



# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116666

※申請日期：92 年 06 月 19 日

※IPC 分類：D06N 3/14

## 壹、發明名稱：

(中) 皮革樣薄片狀物，其製造方法及側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物  
(英)

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 帝人可多麗股份有限公司  
(英)

代表人：(中) 1. 寺井明  
(英)

地址：(中) 日本國島根縣大田市長久町長久壹四四六番地  
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 三村正久  
(英)

地址：(中) 日本國島根縣大田市長久町長久壹四四六番地帝人可得樂股份有限  
公司內  
(英)

2. 姓名：(中) 石川慎次  
(英)

地址：(中) 日本國島根縣大田市長久町長久壹四四六番地帝人可得樂股份有限  
公司內  
(英)

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/06/20 ; 2002-179772  有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，具高度防水性之皮革樣薄片狀物，其製造方法，使用於上述之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，及其製造方法者。

### 【先前技術】

已往，鞋子，衣料，皮包以及運動用具等，所使用之皮革樣薄片材料，都是自古以來使用之天然皮革；下雨等時，有因耐水性低而吸水的缺點；又，沾濕而吸水時，就是經過乾燥，也還有觸感劣化的問題；另一方面，近年來，人工皮革取代天然皮革，廣泛的被使用。

但是，人工皮革自沾濕狀態，經乾燥後之觸感劣化雖不會發生，但是還不能滿足相關耐水性的各項性能；例如使用具有長鏈烷基之防水劑，含有矽之防水劑，或含有全氟烷基之防水劑，進行皮革之表面處理；人工皮革施行此等防水劑之處理時，雖然可以改良其表面或背面之防水性及耐水性，但是截斷後人工皮革之剖面及縫紉機之針腳等的耐水性及防水性並不充分，使用中會發生因吸水而增加重量的問題。

授與截斷剖面防水性的方法，特開昭60-239573號公報，及特開昭60-252780號公報上，有製造人工皮革等的皮革樣薄片狀物時，在浸漬纖維質基材之高分子彈性聚合體溶液中，添加含氟胺基甲酸乙酯化合物的防水劑凝固之方法的揭

(2)

示。

此公報上揭示之含氟胺基甲酸乙酯化合物為，末端含有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯預聚體，與含有具活性氫基之全氟烷基化合物的加成反應生成物；但是，此含全氟烷基化合物為，碳原子數6~12之全氟烷基的末端上，顯示含有 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 或 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，（式中，R為碳原子數1~3之烷基，n為0或1~20之正整數）磺醯胺基之化合物；最近，此等含有磺醯胺基之全氟烷基化合物，有會蓄積於人體造成環境污染可能之指摘。

因此，以含-OH基或-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH等基的化合物取代全氟烷基末端之磺醯胺基，做為防水劑使用；但其剖面吸水性並不充分，經一段時間後，其效果會急速地降低。

### 【發明內容】

#### [發明所欲解決之課題]

本發明之第一個目的是，提供截斷剖面之防水性及耐水性優異，經長時間其防水性及耐水性也不會下降之皮革樣薄片狀物，及其製造方法。

本發明之第二個目的是，提供可以使用於上述本發明之皮革樣薄片狀物之製造的側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，及其製造方法。

本發明之第三個目的是，提供使用上述皮革樣薄片狀物之各種製品。

(3)

[課題之解決手段]

經本發明工作同仁之研究發現，以下列 ( I ) ~ ( IV ) 之方法，達成本發明的各項目的。

( I ) 一種皮革樣薄片狀物，其特徵為在由纖維聚集體與高分子彈性體所構成薄片狀物中，含有能滿足下列 ( i ) ~ ( ii ) 必要條件之側鏈含氟的改性胺基甲酸乙酯化合物。

( i ) 該胺基甲酸乙酯化合物為分子量 500~5000 之含胺基甲酸乙酯鍵結的化合物中，連結 3~12 個分子量在 200~1000 之含氟側鏈。

( ii ) 該胺基甲酸乙酯化合物之含氟量，換算成氟原子為 20~60 重量%。

( iii ) 該胺基甲酸乙酯化合物，一分子中含有 6~36 個胺基甲酸乙酯鍵結。

( II ) 一種皮革樣薄片狀物之製造方法，其特徵為以含有上述 ( I ) 記載之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物及高分子彈性體之處理液，將纖維聚集體浸漬及 / 或塗佈其上，使高分子彈性體凝固。

( III ) 一種側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物為，分子量 500~5000 之含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物上，連結有 3~12 個分子量在 200~1000 之含氟側鏈的側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物；其含氟量，換算成氟原子為 20~60 重量%；其一分子中含有 6~36 個胺基甲酸乙酯鍵結。

(4)

(IV) 一種側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的製造方法，其特徵為以分子量300~3000之多元醇化合物，與聚異氰酸酯化合物，在該多元醇化合物一分子中之官能基數（-OH基數）為m，該聚異氰酸酯化合物一分子中之官能基數（-NCO基數）為n時，能滿足 $(m+n) \geq 5$ ，而且全-NCO基大於全-OH基之條件下反應，所得含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物，再與下式(1)所代表之含氟側鏈供給化合物反應之方法。



(式中， $R_f$ 為含氟側鏈基， $R_1$ 為碳原子數1~12之烯基或氧化烯基， $Q$ 為羥基，羧基，或胺基。)

#### [發明之實施型態]

就本發明，做詳細說明如下；首先說明上述(III)之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，及(IV)其製造方法，其次再說明上述(I)之皮革樣薄片狀物，及(II)其製造方法。

本發明中，皮革樣薄片狀物使用之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，為滿足下列(i)~(iii)必要條件之化合物。

(i) 該胺基甲酸乙酯化合物為，分子量500~5000之含胺基甲酸乙酯鍵結的化合物中，連結3~12個分子量在

(5)

200~1000之含氟側鏈。

(ii) 該胺基甲酸乙酯化合物之含氟量，換算成氟原子為20~60重量%。

(iii) 該胺基甲酸乙酯化合物，一分子中含有6~36個胺基甲酸乙酯鍵結。

皮革樣薄片狀物中，含有滿足上述(i)~(iii)必要條件之化合物(以下簡稱為“改性胺基甲酸乙酯化合物”)，為有效之防水劑，對提升薄片狀物之截斷剖面的防水性及耐水性極為有用。

滿足本發明上述(i)~(iii)必要條件之改性胺基甲酸乙酯化合物，為連結分子量在200~1000之含氟側鏈的胺基甲酸乙酯化合物；也就是說，在分子量為500~5000，以600~4000較佳，以700~3000最為適合之含胺基甲酸乙酯鍵結的化合物中，連結3~12個，以4~6個更好，含氟側鏈的改性胺基甲酸乙酯化合物。

含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物，其分子量小於500時，自皮革樣薄片狀物之高分子彈性體析出之量增多，不適宜；即是，分子量小於500之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物，添加於高分子彈性體(例如，聚胺基甲酸乙酯)中，調製成皮革時，自皮革之滲出增多，皮革之防水性會下降；另一方面，為抑止防水性之下降，改性胺基甲酸乙酯化合物(防水劑)之添加量增高時，皮革樣薄片狀物之觸感變差；含胺基甲酸乙酯鍵結化合物之分子量，超過5000時，相對的，改性胺基甲酸乙酯化合物中之氟含量，有降低之

(6)

傾向，皮革樣薄片狀物之防止性及耐水性的效果不佳。

本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物中，連結之含氟側鏈必須在3個以上；通常為12個以下，6個以下最適合；1個或2個時，含氟側鏈太少，不只防水效果少，含氟側鏈之規則性配位也增加，使用聚胺基甲酸乙酯樹脂為高分子彈性體時，其樹脂表面的含氟側鏈之有效被覆度會降低；此含氟側鏈之分子量為200~1000，以210~920為適合；其分子量小於200時，此含氟側鏈太小，被覆度太小，以致防水效果少；另一方面，大於1000時，雖然防水效果優異，但是溶劑之溶解度降低，很難使用，又薄片狀物之生產效率也降低，很不合適；改性胺基甲酸乙酯化合物分子中之含氟濃度，換算為氟原子，必須在20~60重量%之範圍，以35~45重量%之範圍最適合。

而且含氟側鏈，以碳原子數4~18之全氟烷基為佳；全氟烷基以 $-C_nF_{2n+1}$ 表示，此碳原子數 $n$ 以4~18為宜，以6~12更佳。

本發明之改變胺基甲酸乙酯化合物（防水劑）1分子中，必須有6~36個胺基甲酸乙酯鍵結；隨著分子量之增加，以提高胺基甲酸乙酯鍵結之個數為宜；較適合的，以 $-NHCOO-$ 為代表之胺基甲酸乙酯鍵結之個數，對改性胺基甲酸乙酯化合物之分子量1000，為1~5個之範圍，以1.5~4個之範圍更佳；本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物（防水劑）中之胺基甲酸乙酯鍵結，與所使用高分子彈性體（例如聚胺基甲酸乙酯樹脂）之配位效果很高，高分子

(7)

彈性體中添加改性胺基甲酸乙酯化合物時，有抑止其滲出之效果；改性胺基甲酸乙酯化合物中之胺基甲酸乙酯鍵結的個數，少於上述範圍時，其效果會減少；又，相反的，鍵結的個數大於上述範圍時，改性胺基甲酸乙酯化合物之溶劑溶解性下降，有結晶化之傾向，添加於高分子彈性體（例如聚胺基甲酸乙酯樹脂）時，經過一段時間後，其防水性及耐水性有降低之傾向。

又，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物，以水分散型較為適合，此時，可以改性胺基甲酸乙酯化合物做為處理液之主成份使用；其時，本發明之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，環氧乙烷之段節（Segment），以含有聚乙二醇為佳；段節之分子量以220以上者為宜，上限之分子量為2500左右者，最適合之段節分子量為250~2100；有機基中之環氧乙烷段節的含量為20重量%以上，以20~60重量%之範圍更適合；此水分散型之本發明改性胺基甲酸乙酯化合物，可於皮革樣薄片狀物製成之後使用，做為防水劑之應用範圍更廣。

而且，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物，其構分子之化合物中，不含硫（S），以C，H，N，O，及F所成原子所實質上構成的分子為佳。

又，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物（防水劑）之全體之分子量，以1000~10000之範圍為宜，以2500~7500之範圍最為適合；比分子量範圍之改性胺基甲酸乙酯化合物，能防止高分子彈性體之滲出，很適合使用。

(8)

上述本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物，可以下列說明之方法製造；也就是說，改性胺基甲酸乙酯化合物為，以分子量300~3000之多元醇化合物，與聚異氰酸酯化合物，在該多元醇化合物一分子中之官能基數（-OH基數）為m，該聚異氰酸酯化合物一分子中之官能基數（-NCO基數）為n時，能滿足 $(m+n) \geq 5$ ，而且全-NCO基大於全-OH基之條件下反應，所得含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物，再與下式（1）代表之含氟側鏈供給化合物反應之方法。



（式中， $R_f$ 為含氟側鏈基， $R_1$ 為碳原子數1-12之烯基或氧化烯基，Q為羥基，羧基，或胺基）。

製造改性胺基甲酸乙酯化合物時，使用之多元醇，其官能基數（-OH基數：m）以4以下為宜，以2或3之多元醇最為適合；其分子量為300~3000，以1000以下更佳，最適合的是350~600之二醇，三醇或四醇；此等可以單獨或混合使用；具體的有，聚乙炔己二酸酯，聚丙炔己二酸酯，聚二乙炔己二酸酯，聚二乙炔·第三級戊基己二酸酯，聚己內酯，及此等之聚酯二醇反應開始時使用之三羥甲基丙烷，甘油，山梨糖醇酐；聚丙二醇，聚丁二醇，三羥甲基丙烷，或山梨醇酐等之做為反應開始劑使用的聚丙三醇，聚丁多元醇等。

此等多元醇中，具支鏈者可抑制改性胺基甲酸乙酯化

(9)

合物之結晶化，少量添加即可提高防水度，很適合；比較具體的，以難以結晶化之季戊二醇，二乙二醇，或3官能多元醇與2官能多元醇混合使用，較容易起結晶化之脂肪族直鏈二醇，二羧酸為適合。

又，製造改性胺基甲酸乙酯化合物，所使用之聚異氰酸酯，其官能基數（ $n$ ）為2以上之聚異氰酸酯， $n$ 以4以上為宜，最適當的是 $n$ 為2或3之單獨或混合聚異氰酸酯；聚異氰酸之分子量為100~1000；比較具體的有，甲烯基二異氰酸酯，六甲烯二異氰酸酯，異佛爾酮二異氰酸酯，二苯基甲烷二異氰酸酯等之2官能異氰酸酯，及此等2官能異氰酸酯與三羥甲基丙烷，甘油，山梨醇酐等之多官能醇，在異氰酸酯過剩的條件下反應而得之含末端異氰酸酯基多官能異氰酸酯等。

更適合的是，做為聚異氰酸酯，以選定3官能以上之聚異氰酸酯為宜，可以使改性胺基甲酸乙酯化合物中含氟側鏈（全氟烷基）之密度增大，可提升防水效果；而且，使用3官能異氰酸酯，能增加改性胺基甲酸乙酯化合物中之胺基甲酸乙酯鍵結數，防止自高分子彈性體之滲出，降低改性胺基甲酸乙酯化合物之結晶性，甚至可在薄片狀物之高分子彈性體表面配位。

而且，多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物，反應所得含胺基甲酸乙酯鍵結化合物，期望其末端有3個以上之異氰酸酯基，因此 $m$ 及 $n$ 分別應為2以上之整數，同時必須滿足（ $m+n$ ） $\geq 5$ 之條件； $m$ 與 $n$ 之和，以5和6為佳。

(10)

又，本發明中，多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物反應之際，其反應比率必須為全NCO基較全OH基過剩之量比；如此，調整多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物之比率，進行反應，使所得含胺基甲酸乙酯鍵結化合物之末端含有異氰酸酯基。

反應之際，聚異氰酸酯之莫耳數/多元醇化合物之羥基數（多元醇化合物之莫耳數×多元醇化合物1分子中之羥基數）以0.9~1.1之範圍最為有利。

如此以多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物反應，所得含胺基甲酸乙酯鍵結化合物，再與含氟側鏈供給化合物反應，即得改性胺基甲酸乙酯化合物；所得改性胺基甲酸乙酯化合物，對當防水劑添加之對相的高分子彈性體具有親和性，及改性胺基甲酸乙酯本身之結晶性小，可在使用之高分子彈性體表面配位，改性胺基甲酸乙酯化合物1分子中之含氟側鏈數，可以適切的取得；因而，所得改性胺基甲酸乙酯化合物，做為高分子彈性體，特別是胺基甲酸乙酯樹脂用之防水劑，添加後沒有自高分子彈性體滲出之現象，少量添加亦有防止剖面吸水之效果，為防水效果優異者。

本發明中，使用為防水劑之含氟側鏈改性胺基甲酸乙酯化合物，限定為具有上述化學構造特徵之化合物，其製造方法沒有特別的限制；其製造方法之一例如下，此改性胺基甲酸乙酯化合物為，以分子量300~3000之多元醇化合物，與聚異氰酸酯化合物，在該多元醇一分子中之官能基數（-OH基數）為m，該聚異氰酸酯化合物一分子中之官能基數

(11)

(-NCO基數) 爲  $n$  時，能滿足  $(m+n) \geq 5$ ，而且全 -NCO 基大於全 -OH 基之條件下反應，所得含胺基甲酸乙酯鍵結化合物，再與下式 (1) 代表之含氟側鏈供給化合物反應，即可製造而得。



(式中， $R_f$  爲含氟側鏈基， $R_1$  爲碳原子數 1-12 之烯基或氧化烯基， $Q$  爲羥基，羧基或胺基)。

使用上述方法，以多元醇化合物與聚異氰酸酯化合物反應而得之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物，含有異氰酸酯基 (-NCO 基)；此異氰酸酯基與上述式 (1) 所代表之含氟側鏈供給化合物反應，可得異氰酸酯基與  $Q$  之基鍵結的改性胺基甲酸乙酯化合物。

上述式 (1) 中，含氟側鏈基  $R_f$ ，以碳原子數 4~18 之全氟烷基爲佳；此全氟烷基，以  $C_nF_{2n+1}$  表示，碳原子數  $n$ ，以 4~18 爲佳；以 6~12 者最爲適合，其防止剖面吸水之效果，極爲優異；碳原子數  $n$  超過 18 時，含氟比率增加，防止吸水效果有接近飽和之傾向； $R_1$  爲碳原子數 1~12，以 2~6 更適合之烯基或氧化烯基，最適當是碳原子數 2~4 之烯基； $Q$  爲可與異氰酸酯基反應之羥基，羧基，或胺基，從最後所得改性胺基甲酸乙酯化合物之不易結晶化的觀點而言，以羥基爲最適合。

上述改性胺基甲酸乙酯化合物之製造中，首先以多元

(12)

醇化合物與異氰酸酯化合物反應，調整反應時多元醇化合物與異氰酸酯化合物之比率，使其反應生成物之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物（反應中間體）能具有末端異氰酸酯基；其後，將上述式（1）所示之含氟側鏈供給化合物，以與反應中間體之異氰酸酯基當量相當之量，進行反應，可得末端具有含氟側鏈加成之改性胺基甲酸乙酯化合物。

例如，比較具體的適合方法說明如下；使用分子量400之多元醇化合物，對三羥甲基丙烷1莫耳，使用甲苯烯二異氰酸酯為異氰酸酯化合物3莫耳加成；反應中間體（預聚體）之形成反應中，多元醇化合物與異氰酸酯化合物之莫耳比約為1:2，預聚體與含氟側鏈供給化合物

$(C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH)$ 之反應莫耳比為1:4；此時，碳原子數 $n$ 以4~18為宜，以6~12為最適合；又，所得改性胺基甲酸乙酯化合物之含氟量，換算成氟原子，以20~60重量%之範圍為宜，以30~48重量%之範圍更佳，以35~45重量%之範圍最為適當；但是，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物之合成方法，並不限定於上述之方法。

又，多元醇中，在製造含聚氧乙炔之段節的水分散型防水劑時，先於丙酮等有機溶劑中反應後，置入勻化器攪拌，製成與水之混合分散液，其後去除有機溶劑，即得水分散型之防水劑；此時，段節之分子量以在220以上為宜，上限之分子量為2500左右者，最適合的段節分子量為250~2100；其含有量為多元醇之40重量%以上，以50重量%以上更佳，最適合的是65~100重量%之聚氧乙炔所成的段節。

(13)

其次，就本發明之皮革樣薄片狀物及其製造方法說明如下。

本發明之皮革樣薄片狀物為，在以纖維聚集體與高分子彈性體為主所成之薄片狀物中，含有以上述本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物為防水劑的皮革樣薄片狀物；此薄片狀物，最好是以高分子彈性體（以聚胺基甲酸乙酯樹脂最適合）充填於不織布等纖維聚集體之空隙，而成的皮革樣薄片狀物。

本發明之皮革樣薄片狀物，其高分子彈性體中，以至少混合分散有，上述本發明之含氟側鏈改性胺基甲酸乙酯化合物為佳。

又，另外一種適合的型態為，在其高分子彈性體之表面，以至少附著有上述本發明之含氟側鏈改性胺基甲酸乙酯化合物為佳；特別是由以海島纖維與高分子彈性體所成薄片狀物，用溶劑抽出法溶解其海成份，適用於由極細纖維與高分子彈性體所成皮革樣薄片狀物時，以改性胺基甲酸乙酯化合物做為水分散型之防水劑，在形成皮革樣薄片狀物後，附著於高分子彈性體表面最為適當。

本發明之皮革樣薄片狀物，不只表面，其剖面亦不吸水，為其吸水性及防水性之耐久性也很強之皮革樣薄片狀物；而且，本發明之皮革樣薄片狀物，其4週後之剖面吸水度，以在40公厘/24小時以下為宜，20公厘/24小時以下更佳，5公厘/24小時以下為最適合；又，此時之彎曲硬度，為同時滿足其剖面吸水度，以4公克/公分以下為宜，2公克/公

(14)

分以下更佳；又，本發明之皮革樣薄片狀物，其厚度以0.5~2公厘之範圍最爲適合。

更詳細的說，本發明之皮革樣薄片狀物，所使用之纖維聚集體，爲不織布，織布，及編布等內部具有空隙之基材；構成此等之纖維組成，雖可以使用合成纖維，再生纖維，及天然纖維等，但本發明是以獲得提高剖面吸水性，防水性之皮革樣薄片狀物爲目的，纖維以聚對苯二甲酸乙二醇酯，聚對苯二甲酸丙二醇酯，聚對苯二甲酸丁二醇酯，及聚丙烯等之疏水性纖維爲宜；此最適合疏水性纖維之定義爲，在溫度20℃，相對濕度60%時，平衡水分率在1重量%以下之纖維；但，聚醯胺，嫻縈等親水性纖維也可以使用，其時，防水劑等應預先處理，以抑制其吸水性爲佳。

而且，本發明之皮革樣薄片狀物，構成其纖維聚集體之纖維，以在纖維表面附著有矽化合物者爲佳；矽化合物，是以烷基及/或芳基之氫化二烯聚矽氧烷之反應物爲主；此矽化合物被覆於纖維表面，可使薄片狀物成爲柔軟性優異者；對纖維，矽化合物之附著量爲0.1~5重量%，以0.2~2重量%爲宜。

與纖維聚集體一起使用之高分子彈性體，以聚胺基甲酸乙酯樹脂爲佳；聚胺基甲酸乙酯有，聚胺基甲酸乙酯彈性體，聚胺基甲酸乙酯尿素彈性體，聚尿素彈性體等之聚胺基甲酸乙酯系彈性體；比較具體的，如聚乙烯己二酸酯，聚丁烯己二酸酯等之聚酯多元醇，聚乙二醇，聚丙二醇，聚丁二

(15)

醇等之聚醚多元醇，聚六甲烯碳酸酯等之聚碳酸酯多元醇之各多元醇，與甲苯烯二異氰酸酯，4，4'-二苯基甲烷二異氰酸酯等之各有機二異氰酸酯，及乙二醇，丁二醇等之低分子鏈伸長劑反應而得者；而且，此聚胺基甲酸乙酯樹脂，以微多孔質為佳；又，與聚胺基甲酸乙酯樹脂一起使用的，除此以外的高分子彈性體，亦可併用。

本發明之皮革樣薄片狀物中，改性胺基甲酸乙酯之含有量，可依其用途之要求，決定相對應之剖面吸水性及防水性；其含量，以對高分子彈性體之改性胺基甲酸乙酯化合物之含有量表示，為0.1~4重量%，以0.2~3重量%為佳；但是，此範圍隨各用途適合之範圍而異；例如，要求最高水準之剖面吸水性，及防水性的高爾夫球鞋用途，其含有量以0.8~4.0重量%為宜，1.0~3.0重量%更適合；又，一般鞋，婦女鞋，便鞋，衣料等用途，對高分子彈性體，改性胺基甲酸乙酯化合物之含有量以0.1~2.0重量%為宜，0.2~1.5重量%更佳；含有量少於上述下限時，有剖面吸水性及防水性不足之傾向，超過上限時，則成本增加，且有添加物析出等發生之傾向。

又，本發明之皮革樣薄片狀物的製造方法，是將含有本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物（防水劑），與高分子彈性體之處理液，浸漬及/或塗佈於纖維聚集體，其次凝固的方法；凝固方法，以濕式凝固法為佳。

再者，本發明之皮革樣薄片狀物的製造方法，以預先使構成其纖維聚集體之纖維表面，附著矽化合物為宜；矽化

(16)

合物，是以烷基及/或芳基之氫化二烯聚矽氧烷之反應物為主；比較具體的，以在甲基氫化二烯聚矽氧烷，苯基氫化二烯聚矽氧烷等之中，添加有機鋅，有機錫等之觸媒的溶劑溶液，或水分散液，將纖維聚集體處理，再經加熱處理的方法；矽化合物預先被覆於纖維表面，高分子彈性體不與纖維聚集體之纖維直接接合，形成纖維與高分子彈性體間之空隙狀態，在空隙部份凝固；此結果，薄片狀物之柔軟性更為優異；此效果，對於使用疏水性纖維時特別顯著；對纖維，矽化合物之附著量為0.1~5重量%，以0.2~2重量%更為適合。

浸漬或被覆纖維聚集體之處理液為，高分子彈性體之溶液；例如可以使用二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺，二甲基亞碼，及四氫呋喃等之溶劑，或其他弱溶劑適當混合之溶劑溶液，分散液。

本發明使用於高分子彈性體之改性胺基甲酸乙酯化合物的添加量，可以依皮革樣薄片狀物之用途的要求，決定相對應之剖面吸水性及防水性。

又，本發明之皮革樣薄片狀物的製造方法中，以該處理液含有界面活性劑，來進行濕式凝固，最為適合；而且，該界面活性劑之HLB值（hydrophile-Lipophile Balance，親水，疏水平衡值）以4~18為佳；使用此界面活性劑，可控制構成纖維聚集體之纖維，與經浸漬處理之高分子彈性體之接合狀態，而調整其柔軟性，可以調整高分子彈性體之微孔程度而成微多孔質高分子彈性體，可獲得柔軟之皮革樣薄片狀物

(17)

適合本發明使用之界面活性劑，其疏水性段節，為碳原子數3以上之烯烴氧化物，聚二甲基聚矽氧烷，聚苯基甲基聚矽氧烷，烷基或芳烷基等等，親水基為聚氧乙烯界面活性劑；依下式計算而得之親水疏水平衡值（HLB值），以4~18者為佳，以HLB值在10~15者為最適合

$$\text{HLB值} = 7 + 11.7 \log (M_w / M_o)$$

$M_w$ : 為親水基部份之分子量

$M_o$ : 為疏水基部份之分子量

又，本發明之製造方法中，為使高分子彈性體之微多孔質化，以併用做為多孔調整劑之疏水性界面活性劑為佳；疏水性界面活性劑是，疏水性段節為碳原子數3以上之烯烴氧化物，聚二甲基聚矽氧烷，聚苯基甲基聚矽氧烷，聚烯烴等，親水基為聚氧乙烯之界面活性劑；依上式求得之HLB值低於4，以3以下者較為適合；具體的例子如，聚二甲甲基聚矽氧烷，聚苯基甲基聚矽氧烷，聚丁二烯，流動性石蠟，山梨糖醇酐二或三烷基化物等。

此界面活性劑之添加量，必須依皮革樣薄片狀物之用途與要求特性而決定；本發明之一般範圍為，界面活性劑之添加量，對高分子彈性體以0.1~10重量%較適合；不足0.1重量%時，效果很小，10重量%以上，則有出現添加量過多之弊害的傾向。

使用本發明改性胺基甲酸乙酯化合物（防水劑）之皮革樣薄片狀物，與上述之界面活性劑併用，其防水性也很高，特別是剖面吸水性小，經過一段時間，其防水性也沒

(18)

有劣化；對此而言，使用已往之防水劑時，併用界面活性劑，其防水性亦不充分；例如在防水處理剛完成時，就是有某程度之防水性，但是經一段時間後，其防水性即下降；其原因雖然不能確定，但是，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物（防水劑），不易發生結晶化現象，結果可能是因為皮革樣薄片狀物所使用高分子彈性體，其表面改性胺基甲酸乙酯化合物之全氟烷基的被覆度高之故。

本發明之皮革樣薄片狀物的製造方法，是以上述之處理液，將纖維聚集體浸漬及/或塗佈，再進行凝固而成；凝固之方法，為使觸感提高，以濕式凝固為佳；濕式凝固，是使含有以高分子彈性體為主成份之處理液的纖維聚集體，浸漬於水中而進行；其後再經脫溶劑，乾燥，而成皮革樣薄片狀物。

又，本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物之多元醇中，為含有聚氧乙炔段節之防水劑時，可以水分散，而製造皮革樣薄片狀物；例如使用水系之高分子彈性體時，改性胺基甲酸乙酯化合物，是在浸漬之際使用；又，不論是溶劑系或水系之高分子彈性體，在由纖維與高分子彈性體製成薄片狀物之後，授與本發明之改性胺基甲酸乙酯化合物，經乾燥，均可製造皮革樣薄片狀物。

而且，本發明之皮革樣薄片狀物，在其多孔質被覆表面，更以聚胺基甲酸乙酯樹脂塗料塗佈並施以加工，可成塗銀人工皮革；以砂紙研磨浸漬基材或多孔質被覆面，可成具有絨面調外觀之人工皮革。

(19)

## 【實施方式】

以實施例就本發明如下；本發明對此沒有特別限制；實施例中，除特別規定外，%及比率均以重量%及重量比率表示；實施例中之測定值，分別以下列方法測定。

### (1) 剖面吸水度 (公厘/24小時)

自皮革樣薄片狀物，切取寬2.5公分，長25公分之試片，依下列方法測定其剖面吸水度；首先在各試片之距邊2公分處劃上標線，其次以添加少量水溶性染料之水，倒入大盆盤中，將試片之一端置入水中，使標線與水面齊，並垂直固定之；靜置於 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之室內維持24小時，測定試片吸上來之水的高度，即為剖面吸水度；又，為檢測其經時變化，亦測定其試片剛完成時，經1週後，及4週後之剖面吸水度，4週後之數據，即為最終製品之剖面吸水度。

### (2) 防水度

依JIS-L-1092之標準測定；防水度之表示為，以JIS-L-1092之方法試驗後，水之附著面積係全面沾濕者，其防水度為0；全面沒有被水沾濕者，其防水度為100；由其面積之0~100的評估值，即為防水度；又，為檢測其經時變化，亦測定其試片剛完成時，經1週後，及經4週後之防水度，4週後之數據，即為最終製品的防水度。

(20)

(3) 防水劑溶液之白濁溫度 (°C)

將固形份濃度為60重量%之改性胺基甲酸乙酯化合物(防水劑)的有機溶媒溶液，加熱至70°C，使其均勻溶解後，徐徐冷卻之，測定其呈現白濁時之溫度。

(4) 彎曲硬度

依滾筒方向，切取長9公分，寬2.5公分之試片；在距兩端各2公分處劃上標線；一端之距2公分處以夾板夾住，在一端之距2公分處壓住，以應變計測定其曲率達2公分彎曲時之排斥力，以排斥力換算為試片寬1公分所相當之值。

[實施例1][防水劑(1)]

將二乙二醇及2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇依莫耳比9:1之混合二醇，與己二酸反應，即得平均分子量為420之2官能多元醇；另一方面，以三羥甲基丙烷1莫耳與甲苯烯二異氰酸酯3莫耳之加成體(日本聚胺基甲酸乙酯公司製，商品名為“可樂內特-L”，-NCO含量為13.2%，固形份為75%)，為異氰酸酯，係分子量655之3官能異氰酸酯；以此2官能多元醇210重量份，與3官能異氰酸酯962重量份反應，製成具有末端異氰酸酯基之預聚體，以二甲基甲醯胺(DMF)：甲乙酮(MEK)=90:10之混合溶劑溶解之；其次，以此預聚體，與全氟辛基，羥基，乙烷(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)928重量份反應，末端之異氰酸酯基被上述之

(21)

氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的60重量%溶液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，其平分子量為3590；在平均分子量1910之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有4個分子量為419（ $C_8F_{17}$ ）之含氟側鏈；又，氟含有量為36重量%，1分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為12個，分子量1000相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為3.3個；又，此物之白濁溫度在5°C以下，溶液之安定性良好。

[實施例2] [防水劑(2)]

實施例1中之異氰酸酯，使用以三羥甲基丙烷1莫耳與六甲烯二異氰酸酯3莫耳之加成體（日本聚胺基甲酸乙酯公司製，商品名為“可樂內特-HL”，-NCO含量為12.8%，固形份為75%）之3官能異氰酸酯替代，3官能異氰酸酯之重量份由962變更為983重量份之外，其他都和實施例1相同地進行反應，末端之異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的60重量%溶液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，其平均分子量為3570；在平均分子量1890之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有4個分子量為419（ $C_8F_{17}$ ）之含氟側鏈；又，氟含有量為36重量%，1分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為12個，分子量1000相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為3.4個；又，此物之白濁溫度在5°C以下，溶液之安定性良

(22)

好。

## [實施例3][防水劑(3)]

以三羥甲基丙烷為開始劑，將丙烯氧化物加成之，即得羥基價175毫克KOH/公克之多元醇；此物之主成份為分子量961之3官能多元醇；另一方面，以分子量173之2官能異氰酸酯的甲苯烯二異氰酸酯，為異氰酸酯類；以多元醇480重量份，與2官能異氰酸酯266重量份反應之，製成具有末端異氰酸酯基之預聚體；以二甲基甲醯胺(DMF)：甲乙酮(MEK)=90：10之混合溶劑溶解；其次，以此預聚體，與全氟辛基·羥基·乙烷( $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ )696重量份反應，末端之異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之60重量%溶液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，分子量為2875；在平均分子量1618之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有3個分子量為419( $C_8F_{17}$ )之含氟側鏈；又，氟含有量為33重量%，1分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為6個，分子量1000相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為2.1個；又，此物之白濁溫度在5°C以上，溶液之安定性良好。

## [實施例4][防水劑(4)]

實施例1之全氟辛基羥基乙烷( $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ )928重量份，以全氟十二(烷)基羥基丁烷( $C_{12}F_{25}CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ )1384重量份替代之外，其他都

(23)

和實施例1相同進行反應，末端之異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之60重量%溶液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，其平均分子量為4500；在平均分子量2020之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有4個分子量為619（ $C_{12}H_{25}$ ）之含氟側鏈；又，氟含有量為42重量%，1分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為12個，分子量1000相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為2.7個；又，此物之白濁溫度在5°C以下，溶液之安定性良好。

[實施例5][防水劑(5)]

實施例1之全氟辛基羥基乙烷（ $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ ）928重量份，以全氟十六（烷）基羥基乙烷（ $C_{16}F_{33}CH_2CH_2OH$ ）1728重量份替代之外，其他都和實施例1相同進行反應，末端之異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之60重量%溶液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，其平均分子量為5190；在平均分子量1910之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有4個分子量為819（ $C_{16}H_{33}$ ）之含氟側鏈；又，氟含有量為48重量%，1分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為12個，分子量1000相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為2.3個；又，此物之白濁溫度在5°C以下，溶液之安定性良好。

[比較例1][從來型防水劑]

(24)

以分子量 500 之 2 官能多元醇的聚乙烯己二酸酯 250 重量份，與分子量 173 之 2 官能異氰酸酯的甲苯烯二異氰酸酯 174 重量份進行反應，製成具有末端異氰酸酯基之預聚體；以二甲基甲醯胺（DMF）：甲乙酮（MEK）=90：10 之混合溶劑溶解；其次，將此預聚體，與全氟辛基羥基乙烷（ $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ ）464 重量份反應，末端之異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得胺基甲酸乙酯化合物之 60 重量% 溶液。

此物之末端上，連結有 2 個分子量為 419（ $C_8H_{17}$ ）之含氟側鏈，1 分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為 2 個；又，此物之白濁溫度為  $28^{\circ}C$ ，溶液在常溫下不很安定。

#### [實施例 6]

##### [纖維聚集體（A）之製成]

以在  $70^{\circ}C$  溫水中，顯示 50% 收縮性之聚酯纖維（0.8 旦之纖維，纖維長 51 公厘）70%，與  $70^{\circ}C$  溫水中，顯示沒有收縮性之聚酯纖維（0.8 旦，纖維長 51 公厘）30% 之混紡纖維，以梳棉機，包裝機，針擺機等製成績物；其次在  $70^{\circ}C$  溫水中浸漬 3 分鐘，收縮至原面積之 58%，更使其通過不銹鋼網帶與  $140^{\circ}C$  熱圓筒之間，即製成重 330 公克/平方公尺，厚 1.0 公厘，假密度 0.33 公克/立方公分之纖維聚集體（A）。

##### [皮革樣薄片狀物之製成]

以聚丁二醇（平均分子量 2020）及聚丁烯己二酸酯（

(25)

平均分子量 1980) 依莫耳比 60: 40 之混合多元醇，與二苯基甲烷二異氰酸酯及乙二醇反應，製成 100% 伸張模數為 100 公斤/平方公分之聚胺基甲酸乙酯樹脂。

以上述之聚胺基甲酸乙酯樹脂，與實施例 1 之防水劑 (1)，界面活性劑，製成如表 1 所示浸漬液 3 標準 (a, b, c) 及塗佈用塗佈液 3 標準 (d, e, f) 之處理液；此處所用界面活性劑為聚氧乙烯改性二甲基聚矽氧烷 (松本油脂製藥股份有限公司製，商品名為 FG-10；其疏水基為二甲基聚矽氧烷，平均分子量 2240；親水基為聚氧乙烯，平均分子量 1760，HLB=5.8)。

表 1

配合液名稱	浸漬液			塗佈液		
	a	b	c	d	e	f
聚胺基甲酸乙酯樹脂濃度	15%	15%	15%	20%	20%	20%
防水劑濃度	0.15%	0.30%	0.45%	0.20%	0.40%	0.60%
防水劑/聚胺基甲酸乙酯樹脂	1.0%	2.0%	3.0%	1.0%	2.0%	3.0%
界面活性劑濃度	0.15%	0.15%	0.15%	0.20%	0.20%	0.20%
界面活性劑/聚胺基甲酸乙酯樹脂	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
不含界面活性劑之配合液名稱	a'	b'	c'	d'	e'	f'

將製成之纖維聚集體 (A) 浸漬於各浸漬液中，以刮刀板擠壓出基材厚度之 90%，在基材壓縮回復之前，以各塗佈液塗佈之，使含 DMF-15%，於 30°C 之凝固水溶液中處

(26)

理15分鐘，更在水中進行脫溶媒，洗淨及乾燥。

所得薄片狀物為，纖維聚集體中含聚胺基甲酸乙酯樹脂199公克/平方公尺，表面聚胺基甲酸乙酯層為180公克/平方公尺，而且聚胺基甲酸乙酯樹脂內部，形成微多孔；此等薄片狀物（以下做為實施例6-1，6-2，6-3）之剖面吸水度，表面防水度，彎曲硬度之測定結果，如表2所示。

表 2

	實施例 6-1	實施例 6-2	實施例 6-3	實施例 7-1	實施例 7-2	實施例 7-3
使用纖維聚集體	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)
使用防水劑	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
浸漬液	a	b	c	a	b	c
塗佈液	b	e	f	d	e	f
剖面吸水度 mm/24hr (剛製成後)	20	4	0	18	3	0
(1週後)	20	5	0	20	5	0
4週後	25	6	0	20	5	0
防水度(%)						
剛製成後	95	100	100	95	100	100
1週後	95	100	100	95	100	100
4週後	90	95	100	90	95	100
彎曲硬度g/cm						
剛製成後	2.8	2.9	3.0	1.9	2.0	2.1

在此等薄片狀物上，將含二氧化鈦顏料之胺基甲酸乙酯塗料，以凹版印刷滾筒塗佈；更將含二氧化矽調整劑之

(27)

胺基甲酸乙酯塗料塗佈之，製成塗銀調之人工皮革；以此人工皮革做爲高爾夫鞋之上層材料，製成鞋；穿著試驗之實施結果，如實施例6-3在兩天也不會有水滲入，極爲優良；實施例6-2雖有少許滲入，實用上應該沒問題；實施例6-1不夠條件做爲高爾夫鞋使用，但足夠用爲剖面吸水度要求較低之便鞋，運動鞋等用途之材料。

#### [實施例7]

[經矽處理纖維聚集體（B）之製成]

以在70℃溫水中，顯示50%收縮性之聚酯纖維（0.8旦，纖維度51公厘）70%，與70℃溫水中，顯示沒有收縮性之聚酯纖維（0.8旦，纖維長51公厘）30%之混紡纖維，以梳棉機，包裝機，針擺機等製成績物；其次，在70℃溫水中浸漬3分鐘，收縮至原面積之58%，以空吸脫水機使含水率降至40%；再其次，浸漬於在甲基氫化二烯聚矽氧烷1%水分散液中添加有機酸鋅觸媒之處理液，擠壓至可達對纖維重量100%之程度；再通過不銹鋼網帶與140℃熱圓筒之間，即製成重330公克/平方公尺，厚1.0公厘，假密度0.33公克/立方公分之纖維聚集體（B）。

[皮革樣薄片狀物之製成]

實施例6之纖維聚集體（A）以矽處理纖維聚集體（B）替代之外，其他都和實施例6相同，使用各浸漬液，塗佈液，製成皮革樣薄片狀物。

(28)

所得薄片狀物為，纖維聚集體中含聚胺基甲酸乙酯樹脂190公克/平方公尺，表面聚胺基甲酸乙酯層為180公克/平方公尺，而且聚胺基甲酸乙酯樹脂內部，形成微多孔；此等薄片狀物（以下做為實施例7-1，7-2，7-3）之剖面吸水度，表面防水度，彎曲硬度之測定結果，合併如表2所示。

又，與實施例6相同操作，製成塗銀調人工皮革；以此人工皮革做為高爾夫鞋之上層材料，製成鞋；施行穿著試驗之結果，實施例7-3在雨天也不會有水滲入，極為優良；實施例7-2雖有少許滲入，實用上應該沒問題；實施例7-1可供剖面吸水度要求較低之便鞋，運動鞋等使用，但不夠條件使用於高爾夫鞋；其柔軟度，穿著感都比實施例6優越。

#### [實施例8]

實施例6使用之實施例1的防水劑（1），以實施例2合成之防水劑（2）替代之外，其他都和實施例6-2相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革；使用之浸漬液為b，塗佈液為e。

使用之纖維聚集體（A），以矽處理纖維聚集體（B）替代之外，其他都和實施例6-2相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

此等皮革用薄片狀物之剖面吸水度為0公厘/24小時，表面防水度100，4週後之經時前後沒有變化，為耐吸水性優異者。

(29)

[實施例 9-12]

實施例 6 使用之實施例 1 的防水劑 (1)，以實施例 4 及 5 所合成防水劑 (4) 及 (5) 替代之外，其他都和實施例 6-2 相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革；使用之浸漬液為 b，塗佈液為 e。

實施例 11 及 12，使用之纖維聚集體 (A)，以矽處理纖維聚集體 (B) 替代之外，其他都和實施例 6-2 相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

此等皮革樣薄化狀物之耐吸水性良好，但是如果全氟烷基之碳原子數過度增大時，吸水度多多少少有下降之傾向，為適用於本發明之目的者；其結果如表 3 所示。

表 3

	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
使用纖維聚集體	(A)	(A)	(B)	(B)	(A)	(B)
使用防水劑	(4)	(5)	(4)	(5)	(1)	(1)
浸漬液	b	b	b	b	b'	b'
塗佈液	e	e	e	e	e'	e'
剖面吸水度 mm/24hr (剛製成後)	0	0	0	0	2	2
(1週後)	1	3	1	3	-	-
4週後	2	4	2	4	4	4
防水度 (%)						
剛製成後	100	100	100	100	100	100
1週後	100	100	100	100	-	-
4週後	95	95	95	95	95	95
彎曲硬度g/cm						
剛製成後	3.0	3.0	2.0	2.0	4.2	3.0
備註					無界面活性劑	無界面活性劑

(30)

## [實施例 13 及 14]

實施例 6 所用之界面活性劑，此處不用，其成份扣除之外，其他都和實施例 6-2 相同的條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革；使用之浸漬液為 b'，塗佈液為 e'。

實施例 14 中，以矽處理纖維聚集體（B），替代纖維聚集體（A）之外，其他都和實施例 6-2 相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

不使用界面活性劑者，其耐吸水性優良，觸感則多少有點硬質感；其物合併於表 3。

## [比較例 2]

實施例 6 中所用之實施例 1 的防水劑（1），以比較例 1 合成之從來型防水劑替代；製成實施例 6 之浸漬液三標準（a，b，c），塗佈液三標準（d，e，f）之處理液；除此之外，其他都和實施例 6 相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

此等皮革樣薄片狀物之剖面吸水度，表面防水度的測定結果，如表 4 所示。

比較例 1 之從來型防水劑，與界面活性劑併用時，隨皮革樣薄片狀物製成後之經時，其防水性會劣化，剖面吸水度，表面防水度都將下降。

又，所得人工皮革做為高爾夫鞋之上層材料，製作成鞋，實施穿著試驗之結果，在雨天時會有滲入之現象，不

(31)

能充分適用於高爾夫鞋。

### [比較例 3]

實施例 6-2 所用之防水劑 (1)，此處不用，其成份扣除之外，其他都和實施例 6-2 相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革；浸漬液為 b，塗佈液為 e。

所得薄片狀物之剖面吸水度為 200 公厘以上 / 8hr，表面防水度 10%，皮革樣薄片狀物之耐吸水性完全不佳。

### [實施例 15]

#### [經矽處理纖維聚集體 (C) 之製成]

以在 70℃ 溫水中，顯示 50% 收縮性之聚酯纖維 (0.8 旦，纖維長 51 公厘) 50%，與 70℃ 溫水中，顯示沒有收縮性之尼龍 6 纖維 (1.2 旦，纖維長 51 公厘) 50% 之混紡纖維，以梳棉機，包裝機，針擺機等製成績物；其次在 70℃ 溫水中浸漬 3 分鐘，收縮至原面積之 70%，以空吸脫水機使含水率降至 40%；再其次，浸漬於在甲基氫化二烯聚矽氧烷 1% 水分散液中添加有機酸鋅觸媒之處理液，擠壓至可達對纖維重量 100% 之程度；再通過不銹鋼網帶與 140℃ 熱圓筒之間，即製成重 330 公克 / 平方公尺，厚 1.0 公厘，假密度 0.26 公克 / 立方公分之纖維聚集體 (C)。

#### [皮革樣薄片狀物之製成]

實施例 6 之纖維聚集體 (A)，以矽處理纖維聚集體 (C)

(32)

) 替代之外，其他都和實施例6相同，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

所得薄片狀物為，纖維聚集體中含聚胺基甲酸乙酯樹脂230公克/平方公尺，表面聚胺基甲酸乙酯層為180公克/平方公尺，而且聚胺基甲酸乙酯內部，形成微多孔；此等薄片狀物之剖面吸水度，表面防水度，彎曲硬度之測定結果，如表4所示。

又，與實施例6相同操作，以所得人工皮革為高夫鞋之上層材料，製成鞋；施行穿著試驗之結果，實施例15-3在雨天也不會有水滲入，極為優良；實施例15-2雖有少許滲入，實用上應該沒問題；實施例15-1不夠條件使用於高爾夫鞋，但可供剖面吸水度要求較低之便鞋，運動鞋等使用。

[比較例4及5]

實施例6所用實施例1之防水劑(1)，以比較例1合成之從來型防水劑替代；實施例6所用界面活性劑，不用，扣除其成份之外，製成實施例6之浸漬液三標準，塗佈液三標準之處理液；其他都和實施例6相同條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

更以矽處理纖維聚集體(B)，替代纖維聚集體(A)之外，依上述相同之條件，製成皮革樣薄片狀物，及人工皮革。

其物性如表5所示。

(33)

表 4

	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	實施例15-1	實施例15-2	實施例15-3
使用纖維聚集體	(A)	(A)	(A)	(C)	(C)	(C)
使用防水劑	從來型	從來型	從來型	(1)	(1)	(1)
浸漬液	a	b	c	a	b	c
塗佈液	d	e	f	d	e	f
防水劑/ 聚胺基甲酸乙酯 樹脂						
浸漬層	1.0%	2.0%	3.0%	1.0%	2.0%	3.0%
塗佈層	1.0%	2.0%	3.0%	1.0%	2.0%	3.0%
剖面吸水度 mm/24hr						
(剛製成後)	50	20	5	24	8	0
(1週後)	80	50	30	28	10	2
4週後	140	90	70	30	12	3
防水度(%)						
剛製成後	95	100	100	95	100	100
1週後	80	90	95	95	100	100
4週後	70	80	90	90	95	100
彎曲硬度g/cm						
剛製成後	2.9	3.0	3.1	1.8	1.8	1.9

(34)

表 5

	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3	比較例 5-1	比較例 5-2	比較例 5-3
使用纖維聚集體	( A )	( A )	( A )	( B )	( B )	( B )
使用防水劑	從來型	從來型	從來型	從來型	從來型	從來型
浸漬液	a'	b'	c'	a'	b'	c'
塗佈液	d'	e'	f'	d'	e'	f'
防水劑/ 聚胺基甲酸乙酯 樹脂						
浸漬層	1.0%	2.0%	3.0%	1.0%	2.0%	3.0%
塗佈層	1.0%	2.0%	3.0%	1.0%	2.0%	3.0%
剖面吸水度 mm/24hr (剛製成後)	45	15	4	35	10	1
(1週後)	75	45	25	65	40	20
4週後	130	90	65	120	80	50
彎曲硬度g/cm 剛製成後	4.1	4.2	4.2	2.9	3.0	3.0
界面活性劑	無	無	無	無	無	無

## [實施例 16] [防水劑 (6)]

將 2 官能多元醇，分子量 1050 之聚乙二醇 420 重量份，  
及分子量 950 之聚丁二醇 95 重量份混合後，與 3 官能異氰酸酯

(35)

，分子量 656 之“可樂內特”-L（日本聚胺基甲酸乙酯公司製，-NCO 含量 13.2%，固形份為 75%，為三羥甲基丙烷/莫耳與甲苯烯二異氰酸酯 3 莫耳之加成體）反應，製成具有末端異氰酸酯基之預聚體，以丙酮溶解之；其次，以此預聚體，與全氟辛基羥基乙烷（ $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ ）928 重量份反應，末端異氰酸酯基被氟化合物封鎖，即得側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之 20 重量%有機溶劑溶液；再其次，此溶液在勻化器中攪拌均勻，調整內溫為  $30^\circ C \pm 2^\circ C$ ，滴入水 12025 重量份，製成混合分散液；調整此混合分散液，使不超過  $40^\circ C$ ，在真空下餾去丙酮，製成側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之 20 重量%水分散液。

此側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之防水劑，其平均分子量為 4200；在平均分子量 2520 之含胺基甲酸乙酯鍵結化合物中，連結有 4 個分子量 419（ $C_8F_{17}$ ）之含氟側鏈；又，氟含有量為 31 重量%，1 分子中之胺基甲酸乙酯鍵結數為 12 個，分子量 1000 相當之胺基甲酸乙酯鍵結數為 2.9 個；又，此物為白濁乳化狀，在室溫下很安定。

#### [實施例 17]

##### [皮革樣薄片狀物之製成]

以尼龍 6 與低密度聚乙烯，依 50: 50 之比率進行碎片混合，於  $285^\circ C$  進行紡絲，尼龍 6 形成島狀，即得海島型之混合紡絲纖維；此纖維經紡絲、延伸後，切成 51 公厘 4.5 旦（5.0dtex）之短纖維；再經梳棉機，包裝機，針擺機，熱壓

(36)

延等步驟，製成重560公克/平方公尺，厚1.8公厘之不織布。

另一方面，以聚丁二醇（分子量2020）及聚丁烯己二酸酯（分子量1980）依莫耳比為60:40之比率製成混合多元醇；此混合多元醇，與二苯基甲烷二異氰酸酯，及乙二醇，在二甲基甲醯胺中反應，製成100%伸張模數為100公斤/平方公分之聚胺基甲酸乙酯樹脂；在此聚胺基甲酸乙酯樹脂中，加入多孔調整劑之聚氧乙烯改變二甲基聚矽氧烷（FG-10，松本油脂製藥公司製），即為固形份濃度15%之浸漬液。

將不織布浸漬於浸漬液中，經擠壓後，在水中使其凝固，製成薄片；將此薄片置於95℃之甲苯中，去除纖維之海成份中的低密度聚乙烯；再於90℃之熱水中，共沸除去甲苯，乾燥後，即得由纖維聚集體，與聚胺基甲酸乙酯樹脂所成之薄片狀物；更將此薄片狀物經研磨機研磨，拋光，製成具起毛之薄片，以含金染料染成茶色；所得薄片狀物為由平均纖度為0.003之極細纖維，800條聚集而成鹿皮紋調之薄片狀物。

所得薄片狀物，以實施例16之水分散型防水劑（6）的1%稀釋液浸漬後，擠型至對薄片狀物達選取量100%之程度，經乾燥而得防水處理之皮革樣薄片狀物；其彎曲硬度為1.5公克/公分。

此皮革樣薄片狀物，與未經防水處理之薄片狀物比較，其柔軟性並不差；纖維聚集體之內部，也沒有發現水浸透之現象；其剖面吸水度為2公厘/24小時，表面防水度為

(37)

100%；又，經4週後，沒有劣化現象；剖面吸水度，於剛製成後，1週後，4週後，分別為0公厘/24小時，1公厘/24小時，2公厘/24小時；表面防水度，於任何期間均為100%。

**伍、中文發明摘要**

發明之名稱：皮革樣薄片狀物，其製造方法及側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物

一種皮革樣薄片狀物，其特徵為在由纖維聚集體與高分子彈性體所構成薄片狀物中，含有能滿足下列 (i) ~ (iii) 必要條件之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物。

(i) 該胺基甲酸乙酯化合物為，分子量 500~5000 之含胺基甲酸乙酯鍵結的化合物中，連結 3~12 個分子量在 200~1000 之含氟側鏈。

(ii) 該胺基甲酸乙酯化合物之含氟量，換算成氟原子為 20~60 重量%。

(iii) 該胺基甲酸乙酯化合物，一分子中含有 6~36 個胺基甲酸乙酯鍵結。

本發明提供，上述皮革樣薄片狀物之製造方法，其所使用滿足上述 (i) ~ (iii) 必要條件之改性胺基甲酸乙酯化合物，及其製造方法。

本發明提供，截斷剖面之防水性及耐水性優異的皮革樣薄片狀物。

**陸、英文發明摘要**

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種皮革樣薄片狀物，其特徵為在由纖維聚集體與高分子彈性體所構成薄片狀物中，含有能滿足下列（i）~（iii）必要條件之側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物，

（i）該胺基甲酸酯化合物，為分子量500~5000之含胺基甲酸酯鍵結的化合物，其連結有3~12個分子量為200~1000之含氟側鏈；

（ii）該胺基甲酸酯化合物之氟含量，換算成氟原子，為20~60重量%；

（iii）該胺基甲酸酯化合物，一分子中含有6~36個胺基甲酸酯鍵結。

2. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物，至少混合分散存在於高分子彈性體中。

3. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物，至少附著存在於高分子彈性體之表面。

4. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物的含有量，對皮革樣薄片狀物，為0.1~4重量%。

5. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該高分子彈性體為聚胺基甲酸酯樹脂。

6. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該

(2)

構成纖維聚集體之纖維，其表面附著有矽化合物。

7. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其中該高分子彈性體，含有界面活性劑。

8. 如申請專利範圍第7項之皮革樣薄片狀物，其中該界面活性劑之HLB值為4~18者。

9. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其剖面吸水度在40公厘/24小時以下。

10. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其彎曲硬度在4公克/公分以下。

11. 一種皮革樣薄片狀物之製造方法，其特徵為以含有申請專利範圍第1項之側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物以及高分子彈性體之處理液，將纖維聚集體浸漬及/或塗佈，使高分子彈性體凝固之方法。

12. 一種皮革樣薄片狀物之製造方法，其特徵為以含有高分子彈性體之處理液，浸漬及/或塗佈於纖維聚集體，使高分子彈性體凝固；其次以含有申請專利範圍第1項之側鏈含氟之改性胺基甲酸酯化合物之處理液，予以浸漬之方法。

13. 如申請專利範圍第11或12項之皮革樣薄片狀物之製造方法，其中凝固為濕式凝固方法。

14. 如申請專利範圍第11或12項之皮革樣薄片狀物之製造方法，其處理液中含有界面活性劑。

15. 如申請專利範圍第14項之皮革樣薄片狀物之製造方法，其中界面活性劑之HLB值為4~18者。

(3)

16. 如申請專利範圍第11或12項之皮革樣薄片狀物之製造方法，其中該構成纖維聚集體之纖維為，預先在纖維表面附著有矽化合物者。

17. 一種側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其特徵為在分子量500~5000之含胺基甲酸乙酯鍵結的化合物中，連結有3~12個分子量為200~1000之含氟側鏈的側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物；該胺基甲酸乙酯化合物之氟含有量，換算成氟原子，為20~60重量%，而且其1分子中含有6~36個胺基甲酸乙酯鍵結。

18. 如申請專利範圍第17項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其中該含氟側鏈為碳原子數4~18之全氟烷基。

19. 如申請專利範圍第17項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其中該側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其每分子量1000中，含有1~5個之胺基甲酸乙酯鍵結。

20. 如申請專利範圍第17項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其中該側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，實際上不含磺醯胺鍵結。

21. 如申請專利範圍第17項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其中該含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物為含有聚氧乙烯（polyoxyethylene）單位20重量%以上者。

22. 一種側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物之製造方法，其特徵為以分子量300~3000之多元醇化合物，與聚

(4)

異氰酸酯化合物，在該多元醇化合物1分子中之官能基數（-OH基數）為m，且該聚異氰酸酯化合物1分子中之官能基數（-NCO基數）為n時，能滿足 $(m+n) \geq 5$ ，而且全-NCO基比全-OH基為過剩之條件下反應，所得含胺基甲酸乙酯鍵結之化合物中，與下式（1）所代表之含氟側鏈供給化合物反應之方法；



（式中， $R_f$ 為含氟側鏈基， $R_1$ 為碳原子數1~12之烯基或氧化烯（oxyalkylene）基，Q為羥基，羧基，或胺基）。

23. 如申請專利範圍第22項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的製造方法，其中式（1）所代表含氟側鏈供給化合物之含氟側鏈基（ $R_f$ ），為碳原子數4~18之全氟烷基。

24. 如申請專利範圍第22項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的製造方法，其中聚異氰酸酯之莫耳數為，多元醇之莫耳數乘以多元醇之官能基數（m）之數的90%~110%。

25. 如申請專利範圍第22項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物的製造方法，其中該多元醇化合物為，含聚氧乙烯單位40重量%以上者。

26. 如申請專利範圍第1項之皮革樣薄片狀物，其係使用於鞋子者。

(5)

27. 如申請專利範圍第17項之側鏈含氟之改性胺基甲酸乙酯化合物，其係形成聚胺基甲酸乙酯樹脂用防水劑。

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無