



(10) 申请公布号 CN 120051500 A

(43) 申请公布日 2025.05.27

(21) 申请号 202380074319.6

(22) 申请日 2023.11.09

(30) 优先权数据

2022-203101 2022.12.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/040323 2023.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/135139 JA 2024.06.27

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 野中谅 上口美和 铁井智博

前田亮

(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 18/00 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

水性氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供以下的水性氨基甲酸酯树脂组合物、具有由上述水性氨基甲酸酯树脂组合物形成的粘接层的合成皮革、上述水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法,上述水性氨基甲酸酯树脂组合物的特征在于,其含有氨基甲酸酯树脂(A)、水性介质(B)及乳化剂(C),上述氨基甲酸酯树脂(A)将包含非离子性多元醇的多元醇化合物(a1)和芳香族多异氰酸酯化合物(a2)作为必须原料,上述氨基甲酸酯树脂(A)中的脲键浓度为100mmol/kg以下。该水性氨基甲酸酯树脂组合物的适用期长,并且具有优异的剥离强度及耐光性。

1. 一种水性氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 其含有氨基甲酸酯树脂(A)、水性介质(B)及乳化剂(C),

所述氨基甲酸酯树脂(A)将包含非离子性多元醇的多元醇化合物(a1)和芳香族多异氰酸酯化合物(a2)作为必须原料,

所述氨基甲酸酯树脂(A)中的脲键浓度为100mmol/kg以下。

2. 根据权利要求1所述的水性氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)为甲苯二异氰酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的水性氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述乳化剂(C)包含阴离子性乳化剂。

4. 根据权利要求1所述的水性氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述乳化剂(C)的使用量相对于氨基甲酸酯树脂(A)100质量份而言为10质量份以下。

5. 一种合成皮革, 其特征在于, 其至少层叠有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii), 所述粘接层(ii)是由权利要求1~4中任一项所述的水性氨基甲酸酯树脂组合物形成的。

6. 一种水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法, 其中, 所述水性氨基甲酸酯树脂组合物为权利要求1~5中任一项所述的水性氨基甲酸酯树脂组合物, 所述氨基甲酸酯树脂(A)是将包含所述多元醇化合物(a1)及所述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)的原料在无溶剂下进行反应而得到的。

水性氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 水性氨基甲酸酯树脂组合物与以往的溶剂系氨基甲酸酯树脂组合物相比可减少挥发性有机物,因此近年来就环境应对材料而言,正在研究适用于人工皮革、合成皮革、涂覆剂、手套涂覆及手套被膜、粘接剂等各种用途。

[0003] 其中,在合成皮革的粘接层用途中,已知有包含软化温度为50°C以下且50°C时的熔融粘度为60000Pa·s以下的水性聚氨酯树脂(PUD)以及多异氰酸酯化合物的水性聚氨酯树脂系粘接剂(例如,参照专利文献1),但将PUD主剂与异氰酸酯交联剂组合而成的双液型粘接剂由于配合液的可使用时间(适用期)短,因此存在难以稳定地加工的问题。

[0004] 因此,谋求适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2000-108289号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明所要解决的课题在于提供适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物、具有由上述水性氨基甲酸酯树脂组合物形成的粘接层的合成皮革、上述水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使用含有特定的氨基甲酸酯树脂和水性介质的水性氨基甲酸酯树脂组合物,可解决上述课题,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明涉及以下的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,其含有氨基甲酸酯树脂(A)、水性介质(B)及乳化剂(C),上述氨基甲酸酯树脂(A)将包含非离子性多元醇的多元醇化合物(a1)和芳香族多异氰酸酯化合物(a2)作为必须原料,上述氨基甲酸酯树脂(A)中的脲键浓度为100mmol/kg以下。

[0013] 发明效果

[0014] 本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物由于适用期长,具有优异的剥离强度及耐光性,因此可作为涂覆剂、粘接剂来使用,特别是可适宜地用于合成皮革的粘接层。

具体实施方式

[0015] 本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物的特征在于含有氨基甲酸酯树脂(A)、水性介质(B)及乳化剂(C)。

[0016] 就上述氨基甲酸酯树脂(A)而言,将包含非离子性多元醇的多元醇化合物(a1)和芳香族多异氰酸酯化合物(a2)作为必须原料。

[0017] 作为上述非离子性多元醇,例如可举出具有氧亚乙基结构的化合物等。这些非离子性多元醇可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,这些之中,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选具有氧亚乙基结构的化合物。

[0018] 作为上述具有氧亚乙基结构的化合物,例如可举出聚乙二醇、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、聚乙二醇二甲醚等具有氧亚乙基结构的聚醚多元醇等。这些具有氧亚乙基结构的化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。这些之中,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选聚乙二醇、聚乙二醇二甲醚。

[0019] 就上述非离子性多元醇的数均分子量而言,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选为200~10,000的范围,更优选为300~3,000的范围,进一步优选为300~2,000的范围。需要说明的是,在本发明中,数均分子量表示通过凝胶渗透管柱色谱(GPC)法进行测定而得的值。

[0020] 就上述非离子性多元醇的使用比例而言,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,在上述多元醇化合物(a1)中优选为1~30质量%的范围,更优选为2~10质量%的范围。

[0021] 另外,作为上述多元醇化合物(a1),也可以根据需要而使用上述非离子性多元醇以外的多元醇(以下,简称为“其他多元醇化合物”)。

[0022] 作为上述其他多元醇化合物,例如可举出上述非离子性多元醇以外的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸系多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇等。这些其他多元醇化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,这些之中,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇。

[0023] 作为上述芳香族多异氰酸酯化合物(a2),例如可举出苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、碳二亚胺化二苯基甲烷多异氰酸酯等。这些芳香族多异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,这些之中,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选甲苯二异氰酸酯。

[0024] 另外,根据需要,也可以一并使用上述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)以外的多异氰酸酯化合物(以下,简称为“其他多异氰酸酯化合物”)。

[0025] 作为上述其他多异氰酸酯化合物,例如可举出: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、二聚酸二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;降冰片烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸

酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯等。这些其他多异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0026] 作为上述乳化剂(C),例如可举出:聚氧亚乙基壬基苯基醚、聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基苯乙烯基苯基醚、聚氧亚乙基山梨糖醇四油酸酯、聚乙烯-聚丙烯共聚物等非离子性乳化剂;油酸钠等脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、萘磺酸盐、聚氧亚乙基烷基硫酸盐、链烷磺酸钠盐、烷基二苯基醚磺酸钠盐等阴离子性乳化剂;烷基胺盐、烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐等阳离子性乳化剂等。这些乳化剂可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,这些之中,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度、耐光性及保存稳定性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选阴离子性乳化剂。

[0027] 就上述乳化剂(C)的使用量而言,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度、耐光性及保存稳定性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,相对于上述氨基甲酸酯树脂(A)100质量份,优选为10质量份以下,更优选为0.5~5质量份的范围。

[0028] 上述氨基甲酸酯树脂(A)的脲键浓度为100mmol/kg以下,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选为50mmol/kg以下,更优选为30mmol/kg以下,特别优选为0 mmol/kg。

[0029] 关于上述氨基甲酸酯树脂(A)的平均粒径,从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选为0.01~1 μ m的范围,更优选为0.05~0.9 μ m的范围。需要说明的是,在本发明中,平均粒径的测定方法记载在后述的实施例中。

[0030] 就上述氨基甲酸酯树脂(A)而言,根据需要,除了上述多元醇化合物(a1)及上述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)以外,还可以使用不具有氨基的扩链剂。特别是从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选使用具有羟基的扩链剂。

[0031] 作为上述具有羟基的扩链剂,例如可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、蔗糖、亚甲基二醇、甘油、山梨糖醇、双酚A、4,4'-二羟基二苯基、4,4'-二羟基二苯基醚、三羟甲基丙烷等具有羟基的扩链剂。这些扩链剂可以单独使用,也可以并用两种以上。这些之中,从易于抑制变色、可得到更优异的耐光性的方面出发,优选使用脂肪族多元醇化合物。

[0032] 就上述氨基甲酸酯树脂(A)的制造方法而言,没有特别限制,可利用任意方法来制造。例如,可通过使含有上述多元醇化合物(a1)及上述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)的反应原料全部一起反应的方法来制造,也可通过使反应原料依次反应的方法来制造。关于这些反应,优选例如在50~100 $^{\circ}$ C的温度下进行3~10小时的方法。

[0033] 上述多元醇化合物(a1)所具有的羟基及上述扩链剂所具有的羟基的合计摩尔数与上述芳香族多异氰酸酯化合物(a2)所具有的异氰酸酯基的摩尔数的摩尔比[(异氰酸酯基)/(羟基)] 优选为0.80~0.95的范围,更优选为0.85~0.94的范围。

[0034] 另外,在制造上述氨基甲酸酯树脂(A)时,也可以使用有机溶剂。

[0035] 作为上述有机溶剂,例如可使用丙酮、甲乙酮等酮化合物;四氢呋喃、二噁烷等醚化合物;乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯化合物;乙腈等腈化合物;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺化合物等。这些有机溶剂可以单独使用,也可以并用两种以上。需要说明的是,

上述有机溶剂优选在得到水性氨基甲酸酯树脂组合物时通过蒸馏法等来去除。

[0036] 就上述氨基甲酸酯树脂(A)的重均分子量而言,从适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的方面出发,优选为2,000~150,000的范围,更优选为4,000~100,000的范围,进一步优选为6,000~70,000的范围,特别优选为8,000~50,000的范围。需要说明的是,上述氨基甲酸酯树脂(A)的重均分子量表示与上述多元醇(a1)的数均分子量同样地测定而得到的值。

[0037] 作为上述水性介质(B),例如可举出离子交换水、蒸馏水等。这些水性介质可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0038] 就本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物的制造方法而言,没有特别限制,可利用任意方法来制造。例如可举出将上述氨基甲酸酯树脂(A)与上述水性介质(B)进行混合而得到的方法等。

[0039] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)与上述水性介质(B)的混合的方法,例如可举出通过使用以下的装置等来进行的方法等,即,具备搅拌叶片的反应釜;捏合机、连续捏合机、锥形辊、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、三螺杆挤出机、万能混合机、塑性磨机、主体型混炼机等混炼机;均质混合器、静态混合器、Filmix、Ebara Milder、Claire mix、ULTRA-TURRAX、Cavitron、Biomixer等旋转式分散混合机;超声波式分散装置;在线混合器等没有可动部、能够通过流体自身的流动进行混合的装置等。

[0040] 关于上述氨基甲酸酯树脂(A)与上述水性介质(B)的质量比例[(A)/(B)],从可得到适用期长、具有优异的剥离强度及耐光性的水性氨基甲酸酯树脂组合物的方面出发,优选为50/50~80/20的范围,更优选为50/50~70/30的范围。

[0041] 本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物也可以根据需要而含有其他添加剂。

[0042] 作为上述其他添加剂,例如可举出表面活性剂、增稠剂、氨基甲酸酯化催化剂、填充剂、颜料、染料、阻燃剂、流平剂、防粘连剂等。这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。需要说明的是,优选在制造上述氨基甲酸酯树脂(A)时,实质上不包含有机溶剂,但也可以添加有机溶剂作为添加剂。

[0043] 作为上述表面活性剂,例如可举出:聚氧亚乙基壬基苯基醚、聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基苯乙烯基苯基醚、聚氧亚乙基山梨糖醇四油酸酯、聚乙烯-聚丙烯共聚物等非离子性表面活性剂;油酸钠等脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、萘磺酸盐、聚氧亚乙基烷基硫酸盐、链烷磺酸钠盐、烷基二苯基醚磺酸钠盐等阴离子性表面活性剂;烷基胺盐、烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐等阳离子性表面活性剂等。

[0044] 作为上述增稠剂,例如可举出缔合型、酸系增稠剂等。

[0045] 作为上述氨基甲酸酯化催化剂,例如可举出有机锡系、铋系等。

[0046] 作为上述填充剂,例如可举出碳酸钙、二氧化硅等。

[0047] 作为上述颜料,例如可举出碳黑等。

[0048] 作为上述染料,例如可举出偶氮系染料等。

[0049] 作为上述阻燃剂,例如可举出磷系阻燃剂等。

[0050] 作为上述流平剂,例如可举出硅系流平剂等。

[0051] 作为上述防粘连剂,例如可举出丙烯酸系、纤维素酯等。

[0052] 就本发明的合成皮革而言,至少具有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii),例如可

举出以下的合成皮革(1)~(4)的构成等。

[0053] 合成皮革(1):基布(i)、粘接层(ii)、表皮层(iii)

[0054] 合成皮革(2):基布(i)、粘接层(ii)、中间层、表皮层(iii)

[0055] 合成皮革(3):基布(i)、多孔层、粘接层(ii)、表皮层(iii)

[0056] 合成皮革(4):基布(i)、多孔层、粘接层(ii)、中间层、表皮层(iii)

[0057] 作为上述基布(i),例如可举出基于聚酯纤维、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、羊毛、玻璃纤维、碳纤维、它们的混纺纤维等所制成的无纺布、织布、编织物等。

[0058] 作为上述粘接层(ii),使用由本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物形成的粘接层,上述粘接层(ii)的厚度例如可举出30~60 μm 的范围。

[0059] 作为形成上述表皮层(iii)的材料(以下,有时称为“表皮层形成用树脂”),例如可举出公知的水性氨基甲酸酯树脂、溶剂系氨基甲酸酯树脂、无溶剂氨基甲酸酯树脂、水性丙烯酸系树脂、硅酮树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂等。这些材料可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0060] 作为上述多孔层,可使用对于溶剂系氨基甲酸酯树脂组合物通过公知的湿式制膜法而形成的多孔层;通过公知的方法对水系氨基甲酸酯树脂组合物进行多孔化而成的多孔层等。

[0061] 作为形成上述中间层的材料,例如可举出公知的水系氨基甲酸酯树脂、溶剂系氨基甲酸酯树脂、无溶剂氨基甲酸酯树脂、水系丙烯酸类树脂、硅酮树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂等。这些材料可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0062] 就上述合成皮革的制造方法而言,没有特别限制,可利用任意方法来制造。例如可举出:通过在经脱模处理的基材上涂敷表皮层形成用树脂并进行干燥的工序,得到表皮层(iii),接下来在该表皮层(iii)上涂敷本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物,进行干燥,形成粘接层(ii),将其与基布(i)贴合的方法(1);通过在经脱模处理的基材上涂敷表皮层形成用树脂并进行干燥的工序,得到表皮层(iii),接下来在该表皮层(iii)上涂敷本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物,将其与基布(i)贴合后进行干燥,形成粘接层(ii)的方法(2)等。

[0063] 作为涂敷上述表皮层形成用树脂及上述水性氨基甲酸酯树脂组合物的方法,例如可举出使用涂敷器、辊涂机、喷雾涂布机、T-模涂布机、刮刀涂布机、逗号涂布机等的方法等。

[0064] 制造了上述合成皮革后,根据需要,例如也可以在30~100 $^{\circ}\text{C}$ 老化1~10天。

[0065] [实施例]

[0066] 以下,通过实施例和比较例具体地说明本发明。需要说明的是,本发明并不限定于以下列举的实施例。

[0067] (实施例1:水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)的制备)

[0068] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使聚醚多元醇(三菱化学株式会社制“PTMG1000”,数均分子量:1,000,以下简称为“PTMG1000”)1,000质量份、甲氧基聚乙二醇(日油株式会社制“UNIOX M1000”,数均分子量:1000,以下简称为“MPEG”)61质量份以及甲苯二异氰酸酯(以下简称为“TDI”)163质量份在120 $^{\circ}\text{C}$ 反应3小

时,得到氨基甲酸酯树脂(1) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(1)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0069] (实施例2:水性氨基甲酸酯树脂组合物(2)的制备)

[0070] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使“PTMG1000”1,000质量份、聚乙二醇(日油株式会社制“PEG#600”,数均分子量:600,以下简称为“PEG”)61质量份以及174质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂(2) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(2)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(2)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(2)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0071] (实施例3:水性氨基甲酸酯树脂组合物(3)的制备)

[0072] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使“PTMG1000”1,000质量份、“MPEG”67质量份、1,4-丁二醇(以下简称为“1,4BG”)106质量份以及347质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂(3) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(3)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(3)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(3)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0073] (实施例4:水性氨基甲酸酯树脂组合物(4)的制备)

[0074] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使“PTMG1000”1,000质量份、“MPEG”61质量份、异佛尔酮二胺(以下简称为“IPDA”)5质量份以及168质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂(4) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(4)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(4)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(4)中的脲键基团浓度为48 mmol/kg。

[0075] (实施例5:水性氨基甲酸酯树脂组合物(5)的制备)

[0076] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使聚碳酸酯多元醇(宇部兴产株式会社制“ETERNACOL PH-200D”,数均分子量:2,000)1,000质量份、“MPEG”75质量份以及84质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂(5) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(5)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)132质量份、水290质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(5)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(5)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0077] (实施例6:水性氨基甲酸酯树脂组合物(6)的制备)

[0078] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下将1,

4-己二醇与己二酸进行反应而成的聚酯多元醇(数均分子量:1,000)1,000质量份、“MPEG”61质量份以及163质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂(6) ([NCO]/[OH]比为0.90)。接下来,将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂(6)与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(6)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(6)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0079] (比较例1:水性氨基甲酸酯树脂组合物(R1)的制备)

[0080] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下加入羟值为56.1的平均分子量2000的聚丙二醇1000质量份、新戊二醇47.2质量份、三羟甲基丙烷9.3质量份、68.6质量份的MPEG、甲乙酮588质量份并均匀混合后,加入247质量份的TDI,在70°C反应约4小时,得到异氰酸酯末端氨基甲酸酯预聚物的甲乙酮溶液([NCO]/[OH]比为1.30)。接下来,在利用上述方法而得到的氨基甲酸酯预聚物的甲乙酮溶液中加入离子交换水2450质量份进行乳化,进一步加入80%水合肼12.3质量份与二乙醇胺20.6质量份溶解于水296质量份中而成的水溶液,进行扩链,在减压下蒸馏去除甲乙酮,由此最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(R1)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(R1)中的脲键基团浓度为578 mmol/kg。

[0081] (比较例2:水性氨基甲酸酯树脂组合物(R2)的制备)

[0082] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下加入“PTMG1000”1,000质量份、2,2-二羟甲基丙酸(以下简称为“DMPA”)30质量份、甲乙酮856质量份并均匀混合后,加入234质量份的TDI,接下来加入二月桂酸二丁基锡0.1质量份,在70°C反应约4小时([NCO]/[OH]比为1.30)。接下来,加入22质量份的1,3-丁二醇,在70°C反应约1小时,使反应结束,得到氨基甲酸酯预聚物的甲乙酮溶液。接下来,在利用上述方法而得到的氨基甲酸酯预聚物的甲乙酮溶液中加入N,N-二甲基乙醇胺20质量份,对上述氨基甲酸酯聚合物中的羧基进行中和后,加入离子交换水1928质量份后,在减压下蒸馏去除甲乙酮,由此最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为40质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(R2)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(R2)中的脲键基团浓度为0 mmol/kg。

[0083] (比较例3:水性氨基甲酸酯树脂组合物(R3)的制备)

[0084] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下加入“PTMG2000”1,000质量份、18质量份的PEG并均匀混合后,加入二环己基甲烷二异氰酸酯(以下,简称为“HMDI”)272质量份,接下来加入二月桂酸二丁基锡0.1质量份,得到在70°C反应约4小时后的异氰酸酯末端的氨基甲酸酯预聚物([NCO]/[OH]比为1.30)。将已加热至70°C的氨基甲酸酯预聚物与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)147质量份、水875质量份进行混合后,立即加入异佛尔酮二胺(以下,简称为“IPDA”)39质量份与二乙醇胺15质量份溶解于水367质量份中而成的水溶液,进行扩链,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(R3)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(R3)中的脲键基团浓度为447 mmol/kg。

[0085] (比较例4:水性氨基甲酸酯树脂组合物(R4)的制备)

[0086] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使“PTMG1000”1,000质量份、61质量份的MPEG以及163质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨

基甲酸酯树脂([NCO]/[OH]比为0.90)。将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂与离子交换水309质量份进行混合,但无法乳化,无法得到水性氨基甲酸酯树脂组合物。

[0087] (比较例5:水性氨基甲酸酯树脂组合物(R5)的制备)

[0088] 在具备搅拌机、回流冷凝管、温度计及氮气吹入管的四口烧瓶中,在氮气流下使“PTMG1000”1,000质量份、62质量份的MPEG、22质量份的IPDA以及183质量份的TDI在120°C反应3小时,得到氨基甲酸酯树脂([NCO]/[OH]比为0.90)。将已加热至70°C的氨基甲酸酯树脂与烷基萘磺酸钠35质量%水溶液(花王株式会社制“Pelex NBL”)141质量份、水309质量份进行混合后,进一步添加水,最终得到氨基甲酸酯树脂的含有率为50质量%的水性氨基甲酸酯树脂组合物(R5)。该水性氨基甲酸酯树脂组合物(R5)中的脲键基团浓度为204 mmol/kg。

[0089] (实施例7:合成皮革(1)的制造)

[0090] 以干燥后的膜厚成为30 μm的方式,将包含表皮层用水性氨基甲酸酯树脂组合物(DIC株式会社制“Hydran WLS-250”)100质量份、水分散性黑色颜料(DIC株式会社制“Dyrac HS-9530”)10质量份、缩合型增稠剂(DIC株式会社制“Hydran Asister T10”)1质量份的配合液涂布在平坦脱模纸(味之素株式会社制“DN-TP-155T”)上,在70°C干燥2分钟,进一步在120°C干燥2分钟。接下来,将在实施例1中得到的水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)100质量份中添加多异氰酸酯系交联剂(DIC株式会社制Burnock DNW-5500)14质量份并搅拌混合5分钟而成的配合液以固体成分膜厚成为50 μm的方式进行涂布,在90°C干燥3分钟。与T/R起毛布层压后,在130°C、10分钟的条件下进行热处理,将脱模纸剥离而得到合成皮革。

[0091] (实施例8~12:合成皮革(2)~(6)的制造)

[0092] 将实施例7中使用的“水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)”变更为实施例2~6中得到的水性氨基甲酸酯树脂组合物(2)~(6),除了上述以外,与实施例7同样地操作而得到合成皮革(2)~(6)。

[0093] (比较例6~9:合成皮革(R1)~(R4)的制造)

[0094] 将实施例7中使用的“水性氨基甲酸酯树脂组合物(1)”变更为比较例1~3及5中得到的水性氨基甲酸酯树脂组合物(R1)~(R3)及(R5),除了上述以外,与实施例7同样地操作而得到合成皮革(R1)~(R4)。

[0095] [剥离强度的测定方法]

[0096] 在实施例及比较例中得到的合成皮革之上载置2.5cm宽的热熔带(San Chemical株式会社制“BW-2”),在150°C加热3分钟并进行粘接。沿着热熔带的宽度将试样切断。将该试样的一部分剥离,利用卡盘夹住基材与热熔带,利用Autograph(株式会社岛津制作所制“AG-1”)测定剥离强度,按照以下的基准进行评价。

[0097] A:剥离强度为3.5 kgf/25mm以上。

[0098] B:剥离强度为2.5 kgf/25mm以上且小于3.5 kgf/25mm。

[0099] C:剥离强度小于2.5 kgf/25mm。

[0100] [适用期的评价方法]

[0101] 在实施例及比较例中得到的水性氨基甲酸酯树脂组合物100质量份中添加多异氰酸酯系交联剂(DIC株式会社制Burnock DNW-5500)10质量份,在40°C放置4小时后,与实施例1同样地制成合成皮革。在该合成皮革之上载置2.5cm宽的热熔带(San Chemical株式会社制“BW-2”),在150°C加热3分钟并进行粘接。接下来,沿着热熔带的宽度将试样切断。将该

试样的一部分剥离,利用卡盘夹住基材与热熔带,利用Autograph (株式会社岛津制作所制“AG-1”)测定剥离强度,按照以下的基准进行评价。

[0102] A:剥离强度为3.5 kgf/25mm以上。

[0103] B:剥离强度为2.5 kgf/25mm以上且小于3.5 kgf/25mm。

[0104] C:剥离强度小于2.5 kgf/25mm。

[0105] [耐光性的评价方法]

[0106] 对于实施例及比较例中得到的合成皮革,利用SUGA试验机株式会社制的褪色计“U48AU”(63°C、湿度50%)进行100小时光照射。目视观察其后的合成皮革,按照以下的基准进行评价。

[0107] A:外观没有变化。

[0108] B:确认到外观有轻度的黄变。

[0109] C:确认到外观有大幅的黄变。

表 1		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
合成皮革		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
水性氨基甲酸酯树脂组合物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)
[0110] 评价项目	剥离强度	A	A	A	A	A	A	B	A	C	-	A
	适用期	A	A	A	A	A	A	A	C	C	-	B
	耐光性	A	A	A	A	A	A	C	A	A	-	C

[0111] 表1中的比较例4中的“-”表示无法乳化、不能制备。

[0112] 表1中记载的实施例1~6是使用了本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到这些水性氨基甲酸酯树脂组合物具有长的适用期,具有优异的剥离强度及耐光性。

[0113] 另一方面,表1中记载的比较例1是使用了脲键浓度超过100mmol/kg的氨基甲酸酯树脂的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到该水性氨基甲酸酯树脂组合物的耐光性明显不充分。

[0114] 表1中记载的比较例2是使用了未使用非离子性多元醇的氨基甲酸酯树脂作为原料的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到该水性氨基甲酸酯树脂组合物的适用期明显不充分。

[0115] 表1中记载的比较例3是未使用芳香族多异氰酸酯化合物作为氨基甲酸酯树脂的原料的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到该水性氨基甲酸酯树脂组合物的剥离强度及适用期明显不充分。

[0116] 表1中记载的比较例4是未使用乳化剂(C)的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到该水性氨基甲酸酯树脂组合物无法乳化,不能制备。

[0117] 表1中记载的比较例5是使用了脲键浓度超过100mmol/kg的氨基甲酸酯树脂的水性氨基甲酸酯树脂组合物的例子。可确认到该水性氨基甲酸酯树脂组合物的耐光性明显不充分。