(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118251462 A
(43)申请公布日 2024.06.25

(21)申请号 202280074347.3
(22)申请日 2022.11.24
(30)优先权数据
2021-196033 2021.12.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/043265 2022.11.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100728 JA 2023.06.08
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番58号
(72)发明人 铁井智博 上口美和 前田亮 野中谅
(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.
C08L 75/04(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08L 1/02(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
D06N 3/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及合成皮革的制造方法

(57)摘要

本发明提供以下的氨基甲酸酯树脂组合物，其特征在于，含有具有非离子性基团的氨基甲酸酯树脂(A)、水(B)及粉体(C)，上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度为100℃以上，氨基甲酸酯树脂(A)与水(B)的质量比[(A)/(B)]为50/50～80/20的范围，上述粉体(C)的松密度为400g/L以下。另外，本发明提供以下的合成皮革，其特征在于，至少具有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii)，上述粘接层(ii)由上述氨基甲酸酯树脂组合物形成。该氨基甲酸酯树脂组合物可形成具有优异的剥离强度及手感的皮膜。

CN 118251462 A

1.一种氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,含有具有非离子性基团的氨基甲酸酯树脂(A)、水(B)及粉体(C),

所述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度为100℃以上,

所述氨基甲酸酯树脂(A)与所述水(B)的质量比即(A)/(B)为50/50～80/20的范围,

所述粉体(C)的松密度为400g/L以下。

2.根据权利要求1所述的氨基甲酸酯树脂组合物,其中,所述氨基甲酸酯树脂(A)的非离子性基团由具有氧亚乙基结构的化合物形成。

3.根据权利要求1或2所述的氨基甲酸酯树脂组合物,其中,所述粉体(C)为选自二氧化硅粉末、硅酮粉末及纤维素粉末中的一种以上。

4.一种合成皮革,其特征在于,至少具有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii),

所述粘接层(ii)由权利要求1～3中任一项所述的氨基甲酸酯树脂组合物形成。

5.一种合成皮革的制造方法,其特征在于,涂敷权利要求1～3中任一项所述的氨基甲酸酯树脂组合物,在完全固化之前,贴合其他的层。

氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及合成皮革的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基甲酸酯树脂组合物、合成皮革及合成皮革的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,关于使用聚氨酯树脂而成的组合物,例如将溶剂系氨基甲酸酯树脂组合物主要用于人工皮革、合成皮革、涂布剂、手套涂层及手套皮膜、粘接剂等各种用途。在该溶剂系氨基甲酸酯树脂中主要使用二甲基甲酰胺(DMF),但担忧DMF会对生物体、环境造成不良影响,法律上的限制逐年变得严格,因此谋求基于弱溶剂化、水系化、无溶剂化等的制品的环境应对对策(例如,参照专利文献1)。

[0003] 其中,将使氨基甲酸酯树脂分散于水中而得的水系氨基甲酸酯(PUD)用于上述用途等。在仅PUD主剂的1液型粘接剂的情况下,不需要老化,另一方面,难以控制粘接剂渗入量,课题为手感或剥离强度且难以实际使用。

[0004] 另一方面,将PUD主剂与异氰酸酯交联剂组合而得的2液型粘接剂由于配合液的可使用时间(适用期)短,因此难以稳定地加工。另外,将PUD主剂与噁唑啉交联剂组合而得的2液型粘接剂虽然配合液适用期长,但是交联皮膜的强度弱且加工品的剥离强度变低,因此难以实际使用。此外,将PUD主剂与碳二亚胺交联剂组合而得的2液型粘接剂虽然配合液适用期长且交联皮膜也强韧,但交联反应的速度快,因此无法进行粘接加工。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2007-119749号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明要解决的课题为提供以下的氨基甲酸酯树脂组合物,其为含有水的氨基甲酸酯树脂组合物,并且可得到优异的剥离强度及手感。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供以下的氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,含有具有非离子性基团的氨基甲酸酯树脂(A)、水(B)及粉体(C),上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度为100℃以上,氨基甲酸酯树脂(A)与水(B)的质量比[(A)/(B)]为50/50~80/20的范围,上述粉体(C)的松密度为400g/L以下。

[0012] 另外,本发明提供以下的合成皮革,其特征在于,至少具有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii),上述粘接层(ii)由上述氨基甲酸酯树脂组合物形成。

[0013] 另外,本发明提供以下的合成皮革的制造方法,其特征在于,涂敷上述氨基甲酸酯树脂组合物,在完全固化之前,贴合其他的层。

[0014] 发明效果

[0015] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物含有水,并且是环境应对型的。另外,上述氨基甲

酸酯树脂组合物的剥离强度及手感优异。此外,上述氨基甲酸酯树脂组合物不需要交联剂且具有长的适用期,即剥离性也优异。

[0016] 因此,本发明的氨基甲酸酯树脂组合物可适宜用于合成皮革的制造,特别是可适宜用作合成皮革的粘接层。

具体实施方式

[0017] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物含有特定的氨基甲酸酯树脂(A)、水(B)及特定的粉体(C)。

[0018] 上述氨基甲酸酯树脂(A)必须使用流动起始温度为100℃以上的氨基甲酸酯树脂。通过上述氨基甲酸酯树脂(A),从而在干燥时氨基甲酸酯树脂不会热熔融而抑制向基布等的渗入,可得到优异的剥离强度及柔软的手感。作为上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度,从可更进一步提高上述效果的方面出发,优选为100℃～220℃,更优选为120℃～200℃。

[0019] 作为调整上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度的方法,主要可举出通过后述的作为水性氨基甲酸酯树脂(A)的原料的扩链剂(a1)、多元醇(a2)及多异氰酸酯(a3)的种类或使用量来进行调整的方法。作为将上述流动起始温度调整得高的方法,例如可举出:使用聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇作为多元醇(a2);增多扩链剂(a1)的使用量;使用如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二环已基甲烷二异氰酸酯那样的结晶性高的多异氰酸酯作为多异氰酸酯(a3)等。另外,作为将上述流动起始温度调整得低的方法,例如可举出:使用聚酯多元醇作为多元醇(a2);减少扩链剂(a1)的使用量;使用如甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯那样的结晶性低的多异氰酸酯作为多异氰酸酯(a3)等。因此,通过适当选择这些方法,从而能够调整上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度。需要说明的是,上述氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度的测定方法在后述的实施例中进行记载。

[0020] 上述氨基甲酸酯树脂(A)具有非离子性基团,并且可分散于水中。另外,通过上述氨基甲酸酯树脂(A)具有非离子性基团,从而在将本发明的氨基甲酸酯树脂组合物用作粘接剂的情况下,容易使粘接剂增稠,在干燥中稀化倾向也变小。能够抑制干燥中的粘接剂渗入至基布等中,可得到优异的剥离强度及柔软的手感。

[0021] 作为得到上述具有非离子性基团的氨基甲酸酯树脂的方法,例如可举出将具有氧亚乙基结构的化合物用作原料的方法。

[0022] 作为上述具有氧亚乙基结构的化合物,例如可使用聚乙二醇、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。这些化合物可以单独使用也可以并用两种以上。这些之中,从能够更简便地控制亲水性的方面出发,优选使用聚乙二醇和/或聚乙二醇二甲醚。

[0023] 作为上述具有氧亚乙基结构的化合物的数均分子量,从可得到更进一步优异的乳化性及水分散稳定性的方面出发,优选为200～10,000的范围,更优选为300～3,000的范围,更优选为300～2,000的范围,特别优选为300～1,000的范围。需要说明的是,上述具有氧亚乙基结构的化合物的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定而得的值。

[0024] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A),具体而言,例如可使用扩链剂(a1)、多元醇(a2)、多异氰酸酯(a3)以及上述具有氧亚乙基结构的化合物的反应产物。

[0025] 作为上述扩链剂(a1),可使用分子量小于500(优选为50～450的范围)的物质,具体而言,可使用乙二醇、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'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、三羟甲基丙烷等具有羟基的扩链剂;乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亚甲基二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-二环己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺、1,4-环己烷二胺、肼等具有氨基的扩链剂等。这些扩链剂可以单独使用也可以并用两种以上。需要说明的是,上述扩链剂(a1)的分子量表示根据化学式而算出的值。

[0026] 作为上述扩链剂(a1),从即使在30℃以下的比较低的温度下也可容易进行链增长且可抑制反应时的能量消耗的方面、通过导入脲基而可得到更进一步优异的机械强度、造膜性、手感、低温弯曲性、即剥离性和剥离强度的方面、以及更进一步容易进行氨基甲酸酯树脂(A)的高固体成分化的方面出发,优选具有氨基的扩链剂(以下,简记为"胺系扩链剂"),更优选使用分子量为30～250的范围的胺系扩链剂。需要说明的是,在并用两种以上作为上述扩链剂的情况下,上述分子量表示其平均值,只要平均值被包含在上述优选的分子量的范围内即可。

[0027] 作为上述扩链剂(a1)的使用比例,从可得到更进一步优异的机械强度、造膜性、手感、剥离强度、即剥离性、乳化性、低温弯曲性和水分散稳定性的方面、以及更进一步容易进行氨基甲酸酯树脂(A)的高固体成分化的方面出发,在构成氨基甲酸酯树脂(A)的原料的合计质量中进一步优选为0.1～30质量%,特别优选为0.5～10质量%。

[0028] 作为上述多元醇(a2),例如可使用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸类多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇等。这些多元醇可以单独使用也可以并用两种以上。需要说明的是,作为上述多元醇(a2),使用赋予上述非离子性基团的上述具有氧亚乙基结构的化合物以外的物质。

[0029] 作为上述多元醇(a2)的数均分子量,从所得到的皮膜的机械强度的方面出发,优选为500～100,000的范围,更优选为800～10,000的范围。需要说明的是,上述多元醇(a2)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定而得的值。

[0030] 作为上述多元醇(a2)的使用比例,从可得到更进一步优异的机械强度的方面出发,在构成氨基甲酸酯树脂(A)的原料的合计质量中进一步优选为40～90质量%的范围,特别优选为50～80质量%的范围。

[0031] 作为上述多异氰酸酯(a3),例如可使用苯二异氰酸酯、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、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或脂环式多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯可以单独使用也可以并用两种以上。

[0032] 作为上述多异氰酸酯(a3)的使用比例,从可得到更进一步优异的机械强度的方面出发,在构成氨基甲酸酯树脂(A)的原料的合计质量中进一步优选为5～40质量%的范围,特别优选为10～35质量%的范围。

[0033] 作为上述具有氧亚乙基结构的化合物的使用比例,从可得到更进一步优异的乳化性、水分散稳定性、手感、即剥离性、低温弯曲性及造膜性的方面出发,在构成氨基甲酸酯树脂(A)的原料的合计质量中优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为0.25～3质量%的范围。

[0034] 作为上述氨基甲酸酯树脂(A)的平均粒径,从可得到更进一步优异的手感、低温弯曲性及造膜性的方面出发,优选为0.01～1μm的范围,更优选为0.05～0.9μm的范围。需要说明的是,上述氨基甲酸酯树脂(A)的平均粒径的测定方法在后述的实施例中进行记载。

[0035] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物中的上述氨基甲酸酯树脂(A)与水(B)的质量比[(A)/(B)]必须为50/50～80/20的范围。若为上述范围,则在干燥时,在由温度上升所引起的粘接剂液的低粘度化之前,发生伴随干燥的粘接剂液的高粘度化。因此,可抑制粘接剂渗入至基布等中,可得到优异的剥离强度及手感。作为上述质量比,更优选为50/50～70/30。

[0036] 作为上述水(B),可使用离子交换水、蒸馏水等。这些水可以单独使用也可以并用两种以上。

[0037] 接着,对本发明中使用的氨基甲酸酯树脂(A)的制造方法进行说明。

[0038] 就本发明中使用的氨基甲酸酯树脂(A)的制造方法而言,具有以下工序:使上述多元醇(a2)、上述多异氰酸酯(a3)以及上述具有氧亚乙基结构的化合物在无溶剂下进行反应而得到具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(i)(以下,简记为“预聚物工序”),接下来,使氨基甲酸酯预聚物(i)分散在上述水中(以下,简记为“乳化工序”),然后,使上述扩链剂(a1)进行反应而得到氨基甲酸酯树脂(A)的工序(以下,简记为“链增长工序”)。

[0039] 上述预聚物工序优选在无溶剂下进行。在现有技术中,在进行预聚物工序时,通常在甲乙酮、丙酮等有机溶剂中进行,但需要在乳化工序后将上述有机溶剂蒸馏去除的脱溶剂工序,在实际生产现场需要数天的生产天数。另外,也难以利用上述脱溶剂工序将有机溶剂完全地蒸馏去除,多数情况残留有若干的有机溶剂,对于环境应对而言难以完全应对。另一方面,通过在无溶剂下制造预聚物,从而可得到完全不含有机溶剂的氨基甲酸酯树脂,且其生产工序也能够实现省力化。

[0040] 上述预聚物工序可通过使用以下装置等来进行:具备搅拌叶片的反应釜;捏合机、连续式捏合机、锥形辊、单轴挤出机、双轴挤出机、三轴挤出机、万能混合机、塑磨机(日文原文:プラストミル)、旋涡型混练机等混练机;TK均质混合机、Filmix、Ebara Milder、Claire mix、ULTRA-TURRAX、乳化分散机、生物混合器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。

[0041] 作为上述预聚物工序中的、上述多元醇(a2)所具有的羟基及上述具有氧亚乙基结构的化合物所具有的羟基及氨基的合计与上述多异氰酸酯(a3)所具有的异氰酸酯基的摩尔比[异氰酸酯基/(羟基及氨基)],从可得到更进一步优异的低温弯曲性、耐裂纹性、造膜性、手感、剥离强度及机械强度的方面出发,优选为1.1～3的范围,更优选为1.2～2的范围。

[0042] 上述预聚物工序的反应例如可举出在50～120℃下进行1～10小时。

[0043] 上述乳化工序例如可通过使用以下装置等来进行:具备搅拌叶片的反应釜;捏合机、连续式捏合机、锥形辊、单轴挤出机、双轴挤出机、三轴挤出机、万能混合机、塑磨机、旋涡型混练机等混练机;均质混合机、静态混合机、Filmix、Ebara Milder、Claire mix、ULTRA-TURRAX、乳化分散机、生物混合器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。

[0044] 上述乳化工序优选在水未蒸发的温度下进行,例如可举出10～90℃的范围。上述乳化工序可使用与上述预聚物工序相同的设备来进行。

[0045] 上述链增长工序是通过上述氨基甲酸酯预聚物(i)所具有的异氰酸酯基与上述扩链剂(a1)的反应以使氨基甲酸酯预聚物(i)高分子量化、得到氨基甲酸酯树脂(A)的工序。作为进行上述链增长工序时的温度,从生产率的方面出发,优选在50℃以下的温度下进行。

[0046] 作为上述链增长工序中的、上述氨基甲酸酯预聚物(i)所具有的异氰酸酯基与上述扩链剂(a1)所具有的羟基及氨基的合计的摩尔比[(羟基及氨基)/异氰酸酯基],从可得到更进一步优异的低温弯曲性、耐裂纹性、造膜性、剥离强度、即剥离性、手感及机械强度的方面出发,优选为0.8～1.1的范围,更优选为0.9～1的范围。

[0047] 上述链增长工序可使用与上述预聚物工序相同的设备来进行。

[0048] 上述粉体(C)必须使用松密度为400g/L以下的粉体。通过使用上述特定的粉体(C),粘接剂增稠,在干燥中,稀化倾向也变小。因此,可抑制干燥中的粘接剂渗入至基布等中,因而可得到优异的剥离强度及手感。作为上述粉体(C)的松密度,从可更进一步提高上述效果的方面出发,优选为5～400g/L,更优选为10～360g/L。需要说明的是,上述粉体(C)的松密度表示对在容量、重量已知的容器中填充粉体后的重量进行精确秤量测定而得到的值。

[0049] 作为上述粉体(C),例如可使用二氧化硅粉末、硅酮粉末、纤维素粉末、氨基甲酸酯树脂粉末、丙烯酸类树脂粉末、铝二氧化硅粉末、锂蒙脱石粉末、膨润土粉末等。这些之中,从可更进一步提高上述效果的方面出发,优选为选自二氧化硅粉末、硅酮粉末及纤维素粉末中的一种以上。

[0050] 作为上述粉体(C)的使用量,从可更进一步提高上述效果的方面出发,相对于上述氨基甲酸酯树脂(A)100质量份,优选为0.1～15质量份,更优选为0.1～10质量份。

[0051] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物含有上述氨基甲酸酯树脂(A)、水(B)及粉体(C)作为必须成分,根据需要也可以含有其他添加剂。

[0052] 作为上述其他添加剂,例如可使用表面活性剂、乳化剂、中和剂、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两种以上。需要说明的是,在制造上述氨基甲酸酯树脂(A)时,优选实质上不含有机溶剂,但也可以添加有机溶剂作为添加剂。

[0053] 如上所述,本发明的氨基甲酸酯树脂组合物含有水,并且是环境应对型的。另外,上述氨基甲酸酯树脂组合物的剥离强度及手感优异。此外,上述氨基甲酸酯树脂组合物不需要交联剂且具有长的适用期,即剥离性也优异。因此,本发明的氨基甲酸酯树脂组合物可适宜用于合成皮革的制造,特别是可适宜用作合成皮革的粘接层。

[0054] 接着,对将本发明的氨基甲酸酯树脂组合物设为粘接层的材料而得的合成皮革进行说明。

[0055] 上述合成皮革至少具有基布(i)、粘接层(ii)及表皮层(iii),具体而言,例如可举出以下的构成。

[0056] (1)基布(i)、粘接层(ii)、表皮层(iii)

[0057] (2)基布(i)、粘接层(ii)、中间层、表皮层(iii)

[0058] (3)基布(i)、湿式多孔层、粘接层(ii)、表皮层(iii)

[0059] (4)基布(i)、湿式多孔层、粘接层(ii)、中间层、表皮层(iii)

[0060] 作为上述基布(i),例如可使用由聚酯纤维、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、羊毛、玻璃纤维、碳纤维、它们的混纺纤维等所形成的无纺布、织布、编织物等。

[0061] 作为上述湿式多孔层,可使用通过使用了溶剂系氨基甲酸酯树脂组合物的公知的湿式制膜法而形成的层。

[0062] 作为形成上述中间层及表皮层(iii)的材料,例如可使用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、水性丙烯酸类树脂、硅酮树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂等。这些树脂可以单独使用也可以并用两种以上。

[0063] 作为上述粘接层(ii)的厚度,例如可举出30～60μm的范围。

[0064] 作为上述粘接层(ii)的流动起始温度、即本发明的氨基甲酸酯树脂组合物的固化物的流动起始温度,从可得到更进一步优异的耐热性的方面出发,优选为155℃以上,更优选为160～220℃的范围。需要说明的是,上述氨基甲酸酯树脂组合物的固化物的流动起始温度的测定方法在后述的实施例中进行记载。

[0065] 接着,对具有上述(1)的构成的合成皮革的制造方法进行说明。

[0066] 作为上述合成皮革的制造方法,例如可举出以下方法:在经脱模处理的基材上涂敷表皮层形成用树脂,并进行干燥工序,由此得到表皮层(iii),接下来,在该表皮层(iii)上涂敷本发明的氨基甲酸酯树脂组合物,在上述氨基甲酸酯树脂组合物完全固化之前,使其与上述基布(i)贴合。这些方法被称为湿式层压法或半湿式层压法。通过使用上述方法,可得到更进一步优异的剥离强度。

[0067] 作为涂敷上述氨基甲酸酯树脂的方法,例如可举出使用敷贴器、辊涂机、喷涂机、T模涂布机、刮刀涂布机、逗号涂布机等的方法。

[0068] 在制造上述合成皮革后,根据需要,例如也可以在30～100℃下老化1～10天。

[0069] 实施例

[0070] 以下,使用实施例来更详细地说明本发明。

[0071] [实施例1]

[0072] 在辛酸亚锡0.1质量份的存在下,使聚醚多元醇(三菱化学株式会社制“PTMG2000”,数均分子量:2,000,以下简记为“PTMG”)1,000质量份、聚乙二醇(日油株式会社制“PEG600”,数均分子量:600,以下简记为“PEG”)38质量份、以及二环已基甲烷二异氰酸酯(以下,简记为“HMDI”)262质量份在100℃进行反应,直到NCO%达到2.8质量%为止,得到氨基甲酸酯预聚物A1。

[0073] 向已加热至70℃的1,000质量份的上述氨基甲酸酯预聚物A1混合十二烷基苯磺酸钠20质量%水溶液(第一工业制药株式会社制“NEOGEN S-20F”)200质量份、水650质量份,得到乳化液。

[0074] 其后,立即添加氨基含量相当于NCO基的95%的哌嗪(以下,简记为“PP”)的水稀释液而进行链增长,最终得到氨基甲酸酯树脂的不挥发成分的含有率为50质量%的氨基甲酸酯树脂水分散体。

[0075] 将该氨基甲酸酯树脂水分散体100质量份、粉体(Evonik公司制“Acematt OK-

412”,松密度:130g/L的二氧化硅粉末,以下简记为“OK-412”)5质量份、消泡剂(Evonik公司制“TEGO FOAMEX800”)0.1质量份放入至容器中,利用机械混合机以2,000rpm搅拌2分钟,接下来,利用真空脱泡器进行脱泡,得到氨基甲酸酯树脂组合物(1)。

[0076] [实施例2]

[0077] 在实施例1中,将PTMG的种类变更为聚碳酸酯多元醇(宇部兴产株式会社制“ETERNACOLL UH-100”,数均分子量:1,000),并进行变更以使得氨基甲酸酯树脂与水的质量比成为60/40,除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(2)。

[0078] [实施例3]

[0079] 在实施例1中,将PTMG的种类变更为聚酯多元醇(株式会社Daicel制“Placcel 210”,数均分子量:1,000),除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(3)。

[0080] [实施例4]

[0081] 在实施例1中,将OK-412的种类变更为纤维素粉末(日本制纸化工公司制“KC-Flock W-200Y”,松密度:350g/L,以下简记为“W-200Y”),除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(4)。

[0082] [比较例1]

[0083] 在实施例1中,将OK-412的种类变更为硅酮树脂粉末(信越化学公司制“KMP-590”,松密度:580g/L,以下简记为“KMP-590”),除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(R1)。

[0084] [比较例2]

[0085] 在实施例1中,将OK-412的种类变更为氨基甲酸酯树脂粉末(根上工业公司制“Art-pearl JMB-800”,松密度:413g/L,以下简记为“JMB-800”),除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到包含氨基甲酸酯树脂水分散体(1)的水性树脂组合物(R2)。

[0086] [比较例3]

[0087] 在实施例1中,不使用OK-412,除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(R3)。

[0088] [比较例4]

[0089] 在辛酸亚锡0.1质量份的存在下,使聚醚多元醇(三菱化学株式会社制“PTMG1000”,数均分子量:1,000)1,000质量份、异佛尔酮二异氰酸酯444质量份在70℃进行反应,直到NCO%达到2.9质量%为止,然后加入丙酮619质量份而得到氨基甲酸酯树脂的丙酮溶液。在该氨基甲酸酯树脂溶液中混合二氨基乙基磺酸钠的50%水溶液365质量份及离子交换水1639质量份而进行转相乳化,由此得到氨基甲酸酯树脂分散于水中而成的乳化液。

[0090] 接下来,从上述乳化液将丙酮蒸馏去除,由此得到不挥发成分为50质量%的氨基甲酸酯树脂水分散体。需要说明的是,氨基甲酸酯树脂的流动起始温度为180℃。

[0091] 将该氨基甲酸酯树脂水分散体100质量份、5质量份的OK-412、消泡剂(Evonik公司制“TEGO FOAMEX800”)0.1质量份放入至容器中,利用机械混合机以2,000rpm搅拌2分钟,接下来,利用真空脱泡器进行脱泡,得到氨基甲酸酯树脂组合物(R4)。

[0092] [比较例5]

[0093] 在甲乙酮1,225质量份及辛酸亚锡0.1质量份的存在下,使聚醚多元醇(三菱化学株式会社制“PTMG1000”,数均分子量:1,000)1,000质量份、2,2’-二羟甲基丙酸50质量份、异佛尔酮二异氰酸酯175质量份在70℃进行反应,直到溶液粘度达到20,000mPa·s为止,然后加入甲醇3质量份而使反应停止,得到阴离子性氨基甲酸酯树脂的甲乙酮溶液。在该氨基甲酸酯树脂溶液中混合聚氧亚乙基二苯乙烯化苯基醚(亲水亲油平衡(Hydrophile-Lipophile Balance):13)61质量份与三乙基胺38质量份,然后加入离子交换水2,450质量份而进行转相乳化,由此得到氨基甲酸酯树脂分散于水中而成的乳化液。

[0094] 接下来,从上述乳化液将甲乙酮蒸馏去除,由此得到不挥发成分为50质量%的氨基甲酸酯树脂水分散体。需要说明的是,氨基甲酸酯树脂的流动起始温度为40℃以下。

[0095] 将该氨基甲酸酯树脂水分散体100质量份、5质量份的OK-412、碳二亚胺交联剂(日清纺化工株式会社制“Carbodilite V-04”(固体成分40质量%),以下简记为“V-04”)13质量份放入至容器中,利用机械混合机以2,000rpm搅拌2分钟,接下来,利用真空脱泡器进行脱泡,得到氨基甲酸酯树脂组合物(R5)。

[0096] [比较例6]

[0097] 在实施例1中,加入水并进行制备以使得氨基甲酸酯树脂与水的质量比成为40/60,除了上述以外,与实施例1同样地操作,得到氨基甲酸酯树脂组合物(R6)。

[0098] [数均分子量的测定方法]

[0099] 实施例及比较例中所使用的多元醇等的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法并在下述条件下进行测定而得到的值。

[0100] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0101] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接来使用。

[0102] “TSKgel G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0103] “TSKgel G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0104] “TSKgel G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0105] “TSKgel G2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0106] 检测器:RI(差示折射计)

[0107] 柱温:40℃

[0108] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0109] 流速:1.0mL/分钟

[0110] 注入量:100μL(试样浓度为0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0111] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯来制作校准曲线。

[0112] (标准聚苯乙烯)

[0113] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-500”

[0114] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-1000”

[0115] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-2500”

[0116] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯A-5000”

[0117] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-1”

[0118] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-2”

[0119] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-4”

[0120] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-10”

[0121] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-20”

[0122] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-40”

[0123] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-80”

[0124] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-128”

[0125] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-288”

[0126] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-550”

[0127] [氨基甲酸酯树脂(A)的流动起始温度的测定方法]

[0128] 将实施例及比较例中所得到的氨基甲酸酯树脂水分散体涂布于脱模纸(涂布厚度150μm),利用热风干燥机在70℃干燥4分钟,接下来在120℃干燥2分钟,由此得到干燥物。针对该干燥物,使用株式会社岛津制作所制的流动测试仪“CFT-500A”(使用口径为1mm、长度为1mm的模具,负载98N,升温速度3℃/分钟)来测定流动起始温度。

[0129] [表皮层配合液的制作方法]

[0130] 利用机械混合机将醚系PUD“HYDRAN WLS-120AR”(DIC株式会社制)100g与增稠剂“Borch Gel ALA”(Borchers公司制)2.0g、流平剂“TEGO Flow425”(Evonik公司制)、消泡剂“TEGO Twin4000”(Evonik公司制)、黑色颜料“DILAC HS-9550”(DIC株式会社制)以2000rpm搅拌2分钟,接下来,使用真空脱泡机进行脱泡,制成表皮层配合液。

[0131] [合成皮革的制作方法]

[0132] 利用刮刀涂布机将上述表皮层配合液涂敷在脱模纸EK-100D(Lintech公司制)上后(涂敷厚度100μm),利用热风干燥机来形成表皮层膜(干燥条件:在70℃干燥2分钟,然后在120℃干燥2分钟)。进而,利用刮刀涂布机将实施例及比较例中所得到的氨基甲酸酯树脂组合物涂敷在表皮层膜上后(以在进行了干燥的情况下的涂膜厚度成为50μm的方式调整涂敷厚度),将布基材载置于上述氨基甲酸酯树脂组合物层(粘接层),利用层压机在温度25℃、压力5MPa、传送速度0.5m/分钟的条件下进行贴合。进而,利用热风干燥机使粘接层干燥(干燥条件:在120℃干燥2分钟)后,立即从脱模纸剥离而得到加工品合成皮革。

[0133] [剥离强度的测定方法]

[0134] 将2.5cm宽的热熔胶胶带(“BW-2”SAN CHEMICALS,LTD.制)置于上述合成皮革的表皮层膜表面,在150℃加热压接30秒而将热熔胶胶带粘接。沿着热熔胶胶带的宽将试样切断。将该试样的一部分剥离,利用夹具夹持基材与热熔胶胶带,使用岛津Autograph“AG-1”(株式会社岛津制作所制),在满刻度5kg、头部速度20mm/分钟的条件下测定剥离强度。求出所得到的数据的平均值并将其换算为1cm宽。

[0135] [粘接层的形成状态评价方法]

[0136] 将实施例及比较例中所得到的合成皮革切成1mm宽,利用光学显微镜来观察加工品截面,如下地进行评价。

[0137] “T”:粘接层形成在表皮层与基材之间

[0138] “F”:在表皮层与基材之间不存在粘接层

[0139] [手感的评价方法]

[0140] 根据触感来对实施例及比较例中所得到的合成皮革进行评价。

[0141] ◎:富有柔软性、○:稍有柔软性、△:柔软性差、×:硬

[0142] [表1]

[0143]

表1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
氨基甲酸酯树脂组合物	(1)	(2)	(3)	(4)
氨基甲酸酯树脂的亲水性基团	非离子	非离子	非离子	非离子
氨基甲酸酯树脂的流动起始温度(℃)	180	180	150	180
(A)/(B)质量比	50/50	60/40	50/50	50/50
粉体(C)的种类	OK-412	OK-412	OK-412	W-200Y
粉体(C)的松密度 (g/L)	130	130	130	215
剥离强度(kgf/mc)	1.3	1.4	1.3	1.2
粘接层的形成状态的评价	T	T	T	T
手感的评价	◎	◎	◎	○

[0144] [表2]

[0145]

表2	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
氨基甲酸酯树脂组合物	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
氨基甲酸酯树脂的亲水性基团	非离子	非离子	非离子	阴离子	阴离子	阴离子
氨基甲酸酯树脂的流动起始温度(℃)	180	180	180	180	40以下	180
(A)/(B)质量比	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60
粉体(C)的种类	KMP-590	JMB-800	无	OK-412	OK-412	OK-412
粉体(C)的松密度(g/L)	580	413		130	130	130
剥离强度(kgf/mc)	0.8	0.7	0.6	0.8	0.1	0.7
粘接层的形成状态的评价	F	F	F	F	F	F
手感的评价	×	×	×	×	×	×

[0146] 可知作为本发明的氨基甲酸酯树脂组合物的实施例1～4的剥离强度及手感优异。

[0147] 另一方面,比较例1及比较例2是使用松密度为本发明所规定的范围以外的粉体作为粉体(C)的方式,剥离强度及手感不良。

[0148] 比较例3是不使用粉体(C)的方式,剥离强度及手感不良。

[0149] 比较例4是使用具有阴离子性基团的氨基甲酸酯树脂来代替氨基甲酸酯树脂(A)的方式,剥离强度及手感不良。

[0150] 比较例5是使用具有阴离子性基团并且流动起始温度为本发明所规定的范围以外的氨基甲酸酯树脂来代替氨基甲酸酯树脂(A)的方式,剥离强度及手感不良。

[0151] 比较例6是氨基甲酸酯树脂(A)与水(B)的质量比为本发明所规定的范围以外的方式,剥离强度及手感不良。