



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000782 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108118690

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L33/14 (2006.01)

C08G18/02 (2006.01)

D06N3/14 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/07 日本

2018-109462

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：前田亮 MAEDA, RYO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

合成皮革

(57)摘要

本發明係提供一種合成皮革，其係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)之合成皮革，其特徵為，前述接著層(ii)及前述表皮層(iii)均為由含有陰離子性基之濃度為 0.25mmol/g 以下之陰離子性胺基甲酸酯樹脂、水及陰離子性界面活性劑的胺基甲酸酯樹脂組成物所形成者。作為前述陰離子性界面活性劑，較佳為烷基磺基琥珀酸鹽。作為前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度，較佳為 0.005~0.25mmol/g 的範圍，更佳為 0.01~0.2mmol/g 的範圍。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

合成皮革

【技術領域】

【0001】本發明係關於合成皮革。

【先前技術】

【0002】聚胺基甲酸酯樹脂係因為其機械強度和觸感良好，而被廣泛利用於合成皮革(包含人工皮革)的製造。在該用途中，至今為止的主流是含有 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)的溶劑系胺基甲酸酯樹脂。然而，因為有在歐洲的 DMF 限制、在中國和台灣的 VOC 排放限制之強化、大廠成衣製造商的 DMF 限制等背景因素，故正需求構成合成皮革之各層用的胺基甲酸酯樹脂的去 DMF 化。

【0003】為了要對應如此的環境因素，有廣泛檢討了胺基甲酸酯樹脂已分散於水中之胺基甲酸酯樹脂組成物(例如，參照專利文獻 1)。如該專利文獻 1 所載發明般，作為合成皮革之表皮層，雖然在市場上從溶劑系轉換為水系逐漸增加，但是接著層用之胺基甲酸酯樹脂的水系化尚未發展出來。又，就表皮層而言，實際情形是也還有中和劑所造成的臭氣問題、溢出物之抑制等應該要解決的許多課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]：日本特開 2007-119749 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】本發明所欲解決之課題係提供一種臭氣少且耐溢出性優異的合成皮革。

[用以解決課題之手段]

【0006】本發明係提供提供一種合成皮革，其係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)之合成皮革，其特徵為，前述接著層(ii)及前述表皮層(iii)均為由含有陰離子性基之濃度為 0.25mmol/g 以下之陰離子性胺基甲酸酯樹脂、水及陰離子性界面活性劑的胺基甲酸酯樹脂組成物所形成者。

[發明之效果]

【0007】本發明之合成皮革係臭氣少及耐溢出性優異。

【0008】又，藉由在接著層(ii)及表皮層(iii)上使用特定的胺基甲酸酯樹脂，則除了前述效果之外，還可以得到耐水解性更為優異的合成皮革。

【0009】因此，本發明之合成皮革係可使用在各種用途上，尤其是可使用於至今為止難以從溶劑系轉換為水系之汽車內部裝潢材料、傢俱、運動用鞋等需要高耐久性之用途。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0010】本發明之合成皮革係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)。

【0011】前述接著層(ii)及前述表皮層(iii)均必須由含有陰離子性基之濃度為 0.25mmol/g 以下之陰離子性胺基甲酸酯樹脂、水及陰離子性界面活性劑的胺基甲酸酯樹脂組成物所形成。

【0012】藉由使用於前述接著層(ii)及表皮層(iii)之胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度均為 0.25mmol/g 以下，則可減少廣泛當作中和劑使用之胺化合物的使用量，能夠抑制臭氣問題。又，藉由使用陰離子性界面活性劑，則即便陰離子性基少，也可提升胺基甲酸酯樹脂之水分散安定性，而且還因為該陰離子性基容易與胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基進行氫鍵結，所以可以抑制溢出物。又，藉由使用與接著層(ii)及表皮層(iii)相似構成之胺基甲酸酯樹脂組成物，也能夠得到接著層(ii)與表皮層(iii)之間的優異接著性。

【0013】作為前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度，基於可持續維持水分散安定性、更可抑制臭氣的觀點，宜為 0.005mmol/g 以上，較佳為 0.01mmol/g 以上，宜為 0.25mmol/g 以下，較佳為 0.2mmol/g 以下，宜為 $0.005\sim 0.25\text{mmol/g}$ 的範圍，較佳為 $0.01\sim 0.2\text{mmol/g}$ 的範圍。另外，前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度係表示用構成陰離子性胺基甲酸酯樹脂之各原料的合計質量來除以源自於用以製造前述具有陰離子性基之胺基甲酸酯樹脂所使用之原料的陰離子性基之莫耳數而得之值。

【0014】作為前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂中之陰離子性基的導入方法，例如，可列舉將由包含具有羧基之二醇化合物及具有磺醯基之化合物的群組所選出之 1 種以上的化合物當作原料而使用的方法。

【0015】作為前述具有羧基之二醇化合物，例如可使用：
2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基酪酸、2,2-

二羥甲基丙酸、2,2-戊酸等。該等化合物係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0016】作為前述具有磺醯基之化合物，例如可使用：3,4-二胺基丁烷磺酸、3,6-二胺基-2-甲苯磺酸、2,6-二胺基苯磺酸、N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙基磺酸等。該等化合物係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0017】前述羧基及磺醯基係在水性胺基甲酸酯樹脂組成物中，可以局部或全部被鹼性化合物所中和。作為前述鹼性化合物，例如可使用：氨、三乙胺、吡啶、咪啉等之有機胺；單乙醇胺、二甲基乙醇胺等之烷醇胺；含有鈉、鉀、鋰、鈣等之金屬鹼性化合物等。

【0018】作為形成前述接著層(ii)及表皮層(iii)之胺基甲酸酯樹脂組成物中所含之前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂，具體來說，例如可使用：用以製造前述具有陰離子性基之胺基甲酸酯樹脂所使用之原料、聚異氰酸酯、多元醇及伸長劑的反應物。

【0019】作為用以製造前述具有陰離子性基之胺基甲酸酯樹脂所使用之原料的使用量，基於可得到更優異的耐化學藥品性及耐水解性的觀點，宜為多元醇中 0.05 質量%以上，較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.3 質量%以上，宜為 10 質量%以下，較佳為 7 質量%以下，更佳為 4 質量%以下，宜為 0.05~10 質量%的範圍，較佳為 0.1~7 質量%的範圍，更佳為 0.3~4 質量%的範圍。

【0020】作為前述聚異氰酸酯，例如可使用：六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、四甲基萘二

異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、降苡烯二異氰酸酯等之脂肪族或脂環式聚異氰酸酯；伸苯基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、聚亞甲基多苯基聚異氰酸酯、碳二亞胺化二苯基甲烷聚異氰酸酯等之芳香族聚異氰酸酯。該等之聚異氰酸酯係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。就接著層(ii)用而言，該等之中，基於可得到更優異的接著性的觀點，較佳為使用由包含異佛爾酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、及六亞甲基二異氰酸酯的群組所選出之 1 種以上的聚異氰酸酯。就表皮層(iii)而言，該等之中，基於可得到更優異之耐光性的觀點，較佳為使用由包含異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、及六亞甲基二異氰酸酯的群組所選出之 1 種以上的聚異氰酸酯。

【0021】作為前述多元醇，例如可使用：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、二聚物二醇、丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇等。該等之多元醇係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。該等之中，基於可得到更優異之耐化學藥品性及耐水解性的觀點，宜為使用聚碳酸酯多元醇及/或聚醚多元醇，較佳為聚碳酸酯多元醇及/或聚伸丙基多元醇。

【0022】作為前述聚碳酸酯多元醇，基於可得到更優異之耐化學藥品性及耐水解性的觀點，宜為使用以己二醇及/或 ϵ -己內酯為原料之聚碳酸酯多元醇。

【0023】作為前述多元醇之數量平均分子量，基於可得到更優異之耐化學藥品性及機械強度的觀點，宜為 500~100,000 的範圍，較佳為 800~10,000 的範圍。另外，前述多元醇之數量平均分子量係表示利用凝膠滲透管柱層析(GPC)法所測定之值。

【0024】作為前述鏈伸長劑，例如可使用：分子量為 50 以上且小於 500 之具有羥基的鏈伸長劑、具有胺基之鏈伸長劑等。該等係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0025】作為前述具有羥基之鏈伸長劑，例如可使用：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、蔗糖、甲烯乙二醇、甘油、山梨糖醇等之脂肪族多元醇化合物；雙酚 A、4,4'-二羥基二苯基、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基二苯基砜、氫化雙酚 A、氫醌等之芳香族多元醇化合物；水等。該等之鏈伸長劑係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0026】作為前述具有胺基之鏈伸長劑，例如可使用：乙二胺、1,2-丙二胺、1,6 己二胺、哌啶、2-甲基哌啶、2,5-二甲基哌啶、異佛爾酮二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二胺、1,2-環己二胺、1,4-環己二胺、胺基乙基乙醇胺、聯胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、己二醯肼等。該等之鏈伸長劑係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0027】作為前述鏈伸長劑，基於可得到更優異之耐光性的觀點，宜為使用具有胺基之鏈伸長劑，宜為使用由包含乙二胺、異佛爾酮二胺及聯胺之群組所選出之 1 種以上的鏈伸長劑。

【0028】作為前述鏈伸長劑之使用量，基於可更提升皮膜之耐久性、耐化學藥品性、耐水解性及耐光性的觀點，宜為構成胺基甲酸酯樹脂之原料的合計質量中 0.01~20 質量%的範圍，較佳為 0.05~10 質量%的範圍。

【0029】作為前述胺基甲酸酯樹脂之製造方法，例如可列舉將前述聚異氰酸酯、用以製造前述具有陰離子性基之胺基甲酸酯

樹脂所使用之原料及多元醇進行反應，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物，接著，將陰離子性基中和，其後，加入水及鏈伸長劑，而使反應進行之方法。該等之反應係例如宜在 50～100℃的溫度下進行 3～10 小時。

【0030】在製造前述胺基甲酸酯預聚物時之前述聚異氰酸酯基所具有之異氰酸酯基、與用以製造前述具有陰離子性基之胺基甲酸酯樹脂所使用之原料及前述多元醇所具有之羥基的莫耳比[NCO/OH]係就接著層(ii)用而言，基於可得到更優異之接著性的觀點，宜為 0.8 以上，較佳為 0.9 以上，宜為 1.5 以下，較佳為 1.3 以下，宜為 0.8～1.5 的範圍，較佳為 0.9～1.3 的範圍。又，就表皮層(iii)用而言，基於可得到更優異之耐化學藥品性及耐水解性的觀點，宜為超過 1.5，較佳為 1.7 以上，宜為 3 以下，較佳為 2.5 以下，宜為超過 1.5 且 3 以下，較佳為 1.7～2.5 之範圍。

【0031】又，在製造前述胺基甲酸酯樹脂時，也可使用有機溶劑。作為前述有機溶劑，例如可使用：丙酮、甲基乙基酮等之酮化合物；四氫呋喃、二噁烷等之醚化合物；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之乙酸酯化合物；丙烯腈等之腈化合物；二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等之醯胺化合物；二丙二醇二甲基醚、二乙基二甘醇、己二酸二乙酯等之造膜輔助劑。該等之有機溶劑係可以單獨使用，也可以合併使用 2 種以上。作為前述有機溶劑，宜為使用丙酮及/或造膜輔助劑。另外，前述造膜輔助劑以外的有機溶劑係以在得到胺基甲酸酯樹脂組成物時藉由蒸餾法等而去除為宜。

【0032】作為前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量，就接著層(ii)用而言，基於可得到更優異之接著性的觀點，

宜為 10,000 以上，較佳為 30,000 以上，宜為 400,000 以下，較佳為 200,000 以下，宜為 10,000～400,000 的範圍，較佳為 30,000～200,000 的範圍。又，就表皮層(iii)而言，基於可得到更優異之耐光性的觀點，宜為 60,000 以上，較佳為 100,000 以上，宜為 500,000 以下，較佳為 300,000 以下，宜為 60,000～700,000 之範圍，較佳為 100,000～500,000 之範圍。另外，前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量係表示利用凝膠滲透管柱層析(GPC)法所測定之值。

【0033】作為前述水，可使用離子交換水、蒸餾水等。作為前述水之含量，基於作業性、塗布性及保存安定性的觀點，宜為胺基甲酸酯樹脂組成物中 30～90 質量%的範圍，較佳為 35～80 質量%的範圍。

【0034】作為前述陰離子性界面活性劑，例如可使用：烷基磺基琥珀酸鹽、N-醯基胺基酸鹽、乳酸脂肪酸酯鹽、脂肪酸鹽、琥珀酸單甘油酯、二乙醯基酒石酸單甘油酯、硬脂酸酒石酸酯、硬脂酸檸檬酸酯、檸檬酸單甘油酯、卵磷脂、溶血卵磷脂、烷基硫酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、醯基 N-甲基牛磺酸鹽、富馬酸硬脂基酯鈉、單甘油酯酸鹽、烷基醚磷酸酯鹽等。該等之陰離子性界面活性劑係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。該等之中，基於可得到更優異之水分散安定性及耐溢出性的觀點，宜為使用烷基磺基琥珀酸鹽。

【0035】作為前述烷基磺基琥珀酸鹽，例如可使用具有碳原子數為 1～16(宜為 2～14)之直鏈狀或分支狀之烷基者，宜為烷基數量為 1～3 的範圍。該等之中，基於可得到更優異之水分散安定性及耐溢出性的觀點，宜為使用二辛基磺基琥珀酸鹽。

【0036】作為前述鹽，可列舉：鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽、鈣鹽、銨鹽等。

【0037】作為前述陰離子性界面活性劑的使用量，基於可得到更優異之水分散安定性及耐溢出性的觀點，相對於陰離子性胺基甲酸酯樹脂 100 質量份，宜為 0.01 質量份以上，較佳為 0.1 質量份以上，宜為 10 質量份以下，較佳為 3 質量份以下，宜為 0.01～10 質量份的範圍，較佳為 0.1～3 質量份的範圍。

【0038】作為前述胺基甲酸酯樹脂組成物，除了前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂、前述水及陰離子性界面活性劑以外，因應需要，也可含有其他添加劑。

【0039】作為前述其他添加劑，例如可使用：乳化劑、凝固劑、胺基甲酸酯化觸媒、矽烷偶合劑、填充劑、搖變賦予劑、黏著賦予劑、蠟、熱安定劑、耐光安定劑、螢光增白劑、發泡劑、顏料、染料、導電性賦予劑、抗靜電劑、透濕性提升劑、撥水劑、撥油劑、中空發泡體、難燃劑、吸水劑、吸濕劑、消臭劑、整泡劑、抗結塊劑、抗水解劑、增黏劑等。該等之添加劑係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0040】接下來，針對本發明之合成皮革進行說明。

【0041】本發明之合成皮革係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)者，具體來說，例如可列舉以下構成。

- (1) 基材(i)、接著層(ii)、表皮層(iii)
- (2) 基材(i)、接著層(ii)、中間層、表皮層(iii)
- (3) 基材(i)、多孔層、接著層(ii)、表皮層(iii)
- (4) 基材(i)、多孔層、接著層(ii)、中間層、表皮層(iii)

【0042】作為前述基材(i)，例如可使用：聚酯纖維、聚乙烯纖維、耐綸纖維、丙烯酸纖維、聚胺基甲酸酯纖維、乙酸酯纖維、縐綵纖維、聚乳酸纖維、綿、麻、絹、羊毛、玻璃纖維、碳纖維、該等之混紡纖維等所形成之不織布、織布、編物等之纖維基材；使聚胺基甲酸酯樹脂等之樹脂含浸於前述不織布者；進一步在前述不織布上設置多孔質層者；熱塑性胺基甲酸酯(TPU)等之樹脂基材等。

【0043】作為前述多孔層，可使用：將溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物透過公知之濕式製膜法所形成者；將水系胺基甲酸酯樹脂組成物透過公知之方法而多孔化者等。

【0044】作為形成前述中間層之材料，例如可使用：公知之水系胺基甲酸酯樹脂、溶劑系胺基甲酸酯樹脂、無溶劑胺基甲酸酯樹脂、水系丙烯酸樹脂、矽酮樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂等。該等之樹脂係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0045】在前述表皮層(iii)上，為了防止損傷等，可進一步設置表面處理層。作為形成前述表面處理層之材料，例如可使用：公知之水系胺基甲酸酯樹脂、溶劑系胺基甲酸酯樹脂、無溶劑胺基甲酸酯樹脂、水系丙烯酸樹脂、矽酮樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂等。該等之樹脂係可單獨使用，也可合併使用 2 種以上。

【0046】接下來，針對具有前述(1)之構成的合成皮革之製造方法進行說明。

【0047】作為前述合成皮革之製造方法，例如可列舉：於經脫模處理過之基材上，塗布表皮層形成用之胺基甲酸酯樹脂組成物，進行乾燥，藉以得到表皮層(iii)，接著，在該表皮層(iii)上，塗布接著層形成用之胺基甲酸酯樹脂組成物，使其乾燥，形成接

著層(ii)，將此與基材(i)貼合的方法。又，也可以是：於表皮層(iii)上，塗布接著層形成用之胺基甲酸酯樹脂組成物，將此與基材(i)貼合之後，使其乾燥，形成接著層(ii)的方法。

【0048】作為塗布前述表皮層形成用及接著層形成用之胺基甲酸酯樹脂組成物的方法，例如可列舉：使用撒施器、輥塗器、噴塗器、T 模塗布器、刮刀塗布器、缺角輪塗布器(comma coater)等之方法。

【0049】作為前述胺基甲酸酯樹脂組成物之乾燥方法，例如可列舉在 40~130℃下進行 1~10 分鐘的方法。作為所獲得之接著層(ii)及表皮層(iii)的厚度，係可因應於合成皮革所使用之用途而適當決定，例如為 0.5~100 μ m 的範圍。

【0050】在製造前述合成皮革之後，因應需要，例如可在 30~100℃下熟成 1~10 天。

【0051】如上所述，本發明之合成皮革係臭氣少及耐溢出性優異者。又，藉由在接著層(ii)及表皮層(iii)上使用特定之胺基甲酸酯樹脂，則可得到除了前述效果之外，耐水解性也更為優異的合成皮革。

【0052】因此，本發明之合成皮革係可使用在各種用途上，尤其是可使用於至今為止難以從溶劑系轉換成水系之汽車內部裝潢材料、傢俱、運動用鞋等需要高耐久性的用途上。

[實施例]

【0053】以下，採用實施例，更詳細地說明本發明。

【0054】

[合成例 1]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-1)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 3,000)200 質量份、2,2-二羥甲基丙酸(以下，簡記為「DMPA」)6.4 質量份、二丙二醇二甲基醚 12 質量份在 70°C 下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯(以下，簡記為「IPDI」)28 質量份，使其在 100°C 下反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.1)。接下來，將 N,N-二甲基乙醇胺 4.3 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將胺基甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 2 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 441 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 0.6 質量份，使其進行反應，獲得接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-1)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.20 mmol/g)。

【0055】

[合成例 2]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-2)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 5.6 質量份、二丙二醇二甲基醚 12 質量份在 70°C 下均勻混合之後，加入甲苯二異氰酸酯(以下，簡記為「TDI」)27 質量份，使其在 100°C 下反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.1)。接下來，將 N,N-二甲基乙醇胺 3.7 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將胺基甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 5 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 442 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 0.7 質量份，使其進行反應，獲得接

著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-2)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.18mmol/g)。

【0056】

[合成例 3]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-3)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 4 質量份、二丙二醇二甲基醚 12 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入 TDI 23 質量份，使其在 100℃下反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.0)。接下來，將 N,N-二甲基乙醇胺 3.5 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將胺基甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入二辛基磷基琥珀酸鈉 5 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 429 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 0.8 質量份，使其進行反應，獲得接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-3)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.13mmol/g)。

【0057】

[合成例 4]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-4)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 6 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入 IPDI 35 質量份，使其在 100℃下反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.1)。接下來，將此胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃，加入丙酮 103 質量份，予以均勻溶解。將三乙胺 4.5 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將胺基

甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 2 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 454 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 0.7 質量份，使其進行反應。反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得接著層形成用胺基甲酸酯樹脂 (S-4) 組成物 (不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.19mmol/g)。

【0058】

[合成例 5]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-1)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)100 質量份、聚丙二醇(數量平均分子量 1,000)100 質量份、DMPA 7 質量份、二丙二醇二甲基醚 16 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 90 質量份，在 100℃下反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液 (NCO/OH=2.0)。接下來，將 N,N-二甲基乙醇胺 4.7 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 3 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 575 質量份後，加入乙二胺 10 質量份，使其進行反應，獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-1)組成物 (不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.18mmol/g)。

【0059】

[合成例 6]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-2)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)100

質量份、聚丙二醇(數量平均分子量 1,000)100 質量份、DMPA 5.5 質量份、二丙二醇二甲基醚 15 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 85 質量份，在 100℃下反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=2.0)。接下來，將三乙胺 4.2 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 6 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 598 質量份後，加入異佛爾酮二胺 26 質量份，使其進行反應，獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-2)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.14mmol/g)。

【0060】

[合成例 7]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-3)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使以 1,6-己二醇為原料之聚碳酸酯多元醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 6.3 質量份、二丙二醇二甲基醚 14 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 65 質量份，在 100℃下反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=2.0)。接下來，將 N,N-二乙基乙醇胺 5.5 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 3 質量份，予以均勻混合。再來，於加入離子交換水 523 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 7 質量份，使其進行反應，獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-3)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.17mmol/g)。

【0061】

[合成例 8]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-4)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)100 質量份、聚丙二醇(數量平均分子量 1,000)100 質量份、DMPA 8 質量份在 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 93 質量份，在 100℃下反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(NCO/OH=2.0)。接下來，將所得之胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃為止，加入丙酮 129 質量份，均勻溶解。將三乙胺 6 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 2 質量份，予以均勻混合。再來，加入離子交換水 581 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 10 質量份，使其進行反應。在反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-4)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.20mmol/g)。

【0062】

[比較合成例 1]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(SR-1)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 15 質量份於 70℃下均勻混合之後，加入 IPDI 52 質量份，使其在 100℃下反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.1)。接著，將該胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃為止，加入丙酮 114 質量份，均勻溶解。將三乙胺 11.3 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，

將胺基甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 2 質量份，予以均勻混合。再來，加入離子交換水 501 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 1.1 質量份，使其進行反應。在反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(SR-1)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.42mmol/g)。

【0063】

[比較合成例 2]接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(SR-2)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣吹入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)200 質量份、DMPA 6 質量份於 70℃下予以均勻混合之後，加入 IPDI 35 質量份，使其在 100℃下進行反應 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物溶液(NCO/OH=1.1)。接著，將該胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃為止，加入丙酮 103 質量份，均勻溶解。將三乙胺 4.5 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將胺基甲酸酯預聚物之羧基予以中和之後，加入非離子性乳化劑(ADEKA 股份有限公司製「Pluronic F-68」，以下簡記為「非離子系」)2 質量份，予以均勻混合。再來，加入離子交換水 454 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 0.7 質量份，使其進行反應。在反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(SR-2)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.19mmol/g)。

【0064】

[比較合成例 3]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(XR-1)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)100 質量份、聚丙二醇(數量平均分子量 1,000)100 質量份、DMPA 20 質量份於 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 133 質量份，使其在 100℃下進行反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(NCO/OH=2.0)。接著，將所得之胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃為止，加入丙酮 151 質量份，均勻溶解。將三乙胺 15 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入二辛基磺基琥珀酸鈉 2 質量份，予以均勻混合。再來，加入離子交換水 683 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 15 質量份，使其進行反應。在反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(XR-1)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.42mmol/g)。

【0065】

[比較合成例 4]表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(XR-2)組成物的製備

於具備有攪拌機、迴流冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 4 口燒瓶中，在氮氣流下，使聚丙二醇(數量平均分子量 2,000)100 質量份、聚丙二醇(數量平均分子量 1,000)100 質量份、DMPA 8 質量份於 70℃下均勻混合之後，加入異佛爾酮二異氰酸酯 93 質量份，使其在 100℃下進行反應約 6 小時，藉以獲得具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(NCO/OH=2.0)。接著，將所得之

胺基甲酸酯預聚物冷卻至 60℃為止，加入丙酮 129 質量份，均勻溶解。將三乙胺 6 質量份加入到該胺基甲酸酯預聚物溶液中，將前述胺基甲酸酯預聚物中之羧基予以中和之後，加入作為界面活性劑之前述非離子系 2 質量份，予以均勻混合。再來，加入離子交換水 681 質量份後，加入 80 質量%氫化聯胺 10 質量份，使其進行反應。在反應結束之後，減壓下餾去丙酮，藉以獲得表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(XR-2)組成物(不揮發分：35 質量%；陰離子性基之濃度：0.20mmol/g)。

【0066】

[實施例 1]<合成皮革的製造>

以乾燥後之膜厚成為 30 μ m 的方式，將包含在合成例 4 所得之表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂(X-1)組成物 100 質量份、水分散性黑色顏料(DIC 股份有限公司製「DILAC HS-9530」)10 質量份、締合型增黏劑(DIC 股份有限公司製「HYDRAN ASSISTER T10」)1 質量份的配合液塗布於平面脫模紙(味之素股份有限公司製「DN-TP-155T」)上，於 70℃下乾燥 2 分鐘，再於 120℃下乾燥 2 分鐘。

接著，以乾燥後之膜厚成為 50 μ m 的方式，將包含在合成例 1 所得到之接著層形成用胺基甲酸酯樹脂(S-1)組成物 100 質量份、締合型增黏劑(DIC 股份有限公司製「HYDRAN ASSISTER T10」)1 質量份、聚異氰酸酯系交聯劑(DIC 股份有限公司製「HYDRAN ASSISTER C5」)9 質量份的配合液予以塗布，於 70℃下乾燥 3 分鐘。乾燥後立即貼合聚胺基甲酸酯含浸不織布之後，於 120℃下熱處理 2 分鐘，於 50℃下熟成 2 天後剝離掉脫模紙，得到合成皮革。

【0067】

[實施例 2～9、比較例 1～6]

除了將所使用之表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物、接著層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類變更為如表 1～3 中所示之外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到合成皮革。

【0068】

[數量平均分子量及重量平均分子量之測定方法]

於合成例中所使用之多元醇之數量平均分子量及於合成例中所得之胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量係表示利用凝膠滲透管柱層析(GPC)法並依下述條件所測定而得之值。

【0069】

測定裝置：高速 GPC 裝置(TOSOH 股份有限公司製「HLC-8220GPC」)

管柱：將 TOSOH 股份有限公司製之下述管柱予以串聯而使用。

「TSKgel G5000」(7.8mm I.D.×30cm)×1 根

「TSKgel G4000」(7.8mm I.D.×30cm)×1 根

「TSKgel G3000」(7.8mm I.D.×30cm)×1 根

「TSKgel G2000」(7.8mm I.D.×30cm)×1 根

檢測器：RI(示差折射計)

管柱溫度：40℃

溶析液：四氫呋喃(THF)

流速：1.0mL/分鐘

注入量：100μL(試料濃度 0.4 質量%之四氫呋喃溶液)

標準試料：使用下述標準聚苯乙烯，作成檢量線。

【0070】

(標準聚苯乙烯)

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-500」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-1000」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-2500」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-5000」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-1」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-2」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-4」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-10」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-20」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-40」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-80」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-128」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-288」

TOSOH 股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-550」

【0071】

[臭氣的評價方法]

將於實施例及比較例所得到之合成皮革置入密閉容器中，於溫度 80℃的條件下，放置 24 小時之後，打開蓋子，確認臭氣，如下述般進行評價。

「A」：未感受到臭氣

「B」：感受到輕度的臭氣

「C」：感受到強烈的臭氣

【0072】

[耐溢出性之評價方法]

針對在實施例及比較例所得之合成皮革，觀察以溫度 70℃、濕度 95% 的條件下放置 5 週後的外觀，如下述般進行評價。

- 「A」：外觀沒有異常
- 「B」：表面上產生些許溢出物
- 「C」：表面上產生大量溢出物

【0073】

[耐水解性之評價方法]

將在實施例及比較例所得之合成皮革以 70℃、濕度 95% 的條件下放置 5 週。透過其後的外觀觀察及手指觸感，如下述般進行評價。

- 「A」：外觀/手指觸感沒有異常
- 「B」：外觀上產生光澤變化，手指觸感上未確認到異常
- 「C」：外觀上產生光澤變化，且確認到膠黏感

【0074】[表 1]

表 1		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
接著層(ii)	接著層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(S-1)	(S-2)	(S-3)	(S-1)	(S-2)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.2	0.18	0.13	0.2	0.18
	陰離子性界面活性劑	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
表皮層 (iii)	表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(X-1)	(X-1)	(X-1)	(X-2)	(X-2)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.18	0.18	0.18	0.14	0.14
	陰離子性界面活性劑	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
臭氣之評價		A	A	A	A	A
耐溢出性之評價		A	A	A	A	A
耐水解性之評價		A	A	A	A	A

【0075】[表 2]

表 2		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1
接著層(ii)	接著層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(S-1)	(S-3)	(S-1)	(S-4)	(SR-1)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.2	0.13	0.2	0.19	0.42
	界面活性劑	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
表皮層 (iii)	表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(X-3)	(X-3)	(X-4)	(X-4)	(XR-1)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.17	0.17	0.2	0.2	0.42
	界面活性劑	SDS	SDS	SDS	SDS	SDS
臭氣之評價		A	A	A	A	C
耐溢出性之評價		A	A	A	A	A
耐水解性之評價		A	A	A	A	C

【0076】[表 3]

表 3		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
接著層(ii)	接著層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(SR-2)	(S-1)	(S-1)	(SR-1)	(SR-2)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.19	0.2	0.2	0.42	0.19
	界面活性劑	非離子系	SDS	SDS	SDS	非離子系
表皮層 (iii)	表皮層形成用胺基甲酸酯樹脂組成物之種類	(XR-2)	(XR-1)	(XR-2)	(X-1)	(X-1)
	胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度 (mmol/g)	0.2	0.42	0.2	0.18	0.18
	界面活性劑	非離子系	SDS	非離子系	SDS	SDS
臭氣之評價		A	C	A	C	A
耐溢出性之評價		C	A	C	A	C
耐水解性之評價		A	B	A	B	A

【0077】另外，表 1～表 3 中之「SDS」係表示二辛基磺基琥珀酸鈉。

【0078】如實施例 1～9 所示，本發明之合成皮革係臭氣少，磨耗性、耐溢出性及耐水解性優異。

【0079】另一方面，比較例 1 係在接著層(ii)及表皮層(iii)上均使用陰離子性基之濃度超出本發明所界定之範圍之陰離子性胺基甲酸酯樹脂的態樣，有臭氣，耐水解性也不佳。

【0080】比較例 2 係在接著層(ii)及表皮層(iii)上均使用非離子性界面活性劑來取代陰離子性界面活性劑的態樣，耐溢出性不佳。

【0081】比較例 3 係僅在表皮層(iii)上使用陰離子性基之濃度超出本發明所界定之範圍之陰離子性胺基甲酸酯樹脂的態樣，有臭氣。

【0082】比較例 4 係僅在表皮層(iii)上使用非離子性界面活性劑來取代陰離子性界面活性劑的態樣，耐溢出性不佳。

【0083】比較例 5 係僅在接著層(ii)上使用陰離子性基之濃度超出本發明所界定之範圍之陰離子性胺基甲酸酯樹脂的態樣，有臭氣。

【0084】比較例 6 係僅在接著層(ii)上使用非離子性界面活性劑來取代陰離子性界面活性劑的態樣，耐溢出性不佳。

【符號說明】

無。

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

合成皮革

【中文】

本發明係提供一種合成皮革，其係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)之合成皮革，其特徵為，前述接著層(ii)及前述表皮層(iii)均為由含有陰離子性基之濃度為 0.25mmol/g 以下之陰離子性胺基甲酸酯樹脂、水及陰離子性界面活性劑的胺基甲酸酯樹脂組成物所形成者。作為前述陰離子性界面活性劑，較佳為烷基磺基琥珀酸鹽。作為前述陰離子性胺基甲酸酯樹脂之陰離子性基之濃度，較佳為 $0.005\sim 0.25\text{mmol/g}$ 的範圍，更佳為 $0.01\sim 0.2\text{mmol/g}$ 的範圍。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種合成皮革，其係至少具有基材(i)、接著層(ii)及表皮層(iii)之合成皮革，其特徵為，

該接著層(ii)及該表皮層(iii)均為由含有陰離子性基之濃度為 0.25mmol/g 以下之陰離子性胺基甲酸酯樹脂、水及陰離子性界面活性劑的胺基甲酸酯樹脂組成物所形成者。

【第 2 項】如請求項 1 之合成皮革，其中，該陰離子性界面活性劑為烷基磺基琥珀酸鹽。