇(a),除了上述聚醚多元醇(a)以外,还可以并用其他多元醇。作为上述其他多元醇,例如可以使用聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、硅二醇、丙烯酸类二醇等市售的多元醇。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上,可以源自石油,也可以源自植物。就上述其他多元醇而言,从得到更优异的粘接性的方面出发,优选聚酯多元醇。

[0018] 就上述多元醇(a)的数均分子量而言,从得到更优异的粘接性、低温弯曲性、耐久性和机械强度的方面出发,分别优选为200~10,000,更优选为500~6,000。需要说明的是,上述多元醇(a)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定而得的值。

[0019] 上述具有异氰酸酯基的热熔氨基甲酸酯预聚物(A)例如可以使用上述多元醇(a)与多异氰酸酯(b)的反应产物。

[0020] 作为上述多异氰酸酯(b),例如可使用多亚甲基多苯基多异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、碳二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等脂肪族或脂环族多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯可以单独使用,也可以并用2种以上,可以源自石油,也可以源自植物。这些之中,从得到更优异的反应性和粘接性的方面出发,优选芳香族多异氰酸酯,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0021] 上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)在聚合物末端、分子内具有异氰酸酯基,该异氰酸酯基能够与空气中、涂布有氨基甲酸酯预聚物的基材、被粘物中存在的水分进行反应而形成交联结构。

[0022] 就上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)的制造方法而言,例如可以通过以下方式来制造:向加入有上述多异氰酸酯(b)的反应容器中滴加上述多元醇(a)后进行加热,在上述多异氰酸酯(b)所具有的异氰酸酯基相对于上述多元醇(a)所具有的羟基而言为过量的条件

下进行反应。

[0023] 关于使上述多元醇(a)与上述多异氰酸酯(b)进行反应时的、上述多元醇(a)所具有的羟基与上述多异氰酸酯(b)所含有的异氰酸酯基的摩尔比 $[NCO/OH]$ ,从得到更优异的热熔性、粘接性、耐久性和低温弯曲性的方面出发,优选为1.3~2.5,更优选为1.5~2.0。

[0024] 就上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)的异氰酸酯基含有率(以下,简记为“NCO%”)而言,从得到更优异的热熔性、粘接性、耐久性和低温弯曲性的方面出发,优选为1.2~5.0质量%,更优选为1.7~3.5质量%。需要说明的是,上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)的NCO%表示依照JISK1603-1:2007并根据电位差滴定法进行测定而得的值。

[0025] 上述具有磺酸基的化合物(B)在得到优异的粘接性的方面是必须的成分,另外,关于其含量,为了兼顾优异的粘接性和耐久性,相对于上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)100质量份而言必须为0.01~1质量份的范围。就上述化合物(B)的含量而言,从能够以高水平维持粘接性和耐久性的方面出发,相对于上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)100质量份,优选为0.05~0.6质量份。

[0026] 作为上述化合物(B),例如可以使用甲磺酸、乙磺酸、甲二磺酸、2-羟基-1-乙磺酸、磺基乙酸、2-氨基-1-乙磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、烷基苯磺酸等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,特别是从进一步提高对聚氯乙烯的粘接性的方面出发,优选甲磺酸。

[0027] 本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物含有上述热熔氨基甲酸酯预聚物(A)和上述化合物(B)作为必须成分,但也可以根据需要含有其他添加剂。

[0028] 作为上述其他添加剂,例如可以使用氨基甲酸酯化催化剂、中和剂、交联剂、硅烷偶联剂、增稠剂、填充剂、触变赋予剂、增粘剂、蜡、热稳定剂、耐光稳定剂、荧光增白剂、发泡剂、颜料、染料、导电性赋予剂、抗静电剂、透湿性提高剂、拒水剂、拒油剂、中空发泡体、吸水剂、吸湿剂、除臭剂、整泡剂、增塑剂、防粘连剂、防水解剂等。这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0029] 如上所述,本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物的粘接性、低温弯曲性和耐久性优异。因此,本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物可特别适宜用于制造以热塑性树脂为表皮材料的合成皮革。

[0030] 接下来,对本发明的合成皮革进行说明。

[0031] 上述合成皮革至少具有热塑性树脂层和含有上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物的粘接剂层,例如可举出依次层叠有基材、上述粘接剂层和热塑性树脂层的合成皮革。

[0032] 作为上述基材,例如可以使用由聚酯纤维、聚乙烯纤维、尼龙纤维、丙烯腈系纤维、聚氨酯纤维、乙酸酯纤维、人造丝纤维、聚乳酸纤维、棉、麻、丝绸、羊毛、玻璃纤维、碳纤维、它们的混纺纤维等形成的无纺布、织布、编织物等。

[0033] 作为上述热塑性树脂层,例如可以使用由公知的聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、TPO(Thermoplastic Olefinic Elastomer:热塑性聚烯烃弹性体)、热塑性酯系弹性体、热塑性聚氨酯等形成的树脂层。在本发明中,即使在作为上述热塑性树脂而使用聚氯乙烯的情况下也具有优异的粘接性。

[0034] 上述粘接剂层由本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物形成,作为其形成方法,例如可举出以下方法:将上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物在100~140℃熔融后,使

用辊涂机、喷涂机、T-模涂机、刮刀涂布机、逗点涂布机等涂布机方式;分配器、喷墨印刷、丝网印刷、胶版印刷等精密方式;喷嘴涂布等而涂布于上述热塑性树脂层或上述基材,然后进行贴合。

[0035] 另外,利用上述粘接剂将2个层贴合后,可以根据需要利用公知的方法对粘接剂进行干燥、养护。

[0036] 就上述合成皮革而言,可以在上述热塑性树脂层的基础上进一步设置表面处理层。作为上述表面处理层,例如可以使用由公知的溶剂系氨基甲酸酯树脂、水系氨基甲酸酯树脂、溶剂系丙烯酸类树脂、水系丙烯酸类树脂等形成的表面处理层。

[0037] 实施例

[0038] 以下,使用实施例更详细地说明本发明。

[0039] [实施例1]

[0040] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入聚四亚甲基二醇(数均分子量:2,000,以下简记为“PEt-1”。)122质量份、聚酯多元醇(使1,6-己二醇与邻苯二甲酸反应而得的物质,数均分子量:2,000,以下简记为“PEs-1”。)73质量份、聚酯多元醇(使1,6-己二醇与癸二酸反应而得的物质,数均分子量:3,500,以下简记为“PEs-2”。)49质量份,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入已在70℃熔融的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下简记为“MDI”。)57质量份,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合甲磺酸(以下简记为“化合物(B1)”。)0.45质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(1)。

[0041] [实施例2]

[0042] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入119质量份的PEt-1、50质量份的PEs-1、30质量份的PEs-2,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入44质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1)0.1质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(2)。

[0043] [实施例3]

[0044] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入聚丙二醇(数均分子量:2,000,以下简记为“PEt-2”。)188质量份、68质量份的PEs-1、聚酯多元醇(使乙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇和己二酸反应而得的物质,数均分子量:5,500,以下简记为“PEs-3”。)85质量份,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入69质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1)0.3质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(3)。

[0045] [实施例4]

[0046] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入52质

量份的PEt-1、22质量份的PEs-1、13质量份的PEs-2,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入19质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1) 0.25质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(4)。

[0047] [实施例5]

[0048] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入83质量份的PEt-2、19质量份的PEs-1、26质量份的PEs-3,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入28质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1) 0.85质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(5)。

[0049] [实施例6]

[0050] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入208质量份的PEt-1、48质量份的PEs-1、64质量份的PEs-3,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入66质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1) 0.3质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(6)。

[0051] [实施例7]

[0052] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入29质量份的PEt-1、29质量份的PEt-2、19质量份的PEs-1、19质量份的PEs-2,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入21质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1) 0.1质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(7)。

[0053] [实施例8]

[0054] 将PEt-1的种类变更为生物质聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,000),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(8)。

[0055] [比较例1]

[0056] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入67质量份的PEt-1、24质量份的PEs-1、18质量份的PEs-2,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入24质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1) 0.005质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(R1)。

[0057] [比较例2]

[0058] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入139

质量份的PEt-2、58质量份的PEs-1、35质量份的PEs-2,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入52质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1)2质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(R2)。

[0059] [比较例3]

[0060] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入58质量份的PEt-1、58质量份的PEs-1、50质量份的PEs-3,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入32质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到热熔氨基甲酸酯预聚物,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(R3)。

[0061] [比较例4]

[0062] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,加入54质量份的PEt-1、81质量份的PEs-1、45质量份的PEs-3,进行混合,在100℃进行减压加热,由此脱水至烧瓶内的水分成为0.05质量%以下。接下来,将烧瓶内冷却至90℃,加入37质量份的已在70℃熔融的MDI,在氮气氛下在110℃反应约3小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,得到了热熔氨基甲酸酯预聚物。相对于该热熔氨基甲酸酯预聚物100质量份,配合化合物(B1)0.3质量份,得到了湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(R4)。

[0063] [数均分子量、重均分子量的测定方法]

[0064] 实施例和比较例中使用的多元醇的数均分子量表示通过凝胶渗透柱色谱(GPC)法在下述条件下测定而得到的值。

[0065] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0066] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接而使用。

[0067] “TSKgel G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0068] “TSKgel G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0069] “TSKgel G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0070] “TSKgel G2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0071] 检测器:RI(差示折射计)

[0072] 柱温:40℃

[0073] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0074] 流速:1.0mL/分钟

[0075] 注入量:100μL(试样浓度0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0076] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯制作校准曲线。

[0077] (标准聚苯乙烯)

[0078] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-500”

[0079] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-1000”

[0080] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-2500”

[0081] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-5000”

[0082] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 F-1”

- [0083] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-2”  
 [0084] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-4”  
 [0085] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-10”  
 [0086] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-20”  
 [0087] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-40”  
 [0088] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-80”  
 [0089] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-128”  
 [0090] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-288”  
 [0091] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-550”

[0092] [合成皮革的制作方法]

[0093] 在调整为温度23℃、湿度50±5%的恒温恒湿室中,使用凹版涂布机在聚氯乙烯片上以成为40±5g/m<sup>2</sup>的方式间歇涂布实施例和比较例中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物,并与聚酯系布料进行贴合,将所得物在温度23℃、湿度50±5%的条件下养护24小时,由此得到了合成皮革。

[0094] [粘接性的评价方法]

[0095] 对于所得到的各个合成皮革,使用Tensilon (ORIENTEC株式会社制Tensilon万能试验机“RTC-1210A”),在十字头测量速度:200mm/分钟的条件测定剥离强度,将6N/cm以上评价为“○”,将小于6N/cm评价为“×”。

[0096] [低温弯曲性的评价方法]

[0097] 对所得到的各个合成皮革进行利用挠度计的弯曲性试验(-10℃,100次/每分钟),测定直至在合成皮革的表面产生裂纹为止的次数,将20,000次以上评价为“○”,将小于20,000次评价为“×”。

[0098] [耐久性的评价方法]

[0099] 利用辊涂机以厚度成为30微米的方式涂布实施例和比较例中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物,然后,在温度23℃、湿度50±5%的条件下养护24小时以上,制作了被膜。接下来,将所得到的被膜裁切成宽度5mm、长度50mm的长条状,使用拉伸试验机“Autograph AG-i”(株式会社岛津制作所制),在温度23℃的气氛下,在十字头速度10mm/秒的条件下进行拉伸,测定试验片的100%模量(MPa)。此时的卡盘间距离设为40mm。此外,关于耐久性试验,将所制作的被膜在温度70℃、湿度95±5%的条件下静置5周,测定静置后的被膜强度,测定此时的100%模量(MPa)的值,将该值除以耐久试验前的试验片的100%模量(MPa)的值,并将所得的值作为100%模量的保持率。将该保持率为30%以上设为“○”,将该保持率为10%以上且小于30%设为“△”,将该保持率小于10%设为“×”。

[0100] [表1]

[0101]

| 表1                 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 |
|--------------------|------|------|------|------|
| 湿固化型聚氨酯<br>热熔树脂组合物 | (1)  | (2)  | (3)  | (4)  |
| 粘接性                | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 低温弯曲性              | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 耐久性                | ○    | ○    | ○    | ○    |

[0102] [表2]

|        |                    |       |       |       |       |
|--------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 表 2                | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 |
|        | 湿固化型聚氨酯<br>热熔树脂组合物 | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   |
| [0103] | 粘接性                | ○     | ○     | ○     | ○     |
|        | 低温弯曲性              | ○     | ○     | ○     | ○     |
|        | 耐久性                | ○     | ○     | ○     | ○     |

[0104] [表3]

|        |                    |       |       |       |       |
|--------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|        | 表 3                | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 |
|        | 湿固化型聚氨酯<br>热熔树脂组合物 | (R 1) | (R 2) | (R 3) | (R 4) |
| [0105] | 粘接性                | ×     | ○     | ×     | ○     |
|        | 低温弯曲性              | ○     | ○     | ×     | ×     |
|        | 耐久性                | ○     | ×     | ○     | ○     |

[0106] 可知作为本发明的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物的实施例1~8的粘接性、低温弯曲性和耐久性优异。

[0107] 另一方面,比较例1是化合物(B)的含量低于本发明中规定的范围的方式,粘接性不良。

[0108] 比较例2是化合物(B)的含量超过本发明中规定的范围的方式,耐久性不良。

[0109] 比较例3是聚醚多元醇(a1)的使用量低于本发明中规定的范围、且未使用化合物(B)的方式,粘接性和低温弯曲性不良。

[0110] 比较例4是聚醚多元醇(a1)的使用量低于本发明中规定的范围的方式,低温弯曲性不良。