

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-7675

(P2020-7675A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6N 3/14 (2006.01)	DO6N 3/14 102	4F055
CO8G 18/40 (2006.01)	CO8G 18/40 009	4J034
CO8G 18/48 (2006.01)	CO8G 18/48 037	
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	
CO8G 18/76 (2006.01)	CO8G 18/76 057	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-130408 (P2018-130408)	(71) 出願人	305044268
(22) 出願日	平成30年7月10日 (2018. 7. 10)		ショーコー株式会社
			東京都台東区駒形 1 丁目 5 - 6
		(74) 代理人	100147935
			弁理士 石原 進介
		(74) 代理人	100080230
			弁理士 石原 詔二
		(72) 発明者	下山 宏一
			群馬県桐生市東 6 丁目 2 番 2 〇 号
		(72) 発明者	新井 聖
			群馬県桐生市黒保根町下田沢 1 4 1 9
		F ターム (参考)	4F055 AA01 FA16 FA36 GA11 GA25 HA13 HA17
		最終頁に続く	

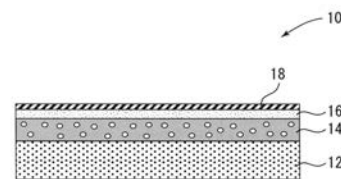
(54) 【発明の名称】 風合い触感が良好で極めて耐摩耗性に優れる合成皮革及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な風合と高耐摩耗性を安定して両立させることができ、天然皮革の風合いや触感に酷似して極めて耐摩耗性に優れる合成皮革及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維質基材上に微多孔体からなる微多孔層を形成させる工程を含む、合成皮革の製造方法であって、前記微多孔体が、(A) ポリオール、(B) イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー、及び(C) 硬化触媒を含有し、かつ前記(A) 成分及び(B) 成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10～1.30とすることにより実質的に無孔体となる配合液に、(A-1) ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成するようにした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維質基材上に微多孔体からなる微多孔層を形成させる工程を含む、合成皮革の製造方法であって、

前記微多孔体が、(A) ポリオール、(B) イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー、及び(C) 硬化触媒を含有し、かつ前記(A) 成分及び(B) 成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10~1.30とすることにより 実質的に無孔体となる配合液に、(A-1) ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成した微多孔体であることを特徴とする合成皮革の製造方法。

【請求項 2】

前記(A) 成分が、重量平均分子量500~9000のポリエーテル系ポリオール、ポリエスエル系ポリオール、及びポリカーボネート系ポリオールからなる群から選択される3種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 3】

前記(A-1) ポリマーポリオール微粒子が、ポリオール中でエチレン性不飽和化合物を10~60%グラフト重合させてマイクロ分散させた微粒子を含有する、水酸基価25~60mg KOH/gであるポリマーポリオール微粒子であり、

該(A-1) ポリマーポリオール微粒子を前記(A) 成分及び前記(B) 成分の総重量100重量部に対して1~50重量部添加することを特徴とする請求項1又は2記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 4】

前記(A) 成分が、エチレンオキサイドの含有量が10~50%、分子量1000~6000、官能基が2~3であるポリエーテル系ポリオール化合物を10~50重量%含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 5】

前記(A) 成分が、短鎖ポリオールとして分子量30~200、官能基が2~3であるグルコールを0.1~15重量%含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 6】

前記(B) 成分が、炭素数2~6で側鎖を有する分子量1000~4000のポリエーテル系ポリオールとジイソシアネートを反応させた付加物からなるプレポリマーであり、イソシアネート基含有率は5~25%であり、NCOの官能基は2~2.1であり、かつ前記配合液中の遊離NCO基が1~4%であり、

前記ジイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比10~100%と2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~54重量%)/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~46重量%)の異性体の重量比90~0%の混合物であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 7】

前記(B) 成分が、炭素数2~6で側鎖を有する分子量1000~4000のポリエーテル系ポリオールとジイソシアネートを反応させた付加物からなるプレポリマーであり、イソシアネート基含有率は5~25%であり、NCOの官能基は2~2.1であり、かつ前記配合液中の遊離NCO基が1~4%であり、

前記ジイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比90~20%と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが重量比10~80%の混合物であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項記載の合成皮革の製造方法。

【請求項 8】

繊維質基材、及び該繊維質基材上に形成された微多孔体からなる微多孔層を含む合成皮革であって、

前記微多孔体が、(A) ポリオール、(B) イソシアネート基を含有するウレタンプレ

10

20

30

40

50

ポリマー、及び（Ｃ）硬化触媒を含有し、かつ前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の配合比率がＮＣＯ基／ＯＨ基の当量比を１．１０～１．３０とすることにより実質的に無孔体となる配合液に、（Ａ－１）ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成した微多孔体であることを特徴とする合成皮革。

【請求項９】

請求項１～７のいずれか１項記載の製造方法により得られることを特徴とする請求項８記載の合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、家具用や車輛座席用等に好適に用いられる素材であり天然皮革の風合いや触感に酷似して耐摩耗性に優れる合成皮革及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、溶剤系ポリウレタン樹脂を繊維質基材に積層した乾式法合成皮革や、ＤＭＦ溶液のポリウレタン樹脂を繊維質基材に含浸、塗布して湿式凝固して作成した基材の上に溶剤系ポリウレタン樹脂を積層した湿式法合成皮革が生産されている。これら従来の乾式法、湿式法の合成皮革の製造はいずれも溶剤を大量に使用する生産方式であり、溶剤処理設備を設置しても回収も不十分なため大気中にかなり放出しているのが実態であり、大気汚染が懸念されるという問題があった。また、乾燥工程が多く、乾燥工程や排水処理に多大な熱エネルギーが消費されるという問題もあった。さらに、湿式法ではＤＭＦ含有排水の処理に多大のコストがかかり、水質汚染の問題も懸念される。更に家具用や車輛座席用などに要求されるソフトな風合と耐摩耗性を両立する品質を得るのはいずれの製法でも極めて困難であった。

【０００３】

近年になり環境対応、省エネ製法として無溶剤の湿気硬化反応するホットメルトポリウレタン樹脂を繊維基材に積層する合成皮革の製造方法が開発されている（例えば、特許文献１参照）。該方法は、耐摩耗性は格段に向上したが、無孔体であるため厚くすると風合がかなり硬くなり、あまり厚くできないという欠点があり、物性と風合を両立するのが困難であった。

【０００４】

上記問題の改善のために発泡させる方法が取り入れられている。湿気硬化反応する末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーであるホットメルトポリウレタン樹脂にポリオール成分を配合してウレタン反応させ、それとともに配合した水分もしくは空気中の水分とも反応させて炭酸ガスを発生させて空孔を形成させ、発泡体を作る方法や、気体を混合攪拌装置に導入してこれら配合液に気体を導入して空孔を形成させ、発泡倍率を上げる方法が提案されている（例えば、特許文献２～４参照）。しかしながら、これらの方法は、いずれの発泡体もかなり低密度の多孔体となりソフト感は満足できるが、いずれも基本的にはウレタン反応による空孔形成であり空孔を均一に調整することは極めて困難であり、大気中の湿度の影響を受けやすく季節により形成される空孔は大きく変化し、特に夏場湿度の高い条件では水分の影響で空孔が大きくなり、風合や感触は良好であるが耐摩耗性及び剥離強度は大幅に低下するという問題があった。

【０００５】

また、ホットメルトポリウレタン樹脂より分子量を下げたウレタンプレポリマーを応用する方法も提案されているが（例えば、特許文献５参照）、基本的にはウレタン反応による空孔形成であり、大気中の湿度の影響はあり安定した品質を得ることは難しく、特に良好な風合と高耐摩耗性を安定して両立させることは極めて困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献1】特開2005-273131

【特許文献2】特開2003-306523

【特許文献3】特開2003-306526

【特許文献4】特開2002-249534

【特許文献5】特開2006-316127

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

良好な風合と高耐摩耗性を安定して両立させることができ、天然皮革の風合いや触感に酷似して極めて耐摩耗性に優れる合成皮革及びその製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、通常ウレタンフォームの風合改良剤として使用されているポリマーポリオール微粒子を、実質的に無孔体となるポリウレタン系配合液に添加すると微細な空孔を形成することを見出し、合成皮革の製造に応用することを発案した。

即ち、本発明の合成皮革の製造方法は、繊維質基材上に微多孔体からなる微多孔層を形成させる工程を含む、合成皮革の製造方法であって、前記微多孔体が、(A)ポリオール、(B)イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー、及び(C)硬化触媒を含有し、かつ前記(A)成分及び(B)成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10~1.30とすることにより実質的に無孔体となる配合液に、(A-1)ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成した微多孔体であることを特徴とする。

20

【0009】

前記(A)成分が、重量平均分子量500~9000のポリエーテル系ポリオール、ポリエスエル系ポリオール、及びポリカーボネート系ポリオールからなる群から選択される3種以上の混合物であることが好適である。

【0010】

前記(A-1)ポリマーポリオール微粒子が、ポリオール中でエチレン性不飽和化合物を10~60%グラフト重合させてマイクロ分散させた微粒子を含有する、水酸基価25~60mg KOH/gであるポリマーポリオール微粒子であり、該(A-1)ポリマーポリオール微粒子を前記(A)成分及び前記(B)成分の総重量100重量部に対して1~50重量部添加することが好ましい。

30

【0011】

前記(A)成分が、エチレンオキサイドの含有量が10~50%、分子量1000~6000、官能基が2~3であるポリエーテル系ポリオール化合物を10~50重量%含有することが好適である。また、前記(A)成分が、短鎖ポリオールとして分子量30~200、官能基が2~3であるグルコールを0.1~15重量%含有することが好適である。

【0012】

前記(B)成分が、炭素数2~6で側鎖を有する分子量1000~4000のポリエーテル系ポリオールとジイソシアネートを反応させた付加物からなるプレポリマーであり、イソシアネート基含有率は5~25%であり、NCOの官能基は2~2.1であり、かつ前記配合液中の遊離NCO基が1~4%であり、前記ジイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比10~100%と2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~54重量%) / 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~46重量%)の異性体の重量比90~0%の混合物であることが好適である。

40

【0013】

また、前記(B)成分が、炭素数2~6で側鎖を有する分子量1000~4000のポリエーテル系ポリオールとジイソシアネートを反応させた付加物からなるプレポリマーであり、イソシアネート基含有率は5~25%であり、NCOの官能基は2~2.1であり

50

、かつ前記配合液中の遊離NCO基が1～4%であり、前記ジイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比90～20%と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが重量比10～80%の混合物であることが好適である。

【0014】

本発明の合成皮革は、繊維質基材、及び該繊維質基材上に形成された微多孔体からなる微多孔層を含む合成皮革であって、前記微多孔体が、(A)ポリオール、(B)イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー、及び(C)硬化触媒を含有し、かつ前記(A)成分及び(B)成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10～1.30とすることにより実質的に無孔体となる配合液に、(A-1)ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成した微多孔体であることを特徴とする。

10

【0015】

本発明の合成皮革は、前記合成皮革の製造方法により好適に得られる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、良好な風合と高耐摩耗性を安定して両立させることができ、天然皮革の風合いや触感に酷似して極めて耐摩耗性に優れる合成皮革及びその製造方法を提供することができる。

【0017】

本発明は、通常のポリオール成分とイソシアネート末端プレポリマー成分を混合して反応させ炭酸ガスを発生させて得られるウレタン発泡体とは異なり、ポリオール成分とポリイソシアネート成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10～1.30とすることにより実質的に無孔体となる配合液に、ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔を形成した微多孔体からなる微多孔層を形成させた合成皮革であり、均一な微多孔体が安定して得られ、かつ通常のウレタン発泡体より緻密な微多孔体であるので繊維質基材に積層して合成皮革にした場合、風合、触感が良好で極めて耐摩耗性に優れる合成皮革が得られる。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の合成皮革の一つの態様を示す概略説明図である。

【図2】実施例1の結果を示す写真である。

【図3】実施例2の結果を示す写真である。

【図4】実施例3の結果を示す写真である。

【図5】比較例1の結果を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明するが、図示例は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0020】

図1は、本発明の合成皮革の一つの態様を示す概略説明図である。図1において、符号10は本発明の合成皮革であり、繊維質基材12、及び該繊維質基材12上に形成された微多孔体からなる微多孔層14を含む。該微多孔体は、(A)ポリオール、(B)イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー、及び(C)硬化触媒を含有し、かつ前記(A)成分及び(B)成分の配合比率がNCO基/OH基の当量比を1.10～1.30とすることにより、殆ど発泡せず、実質的に無孔体となる配合液に、(A-1)ポリマーポリオール微粒子を含有させて空孔(セル)を形成した微多孔体である。

40

【0021】

前記微多孔層14は、表皮層16と繊維質基材12との接着層として機能するものであり、離型紙上に形成した表皮層16上に微多孔層用の配合液を塗布し、半乾燥のセミドライ状態で繊維質基材12と貼り合わせて完全に乾燥させてウレタン反応を完結させた後、

50

離型紙から剥離し、必要に応じて、表皮層 16 の表面を表面処理剤で処理し、表面処理層 18 を形成させ、合成皮革 10 を製造する。

【0022】

前記微多孔層 14 は、前述した微多孔層用の配合液を塗布後、必要に応じて加熱し、ウレタン化反応させることにより形成される。加熱温度は特に制限はないが、60～140℃が好ましく、80～130℃がより好ましい。

前記微多孔層用の配合液の塗布量は特に制限はないが、100～500g/m²が好ましく、150～400g/m²がより好ましい。

【0023】

本発明において、微多孔層 14 は水等の発泡剤による発泡が実質的に存在せず、(A-1) ポリマーポリオール微粒子により空孔(セル)を形成するものである。よって、微多孔層用の配合液は水等の発泡剤を実質的に含まないことが好適である。微多孔層 14 中の空孔(セル)のサイズとしては、10～150μmが好ましく、20～100μmがより好ましい。

【0024】

微多孔層用の配合液は、(A)成分と(B)成分の配合比率を、NCO基/OH基の当量比を1.10～1.30とすることにより発泡を極めて抑えた配合液であり、当量比は1.15～1.25がより好ましい。NCO基/OH基の当量比が1.10未満では、重合反応が泡化反応より速くなり粘着性が残りやすく、繊維基材との貼り合わせのタイミングが難しくなり、剥離強度や摩耗強度も不十分となり、製品が収縮する問題も発生する。NCO基/OH基の当量比が1.30を超えると、重合反応と同時に泡化反応が進むため発泡倍率が上がり、厚くなるため剥離強度や摩耗強度が大きく低下する。

【0025】

前記微多孔層 14 の厚さは特に制限はないが、100～500μmが好ましく、200～400μmがより好ましい。

【0026】

前記微多孔層用の配合液に用いられる(A)成分のポリオールとしては、公知のポリオールを広く使用可能であり、特に制限はないが、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオールの単独、混合、共重合体のジオール、トリオール、短鎖ポリオール、並びにこれらの混合物が好適に用いられる。

【0027】

前記ポリエーテル系ポリオールとしては、重量平均分子量500～9000程度のポリエーテルポリオールを使用することが好適であり、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラメチレンエーテルグリコール/2-メチルテトラメチレンエーテルグリコール共重合体(テトラヒドロキシフラン/2-メチルテトラヒドロキシフラン共重合体、共重合モノマー比80/20～85/15)が好適なものとして挙げられる。これらのうち上記のポリテトラメチレンエーテルグリコール、テトラメチレンエーテルグリコール/2-メチルテトラメチレンエーテルグリコール共重合体(テトラヒドロキシフラン/2-メチルテトラヒドロキシフラン共重合体で重量平均分子量500～9000)が特に好適である。

【0028】

ポリエーテル系ポリオール化合物の中でエチレンオキサイドの含有率が10～50%程度で分子量1000～6000、官能基が2～3であるポリエーテルを用いて架橋密度を上げることが好適である。

【0029】

前記ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、2,4-ジエチル-1,6-ヘキサンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレン

グリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物などの少なくとも1種類のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸の少なくとも1種との縮合反応物が挙げられ、特に3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び/又は2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサジオールとアジピン酸又はイソフタル酸を使用したポリエステルポリオール化合物等が好ましいものとして例示することができる。ポリエステル系ポリオールの重量平均分子量は500~4000程度のものが好適である。

【0030】

前記ポリカーボネート系ポリオールとしては、上記ポリエステル系ポリオール化合物に使用されるグリコールの少なくとも1種を炭酸エステル化したもので好ましくは重量平均分子量が500~3000程度の物が好適に使用される。

ポリカーボネートジオールは、3-メチルペンタンジオールを共重合させることにより結晶構造が崩れて液状化させることができるが、炭酸エステル基を含有させるために分子量が大きくなると粘度が著しく高くなり好ましくないので分子量としては500~3000程度が好ましく、さらに好ましくは500~2000である。

【0031】

前記(A)成分に用いられる短鎖ポリオールには、例えば、ひまし油、水添加ひまし油、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの多官能ポリオールを併用することができる。

これら多官能ポリオールを併用する場合、多官能ポリオールはジオール成分1モルに対して0.03~0.5モルの範囲で使用できる。この場合、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ジメチロールヘプタン、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールなど側鎖にアルキル基を有する短鎖ジオールが好適に使用する。

短鎖ポリオールとして、分子量が30~200、官能基が2~3であるグリコールを(A)成分の中に0.1~15重量%程度含有させて硬さの調整をすることが好適である。

【0032】

前記(A)成分に加えられる(A-1)ポリマーポリオール微粒子は、通常、ポリマーポリオール、又はポリマー分散ポリオールとも称されるものであり、ポリオール中でエチレン性不飽和化合物、例えば、アクリロニトリルやスチレンなどのビニルモノマーをグラフト重合させて生成したポリマーをポリオール中にミクロ分散させてポリマー微粒子を形成させたものである。前記(A-1)ポリマーポリオール微粒子としては、公知のポリマーポリオール微粒子を広く使用可能であるが、水酸基価25~60mg KOH/gのポリマーポリオール微粒子が好適である。

【0033】

前記(A-1)ポリマーポリオール微粒子の配合割合は特に制限はないが、前記(A)成分及び前記(B)成分の総重量100重量部に対して1~50重量部添加することが好ましい。

【0034】

前記微多孔層用の配合液に用いられる(B)成分のイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーとしては、特に制限はなく、ポリオールとイソシアネート基含有化合物とを反応させて得られる、公知のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを広く使用可能である。前記(B)成分中のイソシアネート基含有率は5~25%が好ましく、NCOの官能基は2~2.1が好ましく、遊離NCO基は1~4%が好ましい。

【0035】

前記ウレタンプレポリマーの生成に使用されるポリオールとしては、ポリエーテル系ポリオールが望ましく、例えば、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ポリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール

10

20

30

40

50

、2-メチルプロパンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサジオール等が好ましく、プロピレングリコール、ジメチロールヘプタン、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサジオール等が特に好ましい。また、炭素数2~6で側鎖を有する分子量1000~4000のポリエーテル系ポリオールが好適に用いられる。

【0036】

前記ウレタンプレポリマーの生成に使用されるイソシアネート基含有化合物としては、ポリイソシアネートが好ましく、ジイソシアネートがより好ましい。該ジイソシアネートとしては、例えば、脂肪族または脂環族ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等のウレタン樹脂の合成に使用される公知のジイソシアネートをいずれも使用することができる。

10

脂肪族または脂環族ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。また、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどが例示される。また天然物に由来するジイソシアネート化合物のリジンジイソシアネートも使用することができる。

【0037】

これらイソシアネートの中でも2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~54%) / 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~46%)の異性体、ポリメリックMDI、即ち、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-トルエンジイソシアネート、2, 6'-トルエンジイソシアネートなどが好ましい。特に、1) ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比10~100%と2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~54重量%) / 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(50~46重量%)の異性体の重量比90~0%の混合物、もしくは2) ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが重量比90~20%と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが重量比10~80%の混合物がより好適である。

20

【0038】

前記微多孔層用の配合液に用いられる(C)成分の硬化触媒としては、通常のウレタン化触媒が広く使用可能であり、例えば、アミン系触媒、アミジン系触媒、有機金属系触媒が単独或いは混合して使用可能である。

30

【0039】

前記アミン系触媒としては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノルボネンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタンジアミン、メチレンビスジシクロロアニリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、ジ(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルなどのアミン化合物が挙げられる。

40

前記アミジン系触媒としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)、DBU-p-トルエンスルホン酸塩、DBU-ギ酸塩、DBU-オクチル酸塩などのアミジン化合物が挙げられる。

前記有機金属系触媒としては、例えば、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチジラウレートなどの有機金属化合物が使用できる。

【0040】

前記(C)成分の配合割合は特に制限はないが、(A)成分及び(B)成分の総重量100重量部に対して0.01~3.00重量部が好ましく、0.10~0.50重量部が

50

より好ましい。

【0041】

前記微多孔層用の配合液には、前記（A）～（C）成分に加えて、必要に応じて、他の添加物を配合しても良い。他の添加物としては、界面活性剤などの整泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候性向上剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、ブロッキング防止剤、カップリング剤、撥水剤、撥油剤、加水分解防止剤、染料、顔料、充填剤等が挙げられる。

【0042】

前記繊維質基材12としては、特に制限はなく合成皮革に用いられる公知の繊維質基材を広く使用可能である。繊維質基材としては、例えば、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、10
、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維等の合繊繊維や、綿、麻、絹、羊毛、それらの混紡繊維等による不織布、織布、編物などが好適に用いられる。

【0043】

前記表皮層16としては、公知の材料により公知の方法で形成することができ、例えば、通常の合成皮革の製造に使用される離型紙に溶剤系ポリウレタン樹脂あるいは水系ポリウレタン樹脂を着色して作成した配合液を塗布、乾燥して形成される。

【0044】

前記表面処理層18としては、公知の表面処理剤により公知の表面処理方法で形成することができるが、例えば、表皮層16の表面に、溶剤系ポリウレタン樹脂あるいは水系ポリウレタン樹脂からなる表面処理剤を塗布することが好適である。20

【実施例】

【0045】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0046】

（実施例1）

表皮層としては、レザミンNES9950-3NT（大日精化工業（株）製）100重量部（以下、重量部を部と称する）、顔料セイカセブンBSカラー（大日精化工業（株）製）20部、酢酸プロピル15部、DMF5部を含有する配合液を、離型紙DE-90（30
大日本印刷（株）製）に150g/m²の塗布量で塗布して、110℃のオーブンで約1分間乾燥して作成した。

【0047】

微多孔層の（A）成分として、（A-1）成分であるSHANDONG BLUESTAR DONGDA社製のポリマーポリオールPOP-36/28（アクリロニトリルやスチレンなどのビニルモノマーを24%グラフト重合させてミクロ化した水酸基価が27mg KOH/g、分子量6000、粘度が25℃で3000cps、酸価が0.1mg KOH/g以下、水分率が0.1%以下でpHが7である官能基3であるポリマーポリオール微粒子）を19部と、KDKO CHEMICAL社製のポリオールDP-4000E（エチレンオキサイドが15～20%で水酸基価が30mg KOH/g、分子量4000、粘度が25℃で800cps、酸価が0.05mg KOH/g以下で水分率が0.05%以下のpH6になるポリオール）を77部、1,4ブタンジオール（融点20.2℃、沸点228℃、分子量90、OH当量45）を3.8部、東レダウコーニング（株）製のSH-193（粘度340cps/25℃、比重が25℃で1.07、屈折率が25℃で1.448）を0.13部配合し、40℃で3時間均一に攪拌してOH平均分子量1656、モル比が0.132で粘度が25℃、1500cpsである（A）成分を得た。

【0048】

微多孔層の（B）成分として、水酸基価が52mg KOH/gで分子量2000なるポリテトラメチレングリコール（PTMG-2000）を3.71部と、水酸基価が52mg KOH/gで分子量2000なる粘度が25℃で300cps、酸価が0.05mg K 40
50

OH/g 以下、水分が 0.05% 以下、pH が 6 のポリプロピレングリコール (PPG-2000) 11.21 部を配合し、120℃ に減圧加熱して水分を 0.05% となるまで脱水した。窒素ガスを吹き込み、40℃ で酸化防止剤 (イルガノックス 1010、BASF 社製) を 0.012 部配合した。イソシアネートは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (三井化学社製、純度 99.9%、凝固点 38.5℃、加水分解性塩素 0.002% 以下、シクロヘキサン不溶 0.2% 以下、分子量 250、当量 125) 11.21 部を先に入れて 70~80℃ で 2 時間反応した後、HUNTSMAN 社製の SUPRASEC@2020 (NCO% が 29.5%、分子量 299、官能基が 2.1) を 13.6 部配合し、NCO% が 18% になるまで 70~80℃ で 2 時間以上反応させて目的の NCO% になると反応を停止させて窒素ガスを吹き込み粘度が 1300 cps / 25℃ の (B) 成分を作った。

10

【0049】

微多孔層の (C) 成分として、U-CAT SA102 (サンアプロ (株) 社製の DBU-オクチル酸塩、比重が 25℃ で 1.02、引火点 145℃、沸点 292℃) 88 部、トリエチルジアミン 12 部を配合し、攪拌して混合して (C) 成分を作った。

【0050】

前記作製した (A) ~ (C) 成分を用い、NCO 基 / OH 基の当量比が 1.25、遊離 NCO が 2.01% になるように配合した。連続ミキサーに、(A) 成分を 100 部、(B) 成分を 39.73 部注入して 1500 rpm で 1 分間混合攪拌した後、(C) 成分を 0.16 部注入し 1500 rpm で 6 秒間攪拌して微多孔層用の配合液を作製した。

【0051】

この微多孔層用の配合液を離型紙に塗布した表皮層の上に 400 g/m² の塗布量で塗布して、100℃ のオーブンで 30~40 秒乾燥してセミドライ状態で繊維基材のポリエステル繊維製ニットを貼り合わせて 80~90℃ で 15 分間乾燥してほぼウレタン反応を完結させて離型紙から剥離して合成皮革を製造した。

20

【0052】

仕上がった合成皮革の表面に艶、触感、耐摩耗性などを向上させるため表面処理した。表面処理剤 レザロイド LU-4347DSP (大日精化工業 (株) 製) 100 部、イソプロピルアルコール (IPA) 25 部、トルエン 25 部の配合液を 120 メッシュのグラビアロールを使用して 2 回塗布して表面処理を行った。

【0053】

前記得られた合成皮革の物性試験を行った。物性試験の試験方法は下記の通りである。結果を表 1 に示す。また、前記得られた合成皮革の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。

30

【0054】

<剥離強度試験>

幅 30 mm、長さ 120 mm の試験片をタテ及びヨコ方向から各 6 枚ずつとり、樹脂表面の両端 15 mm にマスキングテープを貼り、接着剤を塗布して同方向の 2 枚を貼り合わせて試料を作製した。該試料の両端を一部剥離させて弱い方の端を引張試験機に取り付け、200 mm/分の速度で剥離して最大荷重 (N/3 cm) を求め、3 枚の平均値を算出した。

【0055】

<テーパー摩耗試験>

JIS K7204 に規定される試験機に直径 120 mm の円形試料の樹脂面を上面にして取り付け、摩耗輪 CS-10 を当て、加重 4.9 N で試験した。

40

【0056】

<平面摩耗試験>

JASO M403 に規定される平面摩耗試験機に、直径 4.5 mm のワイヤーを置いてその上に厚さ 10 mm、密度 0.02 g/cm³ のポリウレタンフォームを当て、幅 70 mm、長さ 300 mm の試験片を樹脂面を上面して取り付けた後、摩擦子に 6 号帆布を取り付けて加重 14.7 N で試験した。

【0057】

50

(実施例 2)

下記方法により得た微多孔層用の配合液を用い、且つ繊維基材としてナイロン極細繊維不織布を用いた点以外は、実施例 1 と同様の方法により合成皮革を製造した。物性試験の結果を表 1 に示す。また、前記得られた合成皮革の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

【0058】

微多孔層の (A) 成分及び (C) 成分を実施例 1 と同様の方法により得た。

微多孔層の (B) 成分として、水酸基価が 52 mg KOH/g で分子量 2000 なるポリテトラメチレングリコール (PTMG-2000) を 3.63 部と、水酸基価が 52 mg KOH/g で分子量 2000 なる粘度が 25℃で 300 cps、酸価が 0.05 mg KOH/g 以下、水分が 0.05% 以下、pH が 6 のポリプロピレングリコール (PPG-2000) 10.97 部を配合し、120℃に減圧加熱して水分を 0.05% となるまで脱水した。窒素ガスを吹き込み、40℃で酸化防止剤イルガノックス 1010 (BASF 社製) を 0.012 部配合した。イソシアネートは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 10.97 部を先に入れて 70~80℃で 2 時間反応した後、HUNTSMAN 社製の SU
10
PRASEC@2020 を 13.31 部入れて NCO% が 18% になるまで 70~80℃で 2 時間以上反応させて目的の NCO% になると反応を停止させて窒素ガスを吹き込み粘度が 1300 cps/25℃の (B) 成分を作った。

【0059】

前記作製した (A) ~ (C) 成分を用い、NCO 基/OH 基の当量比が 1.20、遊離 NCO が 1.77% になるように配合した。(A) 成分を 100 部、(B) 成分を 38.88 部先に入れて 1500 rpm で 1 分間混合攪拌した後、(C) 成分を 0.16 部入れて 1500 rpm で 6 秒間攪拌して微多孔層用の配合液を作製した。
20

【0060】

(実施例 3)

下記方法により得た微多孔層用の配合液を用いた点以外は、実施例 1 と同様の方法により合成皮革を製造した。物性試験の結果を表 1 に示す。また、前記得られた合成皮革の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。

【0061】

微多孔層の (A) 成分及び (C) 成分を実施例 1 と同様の方法により得た。

微多孔層の (B) 成分として、水酸基価が 52 mg KOH/g で分子量 2000 なるポリテトラメチレングリコール (PTMG-2000) を 3.46 部と、水酸基価が 52 mg KOH/g で分子量 2000 なる粘度が 25℃で 300 cps、酸価が 0.05 mg KOH/g 以下、水分が 0.05% 以下、pH が 6 のポリプロピレングリコール (PPG-2000) 10.46 部を配合し、120℃に減圧加熱して水分を 0.05% となるまで脱水した。窒素ガスを吹き込み、40℃で酸化防止剤イルガノックス 1010 (BASF 社製) を 0.012 部配合した。イソシアネートは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 10.46 部を先に入れて 70~80℃で 2 時間反応した後、HUNTSMAN 社製の SU
30
PRASEC@2020 を 12.70 部入れて NCO% が 18% になるまで 70~80℃で 2 時間以上反応させて目的の NCO% になると反応を停止させて窒素ガスを吹き込み粘度が 1300 cps/25℃の (B) 成分を作った。
40

【0062】

前記作製した (A) ~ (C) 成分を用い、NCO 基/OH 基の当量比が 1.15、遊離 NCO が 1.53% になるように配合した。(A) 成分を 100 部、(B) 成分を 37.08 部先に入れて 1500 rpm で 1 分間混合攪拌した後、(C) 成分を 0.16 部入れて 1500 rpm で 6 秒間攪拌して微多孔層用の配合液を作製した。

【0063】

(比較例 1)

微多孔層用の配合液を下記方法により得た配合液に変更した点以外は、実施例 1 と同様の方法により合成皮革を製造した。物性試験の結果を表 1 に示す。また、前記得られた合成皮革の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。
50

【0064】

ポリオール成分として、ポリプロピレントリオールEP-240（水酸基価が24mg KOH/g、分子量7000、酸価が0.05mg KOH/g以下、水分率が0.05%以下でpH6なるポリプロピレントリオール）を10.36部、日本ユニカー社製シリコンL-540を0.96部、旭電化社製の非イオン界面活性剤PLURON L1C62を0.96部、日東化成社製のDBTLを0.19部、花王社製のカオライザーNo.1（N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン）0.048部を配合し、温度を40℃にしてから1時間均一に攪拌して粘度1600cps/25℃のポリオール成分を得た。

【0065】

ウレタンプレポリマー成分として、水酸基価が108mg OH/gで分子量1000なる粘度が25℃で150cps、酸価が0.05mg KOH/g以下、水分が0.05%以下、pHが6のポリプロピレングリコール（PPG-1000）17.39部と、水酸基価が52mg・KOH/gで分子量2000なる粘度が25℃で300cps、酸価が0.05mg KOH/g以下、水分が0.05%以下、pHが6のポリプロピレングリコール（PPG-2000）を34.78部と分子量90、当量45の1,3-ブタンジオール3.33部を配合し、120℃に減圧加熱して水分を0.05%になるまでに脱水し、窒素ガスを吹き込んでから酸化防止剤イルガノックス1010（BASF社製）を0.03部配合した。イソシアネートは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート29.9部を入れてNCO%が4%になるまで70～80℃で3時間以上反応させて目的のNCO%になるとトルエンを14.36部入れて反応を停止させて窒素ガスを吹き込み、8000cps/25℃のウレタンプレポリマー成分を得た。

【0066】

NCO基/OH基の当量比が1.61、遊離NCOが3.44%になる様に前記得られたポリオール成分を12.52部、前記得られたウレタンプレポリマー成分を100部配合し、1500rpmで1分間混合攪拌して配合液を作製した。

【0067】

【表1】

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
厚み(mm)		0.95	1.35	1.20	0.90
重量(g/m ²)		547	749.	639	420
引張強度(N/3cm)	タテ	297	431	379	341
	ヨコ	321	344	279	163
伸び(%)	タテ	60	91	74	51
	ヨコ	73	153	223	235
引裂強度(N)	タテ	33.5	129.5	35.4	59.2
	ヨコ	26.0	104.5	26.3	34.7
剥離強度(N/3cm)	タテ	92.6	86.3	95.1	44.6
	ヨコ	86.9	77.4	86.4	22.8
テーパー摩耗試験 CS-10, 4.9N		4000 回 4 級	4000 回 4 級	4000 回 4 級	4000 回 3 級
平面摩耗試験 6号帆布 14.7N		800 回 表皮損傷	1000 回 表皮損傷	800 回 表皮損傷	400 回 表皮損傷

テーパー摩耗試験評価

4 級：艶変化わずか、表皮損傷わずか、3 級：艶変化大きい、表皮損傷明らか。

【0068】

表1に示した如く、特に微多孔層の構造が大きく影響する物性である剥離強度、テーパー

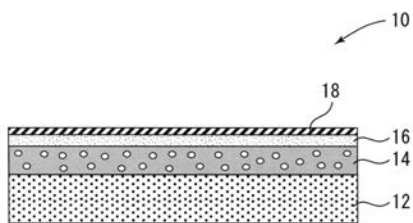
一摩耗、平面摩耗において実施例 1～3 のいずれもが比較例 1 を大幅に上回る優れた物性であることが確認できた。また、その微多孔層の構造は図 2～5 で示す電子顕微鏡写真でも大差があり、実施例 1～3 では、比較例 1 に比べて極めて発泡が抑えられており且つ微小な空孔（セル）の形成が確認できた。

【符号の説明】

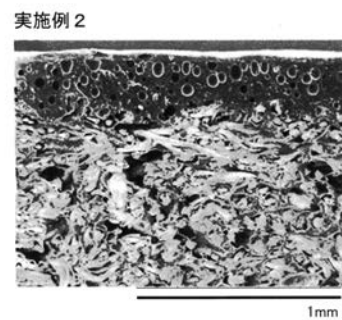
【0069】

10：合成皮革、12：繊維基材、14：微多孔層、16：表皮層、18：表面処理層

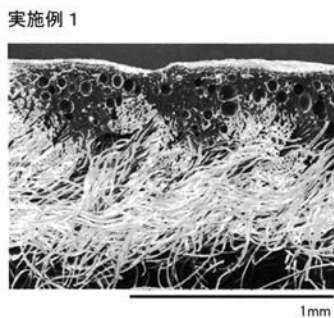
【図 1】



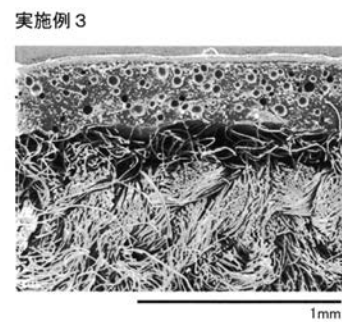
【図 3】



【図 2】

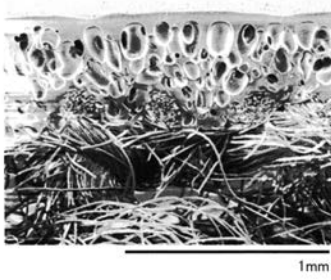


【図 4】



【図 5】

比較例 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/62 (2006.01)		C 0 8 G 18/62		
C 0 8 G 18/66 (2006.01)		C 0 8 G 18/66	0 0 7	
C 0 8 G 18/63 (2006.01)		C 0 8 G 18/63		
C 0 8 G 18/44 (2006.01)		C 0 8 G 18/44		

F ターム (参考) 4J034 BA07 BA08 CA03 CA04 CA05 CA14 CA15 CA16 CB03 CB04
 CB05 CB07 CC03 CC08 CC09 CC12 CC22 CC23 CC26 CC45
 CC52 CC61 CC62 CC67 CD04 CD06 DA01 DB04 DB05 DB07
 DF01 DF02 DF16 DF20 DF21 DF22 DG03 DG08 DG09 DQ02
 DQ15 DQ16 DQ18 EA12 HA07 HA08 HA09 HC12 HC22 HC46
 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 JA42 KA01 KE02 QB14
 QC08 RA03 RA19 SA02 SB01 SB04 SC01 SC04 SD03 SE01