[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 75/04
D06N 3/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510072667.3

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696198A

[22] 申请日 2005.5.16
[21] 申请号 200510072667.3
[30] 优先权
[32] 2004. 5.14 [33] JP [31] 144621/04
[71] 申请人 第一工业制药株式会社
地址 日本京都府
[72] 发明人 小林克好 键政俊夫 宫村岳志
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 耐热性人造·合成革用水性聚氨酯组合物及其制法和皮革样片材

[57] 摘要

本发明提供一种能够大幅度减少容器污染和残次品产生频率的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物。 通过使分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂与含有异氰酸酯基团的化合物反应，或者通过使分子内具有亚氨基的受阻胺类稳定剂与多异氰酸酯反应得到的含有游离异氰酸酯基团的化合物与含有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物反应，将上述受阻胺类稳定剂导入到聚氨酯树脂的分子骨架中。

ISSN1008-4274

1.一种耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物，其特征在于，通过分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂与含有异氰酸酯基团的化合物反应，向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

2.按照权利要求 1 所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物，其特征在于，上述含有异氰酸酯基团的化合物是多异氰酸酯化合物。

3.按照权利要求 1 所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物，其特征在于，上述含有异氰酸酯基团的化合物是氨基甲酸酯预聚物。

4.一种耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物，其特征在于，通过将分子内具有亚氨基的受阻胺类稳定剂与多异氰酸酯反应得到的含有游离异氰酸酯基团的化合物添加到含有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物中，进行乳化和分子链延长，由此，向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

5.按照权利要求 1~4 中的任何一项所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物，其特征在于，使分子内含有亚氨基的上述受阻胺类稳定剂相对于上述水性聚氨酯树脂组合物的树脂固体成分成为 0.1~5.0 重量%地进行反应。

6.一种耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，其特征在于，通过使分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂和含有异氰酸酯基团的化合物反应后，进行乳化和延长，向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

7.按照权利要求 6 所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，其特征在于，上述含有异氰酸酯基团的化合物是多异氰酸酯化合物。

8.按照权利要求 6 所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，其特征在于，上述含有异氰酸酯基团的化合物是氨基甲酸酯预聚物。

9.一种耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，其特征在于，向含有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物中添加分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂与多异氰酸酯反应得到的含有游离异氰酸酯基团的化合物后，进

行乳化和延长，由此向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

10.按照权利要求 6~9 中任意一项所述的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，特征在于，使上述分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂相对于上述水性聚氨酯树脂组合物的树脂固体成分成为 0.1~5.0 重量%地进行反应。

11.一种皮革样片材，其特征在于，该片材是通过将权利要求 1~5 中的任意一项所述的水性聚氨酯树脂浸渍于纤维基体材料中而得到的。

耐热性人造·合成革用水性聚氨酯组合物及其制法和皮革样片材

技术领域

本发明涉及耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物及其制造方法以及皮革样片材，更具体地，涉及用于处理人造·合成革的场合，在染色时不发生聚氨酯树脂脱落的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物及其制造方法以及皮革样片材。

背景技术

在制造起绒革样人造革中，有时要对白坯织物（untreated white cloth）进行树脂加工，然后，进行染色加工。在染色加工时，由于施以高温高压热水处理，会出现由于树脂加工附着的树脂在染色机内从加工布上脱落的现象。已知脱落的树脂会引起（1）堆积并污染染色机（容器污染（vessel contamination）），同时，（2）对加工布进行再附着而产生残次品等问题。

为解决此类问题，迄今为止，已进行了各种研究，已知的研究有，例如，向加工中使用的树脂内添加混合低分子量的受阻胺类光稳定剂（HALS）时，耐热性会提高，可以在某种程度上抑制树脂的脱落（如专利文献1）。另外，在添加低分子量受阻胺类光稳定剂时未取得满意效果的情况下，可以使用高分子量受阻胺类稳定剂。

但是，可以确认通过添加高分子量受阻胺类光稳定剂虽然取得了某种程度的效果，然而，因为受阻胺类光稳定剂会从树脂中溶出一部分，因此，不能期望获得与其添加量相对应的效果。

另外，为改善耐光性，也对受阻胺类光稳定剂导入分子骨架中的课题进行了研究（专利文献2），但是发现由于导入过程中使用的光稳定剂的种类的不同，效果也有所差别，而且，在导入过程中必须形成酯键，因此限制了可以导入的稳定剂的种类。此外，由于酯键容易水解，从而易使光稳定剂从分子骨架上脱离，因此出现染色加工时不能经受热水处理的问题。另外，即使经受住热水处理，但因为易于水解的情况并没改变，因此，以后的树脂的耐久性物性差。

【专利文献 1】

特许 3166072 号说明书，第[0013]段

【专利文献 2】

特开 2000-265052 号公报

发明内容

发明所要解决的问题

本发明正是为解决上述现有技术中的问题作出的，本发明的目的在于提供一种耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物及其制造方法以及皮革样片材，其特征是，通过将受阻胺类稳定剂导入到聚氨酯树脂中，则能够提高聚氨酯树脂的耐热性，并能防止染色时发生脱落，且大幅度减少容器污染和残次品的产生频率。

解决问题的措施

本发明利用异氰酸酯基团的反应性，通过将受阻胺类稳定剂导入到聚氨酯分子骨架中，以防止染色工序中稳定剂的溶出，发挥受阻胺类稳定剂应有的耐热性，由此防止聚氨酯树脂的脱离。

即，本发明的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的特征是：通过分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂和含有异氰酸酯基团的化合物进行反应，向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述的受阻胺类稳定剂。

这里，作为含有异氰酸酯基团的化合物，可以使用多异氰酸酯化合物以及氨基甲酸酯预聚物。

另外，在本发明的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的其他实施方案中，具有以下特征：通过将分子内具有亚氨基的受阻胺类稳定剂和多异氰酸酯反应得到的含有游离异氰酸酯基团的化合物添加到具有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物中进行乳化和延长分子链，向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

本发明的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法具有以下特征：通过使分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂和含有异氰酸酯基团的化合物反应后，进行乳化和延长，从而向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

这里，作为含有异氰酸酯基团的化合物，可以使用多异氰酸酯化合物以

及氨基甲酸酯预聚物。

另外，本发明的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物制造方法的其它实施方案中，具有以下特征：通过将分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂和多异氰酸酯反应得到的含有游离异氰酸酯基团的化合物添加到含有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物中后，进行乳化和延长，从而向聚氨酯树脂的分子骨架中导入上述受阻胺类稳定剂。

发明的效果

使用本发明的耐热性人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物时，因其可以防止受阻胺类稳定剂的溶出，故提高了聚氨酯树脂的耐热性，且在染色工序的热水处理前后不会发生聚氨酯树脂脱落。因此，通过本发明，抑制了由于脱落树脂引起的容器污染和对加工织物的树脂再附着。

另外，通过本发明的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的制造方法，可以将受阻胺类稳定剂导入到聚氨酯的分子骨架中，从而能够提高聚氨酯树脂的耐热性。

实施发明的最佳方案

作为在本发明中可以使用的分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂，可以举出：（1）聚[{6-（1，1，3，3-四甲基丁基）氨基-1，3，5-三嗪-2，4-二基}{（2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）亚氨基}六亚甲基{2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）亚氨基}]、以及（2）N，N，N，N-四-（4，6-双-（丁基-（N-甲基-2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基）氨基-三嗪-2-基）-4，7-二氮杂癸烷-1，10-二胺。

分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂的添加量，相对于最终得到的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的树脂固体成分，定为 0.1~5.0 重量%。该添加量如果不足 0.1 重量%，就不能提高聚氨酯的耐热性，另外，如果超过 5.0 重量%，则会降低皮膜强度，有成为染色时树脂脱落原因的不理想的情况。

本发明中的分子内含有亚氨基的受阻胺类稳定剂可以通过与多异氰酸酯反应，导入到聚氨酯树脂的分子骨架中。此情况下，在多异氰酸酯和含有活性氢的化合物进行氨基甲酸酯预聚物化反应时，添加受阻胺类稳定剂，再将得到的氨基甲酸酯预聚物进一步乳化和链延长，由此向聚氨酯树脂的分子

骨架中导入受阻胺类稳定剂。另外，使上述的受阻胺类稳定剂与由多异氰酸酯和含有活性氢的化合物反应得到的氨基甲酸酯预聚物反应，接着，对其进行乳化和链延长，由此，可以导入到聚氨酯树脂的分子骨架中。再有，也可以使上述受阻胺类稳定剂预先与多异氰酸酯反应，制成含有游离异氰酸酯基团的化合物，再使用该化合物进行氨基甲酸酯预聚物化反应，进一步通过乳化和链延长，从而导入到聚氨酯树脂的分子骨架中。

作为在本发明中可以使用的含有异氰酸酯基团的化合物可以列举出多异氰酸酯化合物以及氨基甲酸酯预聚物。作为多异氰酸酯化合物，可以使用氨基甲酸酯工业领域中使用的各种该类化合物，例如：萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯撑二异氰酸酯、原冰片烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、缩二脲化六亚甲基二异氰酸酯、异氰脲酸酯化六亚甲基二异氰酸酯等各种芳香族、脂肪族、脂环族类的异氰酸酯类的单独某种或者混合物。

作为氨基甲酸酯预聚物可以举出使用上述多异氰酸酯和含有活性氢的化合物得到的各种物质。

作为与多异氰酸酯反应的含有活性氢的化合物可以列举出：乙二醇、二乙二醇、丁二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等多元醇、它们的氧化烯烃衍生物。另外，作为含有芳香环和脂环的成分，也可以使用双酚A、双酚B、氢化双酚A、二溴代双酚A、环己二醇、环己烷二甲醇、对苯二酚、对苯二酚二羟乙基醚、双（2-羟基乙基）对苯二甲酸酯、双（4-羟基苯基）砜等。

此外，除分子内具有亚氨基的受阻胺类稳定剂以外，作为抗氧化剂，还可以并用受阻酚类、磷类、内酯类、硫类等抗氧化剂·耐热稳定剂。另外，也可以并用苯甲酸酯类稳定剂、不含有亚氨基的受阻胺类稳定剂。

再有，本发明中也可以添加防腐剂、防霉菌剂等。

实施例

下面，举出实施例、比较例，对本发明进行更详细地说明，但本发明并不限定于这些。另外，只要不是特别说明的，以下实施例、比较例中等的“份”和“%”分别表示重量份和重量%。

<合成例 1...氨基甲酸酯预聚物 A 的合成>

向聚四亚甲基二醇（平均分子量 1000、羟值为 112、PTMG1000、旭化成（株）制）180 份、聚氧化乙烯丙烯无规共聚二醇（平均分子量 3400、氧化乙烯链含量为 80 重量%）20 份、1，4-丁二醇 3.8 份，三羟甲基丙烷 3.8 份以及丁酮 143.8 份的混合物中，加入二环己基甲烷二异氰酸酯 79.9 份，在 75℃下反应 90 分钟，得到含有游离异氰酸酯基团 1.03%的氨基甲酸酯聚合物的丁酮溶液（氨基甲酸酯预聚物 A）。

<合成例 2...氨基甲酸酯预聚物 B 的合成>

向聚丙二醇（平均分子量 1100，羟值为 102，POLYHARDENER D-100、第一工业制药（株）制）198 份、聚氧化乙烯丙烯无规共聚二醇（平均分子量 3400、氧化乙烯链含量为 80 重量%）20 份、1，4-丁二醇 3.8 份，三羟甲基丙烷 3.8 份以及丁酮 143.8 份的混合物中，加入 4，4'-二苯甲烷二异氰酸酯 76.2 份，在 75℃下反应 90 分钟，得到含有游离异氰酸酯基团 1.03%的氨基甲酸酯聚合物的丁酮溶液（氨基甲酸酯预聚物 B）。

（实施例 1）

向上述合成的氨基甲酸酯预聚物 A 中加入 N，N，N，N-四-（4，6-双-（丁基-（N-甲基-2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基）氨基-三嗪-2-基）-4，7-二氮杂癸烷-1，10-二胺的 5%丁酮溶液 58 份以及受阻酚类抗氧化剂 1，3，5-三（4-叔丁基-3-羟基-2，6-二甲基苄基）异氰脲酸的 5%丁酮溶液 29 份，搅拌 10 分钟。然后，向该溶液中添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4 份后，加入水 454.7 份乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的 5%水溶液 42.4 份，搅拌 60 分钟后，用蒸发器在 40~50℃下减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为 1.2μm、固体成分约 40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物 1。

（实施例 2）

向上述中合成的氨基甲酸酯预聚物 A 中加入聚[{6-（1，1，3，3-四甲基丁基）氨基-1，3，5-三嗪 2，4-二基}{（2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）亚氨基}六亚甲基{（2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基）亚氨基}]5%的丁酮溶液 58 份异佛尔酮二异氰酸酯 1.07 份，搅拌 5 分钟而调制溶液。将其添加混合到上

面合成的氨基甲酸酯预聚物 A 中，再添加氨基脲类稳定剂六亚甲基双（N，N-二甲基氨基脲）的 5%丁酮溶液 29 份，混合 5 分钟。然后，向该溶液中添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4 份后，加入水 454.7 份进行乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的 5%水溶液 42.4 份，搅拌 60 分钟后，在蒸发器中 40~50℃条件下减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为 1.1μm、固体成分约 40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物 2。

（实施例 3）

向上述合成的氨基甲酸酯预聚物 A 中加入 N，N，N，N-四-（4，6-双-（丁基-（N-甲基-2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基）氨基-三嗪-2-基）-4，7-二氮杂癸烷-1，10-二胺的 5%丁酮溶液 5.8 份，搅拌 5 分钟。接着，向该溶液中添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4 份后，加入水 454.7 份乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的 5%水溶液 42.4 份，搅拌 60 分钟后，在蒸发器中 40~50℃条件下减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为 1.2μm、固体成分约 40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物 3。

（实施例 4）

向上述中合成的氨基甲酸酯预聚物 B 中加入 N，N，N，N-四-（4，6-双-（丁基-（N-甲基-2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基）氨基-三嗪-2-基）-4，7-二氮杂癸烷-1，10-二胺的 5%丁酮溶液 290 份，搅拌 5 分钟。接着，向该溶液中添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4 份后，加入水 454.7 份进行乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的 5%水溶液 42.4 份，搅拌 60 分钟后，在蒸发器中 40~50℃条件下减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为 1.2μm、固体成分约 40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物 4。

（比较例 1...乳化后添加抗氧化剂）

向上述合成的氨基甲酸酯预聚物 A 中，添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4 份后，加入水 454.7 份进行乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的 5%水溶液 42.4 份，搅拌 60 分钟后，加入 N，N，N，N-四-（4，6-双-（丁基-（N-

甲基-2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基）氨基-三嗪-2-基）-4，7-二氮杂癸烷-1，10-二胺的5%丁酮溶液58份，搅拌5分钟。然后，在蒸发器中40~50℃条件下从该溶液中减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为1.2μm、固体成分约40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物5。

（比较例2...不添加抗氧化剂）

向上述合成的氨基甲酸酯预聚物A中，添加混合作为联苯乙烯化酚的环氧乙烷加成物的聚氧化乙烯芳基酚醚型非离子表面活性剂（HLB=15）14.4份后，加入水454.7份乳化分散。接着，向其中加入乙二胺的5%水溶液42.4份，搅拌60分钟后，在40~50℃条件下用蒸发器从该溶液中减压馏去丁酮，得到包含有平均粒径为1.2μm、固体成分约40%的乳白色氨基甲酸酯树脂乳液的人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物6。

（耐热人造·合成革用水性聚氨酯树脂组合物的评价）

向各实施例和比较例中的氨基甲酸酯树脂乳液30%中，加入水70%，配制成水溶液。将其含浸在聚酯超细起绒织物（基布）上，并通过碾压轧干（轧干率为90%owf（按纤维重量计））后，在130℃下进行热处理，得到树脂含浸布。通过高温高压液流染色机（株式会社特克萨姆（テクサム）技研制，ミニジェット MJ-P300S），使用分散染料对其进行染色加工。以醋酸1（g/l），分散染料0.5（%owf）、聚乙二醇的脂肪酸酯和二烷基酚的聚环氧化物加成物的磺酸钠的混合物（COLOURSOL（カルゾール）ACE-91、第一工业制药株式会社制）1（g/l）为染色条件，在130℃下进行30分钟染色处理。染色结束后，用亚硫酸氢盐以及苏打灰各2（g/l）、二烷基酚的聚环氧化物加成物（TRIPOL TK、第一工业制药株式会社制）1（g/l）在80℃×20分钟的条件下进行还原洗净，接着进行干燥，从而得到染色加工布。用该染色加工布，按以下方法评价薄膜耐热性和树脂脱落性，起结果示于表1。

<薄膜的耐热性>

（试样薄膜的制作）

在PET薄膜上涂布聚氨酯树脂组合物并使干燥后膜厚为200μm，25℃下干燥24小时。再将该PET薄膜在130℃下干燥30分钟。

（评价方法）

将上述制作的材料薄膜浸渍于60℃的醋酸水溶液（1g/l）中，用高压染色机“Mini Color”（（株）特克萨姆（テクサム）技研制），使温度上升至

130℃并在该温度下加热 15 分钟。接着将其冷却，进行 5 分钟热水洗涤。然后将此薄膜浸渍于 60℃的 NaOH 和二氧化硫脲的水溶液（各 2g/l），使温度上升到 80℃并在该温度下加热 15 分钟。之后将其冷却，进行 5 分钟热水洗涤，并在室温下干燥。将其在 170℃下加热 10 小时，通过薄膜表面有无粘着感来评价。其结果示于表 1。

<树脂脱落性>

通过基布、浸渍树脂后的布、染色加工布的重量变化来计算树脂脱落率。树脂脱落率（%）通过用以下数学式 1 以及数学式 2 表示的式子求出（A）和（B），计算出的（A）和（B）的差作为树脂脱落率表示为数学式 3。其结果示于表 1。

【数学式 1】

$$(A)=\frac{(\text{树脂加工处理后的基布重量}-\text{树脂加工处理基布染色加工后的基布重量})}{(\text{树脂加工处理后的基布重量})}\times 100(\%)$$

【数学式 2】

$$(B)=\frac{(\text{未进行树脂处理的基布重量}-\text{未进行树脂处理的基布染色后的基布重量})}{(\text{未进行树脂处理的基布重量})}\times 100(\%)$$

【数学式 3】

树脂脱落率（%）=（A）—（B）

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
受阻胺类稳定剂的添加方法	作成丁酮溶液添加混合到预聚物中	在丁酮溶液中与异佛尔酮二异氰酸酯反应后添加混合到预聚物中	作成丁酮溶液添加混合到预聚物中	作成丁酮溶液添加混合到预聚物中	向树脂乳液中添加	不添加
薄膜耐热性（170℃×10	良好（无粘着感）	良好（无粘着感）	良好（无粘着感）	良好（无粘着感）	粘着感强	熔融

小时）						
树脂脱落率（%）	4.0	3.2	7.3	6.3	15.8	20.9

从表 1 可以看出，用各实施例的组合物制成的薄膜具有优异的耐热性，但用各比较例的组合物制成的薄膜粘着感强或者产生熔融，耐热性差。另外，在使用各实施例的组合物时，树脂脱落率低，与此相对，使用各比较例的组合物时，树脂脱落率变高，耐热性差。

工业实用性

使用本发明的水性聚氨酯树脂组合物，可以提高耐热性，因此，能够利用于人造革、合成革、以透湿防水为主的纤维领域等工业领域。