



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939483 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200980104341. 0

(22) 申请日 2009. 02. 04

(30) 优先权数据

2008-028971 2008. 02. 08 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/051912 2009. 02. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02009/099114 JA 2009. 08. 13

(73) 专利权人 市川株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 矢崎高雄 铃木伸治 山崎新太郎

石野淳 高森裕也 梅原亮

田村蓝

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

D21F 7/08(2006. 01)

C08G 18/10(2006. 01)

C08G 18/32(2006. 01)

C08J 5/04(2006. 01)

D21F 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1245846 A, 2000. 03. 01, 全文.

CN 1294224 A, 2001. 05. 09, 全文.

JP 特开 2007-119979 A, 2007. 05. 17, 全文.

JP 2002-146694 A, 2002. 05. 22, 全文.

审查员 张亮

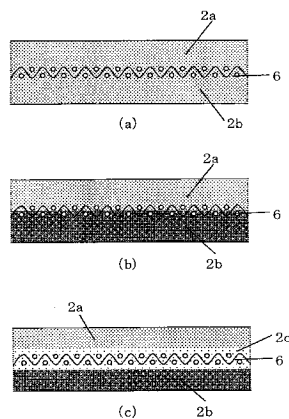
权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图 4 页

(54) 发明名称

造纸用的靴形压榨带

(57) 摘要

本发明提供一种具备优异的耐磨损性、耐弯曲疲劳性的造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材(6)与聚氨酯层(2)形成为一体、上述增强纤维基材(6)埋设于上述聚氨酯层(2)中的造纸用靴形压榨带,其中,含有使氨基甲酸酯预聚物与选自脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β羟乙基醚和有机多胺化合物中的固化剂及脂肪族三元醇化合物的混合物固化而得到的聚氨酯层,所述氨基甲酸酯预聚物是使选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的。



1. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中而成的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,作为所述聚氨酯层,含有使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层,

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有75~99.9摩尔%的选自分子量为62~1000的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚和分子量为108~1300的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₁)、和0.1~25摩尔%的分子量为92~134的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂。

2. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中而成的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,作为所述聚氨酯层,含有使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层,

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有60~99.8摩尔%的选自分子量为62~1000的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β-羟乙基醚中的固化剂(B₁)、0.1~15摩尔%的选自分子量为108~1300的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₂)、和0.1~25摩尔%的分子量为92~134的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂。

3. 根据权利要求1或2所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,所述具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物为选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇中的脂肪族二元醇化合物,具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)为选自三羟甲基丙烷、丙三醇即甘油、丁三醇、戊三醇、己三醇、环戊三醇、环己三醇中的脂肪族三元醇化合物。

4. 根据权利要求1或2所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,所述具有活泼氢基的有机多胺化合物为选自3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,6-二胺、4,4'-双(2-氯苯胺)、4,4'-双(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基-双(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-乙基-6-甲基苯胺)、三亚甲基-双(4-氨基苯甲酸酯)、聚(四氢呋喃)-二(对氨基苯甲酸酯)、苯二胺、聚醚二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己烷-1-胺)、4,4'-亚甲基双(环己胺)、双(氨基甲基)环己烷和苯二甲胺中的二官能团的有机二胺化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,所述具有活泼氢基的

有机多胺化合物为选自亚氨基双丙胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷和三聚氰胺中的三官能团以上的有机多胺化合物。

6. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,所述聚氨酯外周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有75~99.9摩尔%的选自分子量为62~1000的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚和分子量为108~1300的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₁)、和0.1~25摩尔%的分子量为92~134的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂,

所述聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺和3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

7. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,所述聚氨酯外周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有60~99.8摩尔%的选自分子量为62~1000的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β-羟乙基醚中的固化剂(B₁)、0.1~15摩尔%的选自分子量为108~1300的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₂)、和0.1~25摩尔%的分子量为92~134的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂,

所述聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述

聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

8. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层、聚氨酯中间层和聚氨酯内周层形成、所述聚氨酯中间层的两侧层叠有所述聚氨酯外周层和聚氨酯内周层的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,所述聚氨酯外周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有 55~100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有 75~99.9 摩尔%的选自分子量为 62~1000 的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚和分子量为 108~1300 的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₁)、和 0.1~25 摩尔%的分子量为 92~134 的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂,

所述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和 1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;并且,增强纤维基材埋设于所述聚氨酯中间层中。

9. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层、聚氨酯中间层和聚氨酯内周层形成、所述聚氨酯中间层的两侧层叠有所述聚氨酯外周层和聚氨酯内周层的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,所述聚氨酯外周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有 55~100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有 60~99.8 摩尔%的选自分子量为 62~1000 的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β-羟乙基醚中的固化剂(B₁)、0.1~15 摩尔%的选自分子量为 108~1300 的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B₂)、和 0.1~25 摩尔%的分子量为 92~134 的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B₂)的固化剂,

所述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和 1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;并且,增强纤维基材埋设于所述聚氨酯中间层中。

10. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨带,其特征在于,所述聚氨酯内周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有 55~100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有 75~99.9 摩尔%的选自分子量为 62~1000 的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚和分子量为 108~1300 的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂(B1)、和 0.1~25 摩尔%的分子量为 92~134 的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物(B2)的固化剂,

所述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和 1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

11. 一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯层中、所述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨带,其特征在于,所述聚氨酯内周层由使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层形成;

氨基甲酸酯预聚物(A):使含有 55~100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,

固化剂(B):含有 60~99.8 摩尔%的选自分子量为 62~1000 的具有活泼氢基的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β-羟乙基醚中的固化剂(B₁)、0.1~15 摩尔%的选自分子

量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基的有机多胺化合物中的固化剂 (B₁₂)、和 0.1 ~ 25 摩尔% 的分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基的脂肪族三元醇化合物 (B2) 的固化剂,

所述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和 1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,所述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

造纸用的靴形压榨带

技术领域

[0001] 本发明涉及用于造纸用靴形压榨中的靴形压榨用带,尤其涉及用于封闭型的靴形压榨中的靴形压榨用带。更详细而言,是具有由特定组成的聚氨酯形成的树脂层、且耐磨损性、抗裂性、耐弯曲疲劳性等机械特性优异的造纸用的靴形压榨带。

背景技术

[0002] 如图 3 所示,在靴形压榨工序中,采用在压榨辊 1 和靴形物 5 之间介入环形的靴形压榨用带 2 的靴形压榨机构,并在由压榨辊 1 和靴形物 5 形成的压榨部中,使引纸毛毯 3 和湿纸 4 通过而进行脱水。

[0003] 另外,如图 2 所示,靴形压榨用带 2 在封入(埋设)到聚氨酯层中的增强纤维基材 6 的两个面上设有聚氨酯外周层 21、聚氨酯内周层 22,进而在压榨辊侧的聚氨酯外周层 21 的表面形成有多个凹槽 24,在上述的压榨时从湿纸 4 挤出的水保持于凹槽 24 中,进而所保持的水通过带自身的旋转而被移送到压榨部外。因此,设置在压榨辊侧的聚氨酯外周层 21 上的凸部 25 针对压榨辊 1 产生的垂直方向的按压力、靴形压榨区域的靴形压榨用带的摩擦、弯曲疲劳,要求改善耐磨损性、抗裂性、耐弯曲疲劳性等机械特性。

[0004] 基于这样的理由,作为形成靴形压榨用带 2 的聚氨酯外周层 21 的树脂材料,广泛采用抗裂性优异的聚氨酯。

[0005] 例如,提出了如下的靴形压榨用带:其是增强纤维基材与聚氨酯形成为一体、所述聚氨酯由外周层和内周层构成、且所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯中的造纸用带,其中,构成外周层的聚氨酯是使下述组合物固化而得到的 JIS A 硬度为 89~94 度的聚氨酯,所述组合物是将氨基甲酸酯预聚物与固化剂按所述固化剂的活泼氢基(H)与所述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)的值为 $1 < H/NCO < 1.15$ 的比例进行混合而得到的,所述氨基甲酸酯预聚物是使甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚四甲撑二醇(PTMG)反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(三井化学株式会社制ハイブレン L:商品名),所述固化剂含有二甲硫基甲苯二胺;构成内周层的聚氨酯是由使下述组合物固化而得到的聚氨酯形成的,所述组合物是将氨基甲酸酯预聚物与混合固化剂按所述固化剂的活泼氢基(H)与所述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)的值为 $0.85 \leq H/NCO < 1$ 的比例进行混合而得到的,所述氨基甲酸酯预聚物是使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI)与聚四甲撑二醇(PTMG)反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,所述混合固化剂含有 65 份二甲硫基甲苯二胺和 35 份聚四甲撑二醇(PTMG)(参照专利文献 1 及专利文献 2)。

[0006] 另外,还提出了如下的靴形压榨用带:其是增强纤维基材与聚氨酯形成为一体、所述聚氨酯由外周层及内周层构成、且所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯中的造纸用带,其中,构成外周层及内周层的聚氨酯是由使下述组合物固化而形成的 JIS A 硬度为 94~95 度的聚氨酯形成的,所述组合物是将氨基甲酸酯预聚物与固化剂按所述固化剂的活泼氢基(H)与所述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)的值为 0.97 的比

例进行混合而得到的,所述氨基甲酸酯预聚物是使甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚四甲撑二醇(PTMG)反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(三井化学株式会社制ハイプレnl:商品名),所述固化剂含有二甲硫基甲苯二胺(参照专利文献3)。

[0007] 进而,还提出了如下的靴形压榨用带:其是增强纤维基材与聚氨酯形成为一体、所述增强纤维基材埋设于所述聚氨酯中的靴形压榨用带,其中,所述聚氨酯含有非反应性聚二甲基硅氧烷液状物,且通过使由氨基甲酸酯预聚物与固化剂按 $0.9 \leq H/NCO \leq 1.10$ 的比例混合而成的组合物固化而形成,并且JIS A硬度为93~96度,所述氨基甲酸酯预聚物是通过使甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚四甲撑二醇(PTMG)反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基,所述固化剂选自二甲硫基甲苯二胺(ETHACURE300)或4,4'-亚甲基双-(2-氯苯胺)(MOCA);另外还提出如下的靴形压榨用带:所述聚氨酯是使由聚氨酯的混合物与二甲硫基甲苯二胺固化剂按 $0.9 \leq H/NCO \leq 1.10$ 的比例混合而成的组合物固化而形成的,且JIS A硬度为90~93度,所述聚氨酯的混合物是JIS A硬度为90~93度且含有非反应性聚二甲基硅氧烷液状物的聚氨酯与JIS A硬度为98度且不含非反应性聚二甲基硅氧烷液状物的聚氨酯的混合物(参照专利文献4)。

[0008] 专利文献1:日本专利第3,698,984号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2005-120571号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2005-307421号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2006-144139号公报

[0012] 对于上述专利文献1~4的实施例中记载的靴形压榨用带,使用如下检查抗裂性的装置:试验片的两端被紧固把手夹持,紧固把手能够连动地沿左右方向往返移动地构成,试验片的评价面朝向旋转辊侧,压榨靴沿所述旋转辊方向移动,从而向试验片加压;利用该装置,对试验片施加3kg/cm的张力、36kg/cm²的压力,并在往返速度为40cm/秒下测定直至产生裂缝为止的往返次数,其结果是,即使超过100万次,也没有产生裂缝,是优异的靴形压榨用带。

[0013] 但是,近年来伴随着纸的生产率提高所引起的运转速度的高速化、靴形压榨用带的宽度扩大到约10m、压榨部的高压化等,靴形压榨用带的使用环境变得非常苛刻,因此要求进一步改善上述的各种特性。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供具有更优异的耐磨损性、抗裂性、耐弯曲疲劳性等机械特性的造纸用的靴形压榨带。

[0015] 技术方案1的发明提供一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中而成的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,作为上述聚氨酯层,含有使由下述氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活泼氢基(H)的固化剂(B)混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层。

[0016] 氨基甲酸酯预聚物(A):使含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物(b)反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。

[0017] 固化剂 (B) :含有 75 ~ 99.9 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β 羟乙基醚和分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B₁)、和 25 ~ 0.1 摩尔%分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B₂) 的固化剂。

[0018] 技术方案 2 的发明提供一种造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中而成的造纸用靴形压榨带,其特征在于,作为上述聚氨酯层,含有使由下述氨基甲酸酯预聚物 (A) 和具有活泼氢基 (H) 的固化剂 (B) 混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层。

[0019] 氨基甲酸酯预聚物 (A) :使含有 55 ~ 100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物 (a) 与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物 (b) 反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。

[0020] 固化剂 (B) :含有 60 ~ 99.8 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β 羟乙基醚中的固化剂 (B₁)、0.1 ~ 15 摩尔%的选自分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B₂)、和 25 ~ 0.1 摩尔%分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B₂) 的固化剂。

[0021] 技术方案 3 的发明提供一种根据技术方案 1 或技术方案 2 所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,上述 (B) 成分中的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物 (B₁) 为选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇中的脂肪族二元醇化合物,具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B₂) 为选自三羟甲基丙烷、丙三醇(甘油)、丁三醇、戊三醇、己三醇、环戊三醇、环己三醇中的脂肪族三元醇化合物。

[0022] 技术方案 4 的发明提供一种根据技术方案 1 或技术方案 2 所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,上述 (B) 成分中的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物 (B₂) 为选自 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲硫基甲苯-2,6-二胺、4,4'-双(2-氯苯胺)、4,4'-双(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基-双(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-乙基-6-甲基苯胺)、三亚甲基-双(4-氨基苯甲酸酯)、聚(四氢呋喃)-二(对氨基苯甲酸酯)(poly(tetramethyleneoxide)-di-p-aminobenzoate)、苯二胺、聚醚二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己烷-1-胺)、4,4'-亚甲基双(环己胺)、双(氨基甲基)环己烷和苯二甲胺中的二官能的有机二胺化合物。

[0023] 技术方案 5 的发明提供一种根据技术方案 1 或技术方案 2 所述的造纸用的靴形压榨带,其特征在于,上述 (B) 成分中的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物 (B₂) 为选自亚氨基双丙胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷和三聚氰胺中的三官能以上的有机多胺化合物。

[0024] 技术方案 6 的发明提供一种根据技术方案 1 或技术方案 2 所述的造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层

中、上述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,上述聚氨酯外周层由技术方案1或技术方案2所述的聚氨酯层形成;上述聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,上述聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺和3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

[0025] 技术方案7的发明提供一种根据技术方案1或技术方案2所述的造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中、上述聚氨酯层由聚氨酯外周层、聚氨酯中间层和聚氨酯内周层形成、上述聚氨酯中间层的两侧层叠有上述聚氨酯外周层和聚氨酯内周层的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,上述聚氨酯外周层由技术方案1或技术方案2所述的聚氨酯层形成;上述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,上述聚氨酯中间层和聚氨酯内周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺和3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;并且,增强纤维基材埋设于上述聚氨酯中间层中。

[0026] 技术方案8的发明提供一种根据技术方案1或技术方案2所述的造纸用的靴形压榨带,其是增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中、上述聚氨酯层由聚氨酯外周层和聚氨酯内周层形成的造纸用靴形压榨用带,其特征在于,上述聚氨酯内周层由技术方案1或技术方案2所述的聚氨酯层形成;上述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺、3,5-二甲硫基甲苯二胺和1,4-丁二醇中的固化剂的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基;或者,上述聚氨酯外周层由使含有下述氨基甲酸酯预聚物和选自3,5-二乙基甲苯二胺和3,5-二甲硫基甲苯二胺中的有机二胺化合物的组合物固化而得到的聚氨酯层形成,上述氨基甲酸酯预聚物是使选自2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的,且在末端具有异氰酸酯基。

[0027] 作为与湿纸侧对置的靴形压榨用带的聚氨酯外周层的氨基甲酸酯预聚物(A),使用含有55~100摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物(a)、和选自聚丙二醇、聚四甲撑二

醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物 (b), 作为具有活泼氢基 (H) 的固化剂 (B), 含有 75 ~ 99.9 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β 羟乙基醚和分子量为 108 ~ 1300 的有机多胺化合物中的固化剂 (B1)、和 25 ~ 0.1 摩尔%的分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B2), 将它们的混合物作为聚氨酯层的主要成分, 从而通过脂肪族三元醇化合物的效果, 能够获得耐磨损性优异的聚氨酯, 且可获得具备抗裂性、耐弯曲疲劳性优异的机械特性的造纸用靴形压榨用带。因此, 可期待本发明的靴形压榨用带的耐久性比目前所使用的靴形压榨用带的耐久性 (通常 2 ~ 3 个月左右) 提高 1.5 倍以上。

附图说明

- [0028] 图 1 是靴形压榨用带的截面图。
[0029] 图 2 是靴形压榨用带的截面图 (公知)。
[0030] 图 3 是湿纸的脱水装置的截面图 (公知)。
[0031] 图 4 是说明类似德墨西亚 (Demattia) 式弯曲试验的图 (公知)。
[0032] 图 5 是说明弯曲疲劳试验的图 (公知)。

具体实施方式

- [0033] 以下, 用附图进一步详细说明本发明。
- [0034] 图 1 是本发明的靴形压榨用带的截面图, 增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体, 上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中。图 1(a) 表示聚氨酯层为单层结构, 图 1(b) 表示聚氨酯层为外周层 (2a) 和内周层 (2b) 的 2 层结构, 及图 1(c) 表示聚氨酯层为外周层 (2a)、中间层 (2c) 和内周层 (2b) 的 3 层结构。
- [0035] 在任一靴形压榨用带中, 与湿纸侧对置的靴形压榨用带的聚氨酯外周层 (2a) 优选为将由氨基甲酸酯预聚物 (A) 与固化剂 (B) 按上述固化剂 (B) 的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物 (A) 的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 的比例混合而成的组合物在 70 ~ 140°C 下加热固化 2 ~ 20 小时而得到的 JIS A 硬度为 92 ~ 100 的聚氨酯, 上述氨基甲酸酯预聚物 (A) 是通过使含有 55 ~ 100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)及甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物 (a) 与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇及聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物 (b) 反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物, 上述固化剂 (B) 含有 75 ~ 99.9 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β 羟乙基醚及分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B1)、和 25 ~ 0.1 摩尔%的分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B2)。
- [0036] 作为增强纤维基材 6, 当然可以使用上述专利文献 1 ~ 专利文献 4 中记载的纺布, 也可以使用其它文献中记载的增强纤维基材。例如可以是以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纤维的 5,000dtex 复丝的捻线作为纬线、以 550dtex 的复丝作为经线、经线被纬线夹持、纬线和经线的交差部通过聚氨酯的粘接进行接合而得到的格子状材料。作为纤维材料, 还可以使用芳族聚酰胺纤维、尼龙 6,6、尼龙 6,10、尼龙 6 等聚酰胺纤维来代替聚对苯二甲酸乙

二醇酯。另外,经线和纬线中可以使用材料不同的纤维,也可以使用经线和纬线的粗细为 800dtex 和 7,000dtex 等互不相同的纤维。

[0037] 如前所述,形成靴形压榨用带的外周层 (2a) 的聚氨酯是通过使由下述氨基甲酸酯预聚物 (A) 和具有活泼氢基 (H) 的固化剂 (B) 按固化剂的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 的比例进行混合而成的组合物固化而得到的聚氨酯层。

[0038] 氨基甲酸酯预聚物 (A):通过使含有 55 ~ 100 摩尔%选自对苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)及甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物 (a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇及聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物 (b) 反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。

[0039] 固化剂 (B):含有 75 ~ 99.9 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚及分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B1)、和 25 ~ 0.1 摩尔%的分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B2) 的固化剂。

[0040] 作为上述氨基甲酸酯预聚物 (A) 原料的 (a) 成分的多异氰酸酯化合物,主要成分即选自对苯二异氰酸酯 (PPDI)、4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 中的多异氰酸酯化合物可以按多异氰酸酯化合物中的 55 ~ 100 摩尔%、优选为 75 摩尔%以上的量来使用。除 PPDI、MDI 和 TDI 以外的多异氰酸酯化合物可以按小于 45 摩尔%、优选小于 25 摩尔%的量来并用。

[0041] 作为上述氨基甲酸酯预聚物 (A) 原料的 (b) 成分的多元醇化合物,选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的高分子量的多元醇化合物可以按照多元醇化合物中的 65 ~ 100 摩尔%、优选为 85 摩尔%以上的量来使用。作为除此以外的多元醇化合物,聚己二酸乙二醇酯 (PEA)、聚己内酯二醇 (PCL) 等可以按小于 35 摩尔%、优选小于 15 摩尔%的量来并用。

[0042] 作为上述固化剂 (B) 的主要成分,选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β-羟乙基醚和分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B1) 可以使用 75 ~ 99.9 摩尔%、优选使用 80 ~ 99.5 摩尔%。作为固化剂从属成分,分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B2) 可以使用 25 ~ 0.1 摩尔%、优选使用 20 ~ 0.5 摩尔%。脂肪族三元醇化合物 (B2) 小于 0.1 摩尔%时,聚氨酯的耐磨损性的提高较小,若多于 25 摩尔%,则与市售品相比耐弯曲性的提高较小。

[0043] 靴形压榨用带的聚氨酯可以如图 1(a) 所示那样,单独使用本发明的聚氨酯,也可以如图 1(b)、图 1(c) 所示那样,作为层叠结构的一部分使用。

[0044] 例如,如图 1(b) 所示的靴形压榨用带那样,在增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中、上述聚氨酯由聚氨酯外周层 (2a) 和聚氨酯内周层 (2b) 形成的造纸用带中,上述聚氨酯外周层 (2a) 是通过使由下述氨基甲酸酯预聚物 (A) 和具有活泼氢基 (H) 的固化剂 (B) 按固化剂的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 的比例混合而成的组合物在 70 ~ 140°C 下加热固化 2 ~ 20 小时而得到的 JIS A 硬度为 92 ~ 100 度的聚氨

酯。

[0045] 氨基甲酸酯预聚物 (A) :通过使含有 55 ~ 100 摩尔%的选自对苯二异氰酸酯、4, 4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)和甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物的多异氰酸酯化合物 (a)、与选自聚丙二醇、聚四甲撑二醇和聚碳酸酯二醇中的多元醇化合物 (b) 反应而得到的末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。

[0046] 固化剂 (B) :含有 75 ~ 99.9 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物、氢醌双-β 羟乙基醚和分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B1)、和 25 ~ 0.1 摩尔%的分子量为 92 ~ 134 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族三元醇化合物 (B2) 的固化剂。

[0047] 另外,固化剂 (B1) 成分也可以将 60 ~ 99.8 摩尔%的选自分子量为 62 ~ 1000 的具有活泼氢基 (H) 的脂肪族二元醇化合物和氢醌双-β 羟乙基醚中的固化剂 (B11)、与 0.1 ~ 15 摩尔%的选自分子量为 108 ~ 1300 的具有活泼氢基 (H) 的有机多胺化合物中的固化剂 (B12) 一并使用。

[0048] 形成上述聚氨酯内周层 (2b) 的聚氨酯是将由氨基甲酸酯预聚物与固化剂按固化剂的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.93 < H/NCO < 1.05$ 的比例混合而成的组合物在 70 ~ 140°C 下加热固化 2 ~ 20 小时而得到的 JIS A 硬度为 92 ~ 100 度的聚氨酯,所述氨基甲酸酯预聚物为通过使选自 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯中的多异氰酸酯化合物与选自聚丙二醇和聚四甲撑二醇中的多元醇化合物反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,所述固化剂为选自 3,5-二乙基甲苯二胺和 3,5-二甲硫基甲苯二胺中固化剂。

[0049] 进而,如图 1(c) 所示的靴形压榨用带那样,在增强纤维基材与聚氨酯层形成为一体、上述增强纤维基材埋设于上述聚氨酯层中、上述聚氨酯层由聚氨酯外周层 (2a)、聚氨酯中间层 (2c) 和聚氨酯内周层 (2b) 形成的造纸用带中,形成聚氨酯外周层 (2a) 的聚氨酯是将由前述的氨基甲酸酯预聚物 (A) 和具有活泼氢基 (H) 的固化剂 (B) 按上述固化剂的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.88 \leq H/NCO \leq 1.12$ 的比例混合而成的组合物加热固化而得到的 JIS A 硬度为 92 ~ 100 度的聚氨酯。形成聚氨酯内周层 (2b) 和聚氨酯中间层 (2c) 的聚氨酯是将由氨基甲酸酯预聚物与固化剂按固化剂的活泼氢基 (H) 与上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基 (NCO) 的当量比 (H/NCO) 的值为 $0.93 < H/NCO < 1.05$ 的比例混合而成的组合物在 70 ~ 140°C 下加热固化 2 ~ 20 小时而得到的 JIS A 硬度为 92 ~ 100 度的聚氨酯,所述氨基甲酸酯预聚物为通过使 4, 4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)与聚四甲撑二醇反应而得到的在末端具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物,所述固化剂为选自 3,5-二甲硫基甲苯二胺和 1,4-丁二醇中的固化剂。

[0050] 为了制造造纸用的靴形压榨带,例如,在表面涂布有脱模剂的芯棒上,一边使芯棒旋转,一边在芯棒表面按以 0.8 ~ 3.5mm 的厚度形成聚氨酯内周层的方式来涂布形成聚氨酯内周层的氨基甲酸酯预聚物与固化剂的混合物,将上述混合物涂布层升温至 70 ~ 140°C,用 0.5 ~ 1 小时使其前固化。从其上配置增强纤维基材,接着涂布 0.5 ~ 2mm 的形成中间层的氨基甲酸酯预聚物与固化剂的混合物,在含浸于基布的同时,与上述聚氨酯内周层粘接,将上述混合物涂布层在 50 ~ 120°C 下用 0.5 ~ 1 小时进行前固化,从而形成被增强纤维基材增强的聚氨酯中间层。然后,一边使上述芯棒旋转,一边在上述中间层表面按

以 1.5 ~ 4mm 的厚度形成聚氨酯外周层的方式来涂布并含浸用于形成聚氨酯外周层的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,将上述混合物涂布层在 70 ~ 140℃ 下用 2 ~ 20 小时进行加热固化。然后,根据需要在聚氨酯外周层上雕刻图 2 所示的槽。关于聚氨酯外周层上的槽的雕刻,在聚氨酯层的加热固化过程中,也可以将表面具备高度为槽深度的突起的加热压花辊与固化中的聚氨酯外周层压接来进行雕刻。另外,芯棒具备加热装置。

[0051] 作为其他制造造纸用的靴形压榨带的方法,例如有如下方法:在表面涂布有脱模剂的芯棒上按以 0.8 ~ 3mm 的厚度形成聚氨酯层的方式涂布用于形成聚氨酯内周层的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,在 70 ~ 140℃ 下用 0.5 ~ 2 小时使其前固化,接着,在固化后的聚氨酯层外表面配置增强纤维基材,然后涂布 0.5 ~ 2mm 的用于形成中间层的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,含浸于基布中的同时与内周层粘接,将上述混合物涂布层在 50 ~ 120℃ 下用 0.5 ~ 1 小时进行预固化,从而形成被增强纤维基材增强了的聚氨酯中间层。接着,按形成 2 ~ 4mm 厚度的聚氨酯外周层的方式涂布用于形成外周层的氨基甲酸酯预聚物 (A) 和固化剂 (B) 的混合物,在 70 ~ 140℃ 下用 4 ~ 16 小时使其后固化。接着,在聚氨酯外周层面用切削刀切削加工出槽,然后用砂纸或聚氨酯研磨布研磨聚氨酯外周面。

[0052] 作为其他制造造纸用的靴形压榨带的方法,例如还包括用两个辊来代替芯棒的方法。在两个辊之间将环形 (endless) 的增强用纤维织物基材展开,首先,在增强用纤维织物基材的表面涂布氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,使其含浸于增强用纤维织物基材中,在 50 ~ 120℃ 下用 0.5 ~ 3 小时进行前固化,然后按以 0.5 ~ 3mm 的厚度形成聚氨酯内周层的方式涂布用于形成制品的聚氨酯内周层的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,在 70 ~ 140℃ 下用 2 ~ 12 小时使其固化,并用砂纸或研磨布研磨其表面,即可制作制品的聚氨酯内周层与增强用纤维织物基材粘接而得到的一体结构物。接着,使该半成品反转,挂于 2 个辊间展开。接着在展开的半成品的表面涂布氨基甲酸酯预聚物和固化剂的混合物,使其含浸于增强用纤维织物基材中,进而在其表面按形成 1.5 ~ 4mm 厚度的方式涂布氨基甲酸酯预聚物 (A) 和固化剂 (B) 的混合物,在 70 ~ 140℃ 下用 2 ~ 20 小时使其固化。固化结束后,将表面层研磨至规定的厚度,用切削刀切削加工出槽,形成外周层。

[0053] 实施例

[0054] 以下,为了评价形成靴形压榨用带的聚氨酯的物性,制造聚氨酯试验片。

[0055] 参考例 1

[0056] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55℃ 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66℃)、及由 97 摩尔% 的 1,4-丁二醇 (1,4-BD) 和 3 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.95), 将该混合物注入到预热至 127℃ 的模具中, 加热至 127℃, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127℃ 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 98.1 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0057] 参考例 2

[0058] 将使 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 8.85%, 在 100℃ 下的粘度为 400cps, 预热温度为 80℃)、及由 97 摩尔% 的 1,4-丁二醇 (1,4-BD) 和 3 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合

物混合 (H/NCO 当量比为 0.90), 将该混合物注入到预热至 115°C 的模具中, 加热至 115°C, 在该温度下用 1 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 115°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 92.2 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0059] 参考例 3

[0060] 将使 2,4- 甲苯二异氰酸酯与 2,6- 甲苯二异氰酸酯的混合物 (TDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 6.02%, 在 80°C 下的粘度为 400cps, 预热温度为 66°C)、及由 97 摩尔% 的 3,5- 二甲硫基甲苯二胺 (ETHACURE 300) 和 3 摩尔% 的甘油 (Glycerin) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.95), 将该混合物注入到预热至 100°C 的模具中, 加热至 100°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 100°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 95.0 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0061] 参考例 4

[0062] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 127°C)、及由 97 摩尔% 的氢醌双-β 羟乙基醚 (HQEE) 和 3 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.95), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 98.2 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0063] 参考例 5

[0064] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66°C)、及由 80 摩尔% 的 1,4- 丁二醇 (1,4-BD) 和 20 摩尔% 的甘油 (Glycerin) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.98), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 98.1 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0065] 参考例 6

[0066] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚碳酸酯二醇 (PCD) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 3.51%, 在 100°C 下的粘度为 2,500cps, 预热温度为 100°C)、及由 93 摩尔% 的 1,4- 丁二醇 (1,4-BD) 和 7 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.90), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 94.9 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0067] 参考例 7

[0068] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66°C)、及由 93 摩尔% 的 1,2- 乙二醇 (1,2-EG) 和 7 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.93), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 97.4 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0069] 参考例 8

[0070] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66°C)、及由 64 摩尔% 的 1,4-丁二醇 (1,4-BD)、30 摩尔% 的分子量 1000 的聚醚二醇 (PEG) 和 6 摩尔% 的甘油 (Glycerin) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.90), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 95.6 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0071] 参考例 9

[0072] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66°C)、及由 94 摩尔% 的 1,4-丁二醇 (1,4-BD)、3 摩尔% 的 3,5-二乙基甲苯二胺 (ETHACURE100) 和 3 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.93), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 98.1 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0073] 参考例 10

[0074] 将使对苯二异氰酸酯 (PPDI) 与聚四甲撑二醇 (PTMG) 反应而得到的氨基甲酸酯预聚物 (NCO% 为 5.51%, 在 55°C 下的粘度为 1,800cps, 预热温度为 66°C)、及由 90 摩尔% 的 1,4-丁二醇 (1,4-BD)、3 摩尔% 的聚(四氢呋喃)-二(对氨基苯甲酸酯) (ELASMER 1000P) 和 7 摩尔% 的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物混合 (H/NCO 当量比为 0.94), 将该混合物注入到预热至 127°C 的模具中, 加热至 127°C, 在该温度下用 0.5 小时使其前固化后从模具中取出上模具, 进而在 127°C 下用 16 小时进行后固化, 得到 JIS A 硬度为 98.0 度的固化了的聚氨酯片。利用该片制作试验片 (厚度为 3.4mm)。

[0075] 参考例 11 ~ 12 (比较用)

[0076] 由表 1 所示的氨基甲酸酯预聚物和固化剂在该表所示的成型条件下, 与参考例 1 同样地制造聚氨酯片试验片 (厚度为 3.4mm)。另外, 表中的固化剂的配合量为固化剂相对于氨基甲酸酯预聚物 100 重量份的重量份数。

[0077] 关于所得到的试验片, 评价了硬度、磨损量、裂纹扩展性的物性。所得到的物性如表 1 所示。

[0078] 磨损试验采用日本特开 2006-144139 号公报的图 4 中所示的装置, 将试验片安装在压板的下部, 将在外周具有摩擦子的旋转辊一边对该试验片的下方的面 (测定对象面) 进行按压一边旋转。此时, 使旋转辊产生的压力为 9.6kg/cm, 旋转辊的旋转速度为 100m/分钟, 使其旋转 20 分钟。旋转后, 测定带样品的厚度减少量 (磨损量)。

[0079] 弯曲试验采用图 4 中所示的、与 JIS-K-6260 (2005 年度) 中定义的德墨西亚式弯曲试验类似的试验机, 在 20°C、相对湿度为 52% 的气氛下, 在以下条件下进行裂纹扩展性的试验。试验片 61 的尺寸设定为: 宽 25mm, 长 185mm (包括夹持部分单侧 20mm), 夹具 62 间的长度为 150mm, 厚度为 3.4mm, 在中央形成有半径为 1.5mm 的半圆形的凹坑 61a。关于往复运动, 夹具间最大距离为 100mm, 最小距离为 35mm, 运动距离为 65mm, 往复速度为 360 次往复

/分钟。关于切口,在试验片的中央部,沿宽度方向形成约 2mm 长的切口。左右的夹具以相对于往复方向分别为 45° 的角度来设定。在该条件下反复弯曲,测定每个规定的冲程次数中龟裂的长度。这里所谓的冲程次数是试验时间乘以往复速度得到的值。另外,在龟裂的长度由初期的切口长度测定值(约 2mm)到超过 15mm 时结束试验,绘制冲程次数和龟裂长度的近似曲线,读取龟裂长度为 15mm 时的冲程次数,将成长的龟裂长度(龟裂长度 15mm-初期的切口长度测定值)除以当时的冲程次数得到的值作为裂纹扩展性。

[0080] [表 1]

[0081]

	参考例1 实施例1	参考例2 实施例2	参考例3 实施例3	参考例4 实施例4	参考例5 实施例5	参考例6 实施例6	参考例7 实施例7
氨基甲酸酯预聚物	PPDI	MDI	TDI	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI
异氰酸酯	PPDI	MDI	TDI	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI
多元醇	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PCD	PTMG
NCO (%)	5.51	8.85	6.02	5.51	5.51	3.51	5.51
粘度 (cps)	1800	400	400	1800	1800	2500	1800
	(@55°C)	(@100°C)	(@80°C)	(@55°C)	(@55°C)	(@100°C)	(@55°C)
预热温度 (°C)	66	80	66	127	66	100	66
固化剂 (化合物名)	1,4-BD	1,4-BD	ETHACURE	HQEE	1,4-BD	1,4-BD	1,2-EG
当量值	45.06	45.06	300	99.11	45.06	45.06	31.03
活泼氢 (摩尔%)	97	97	107.15	97	80	93	93
预热温度 (%)	24	24	97	127	24	24	24
固化剂 (化合物名)	TMP	TMP	Glycerin	TMP	Glycerin	TMP	TMP
当量值	44.72	44.72	30.7	44.72	30.7	44.72	44.72
活泼氢 (摩尔%)	3	3	3	3	20	7	7
预热温度 (%)	66	66	24	127	24	66	66
固化剂的当量值	45.05	45.05	104.86	97.48	42.19	45.04	31.99
组合物 (H/NCO比)	0.95	0.90	0.95	0.95	0.98	0.90	0.93
固化剂配合量 (份)	5.6	8.5	14.3	12.1	5.4	3.4	3.9
前固化条件 (°C/Hr)	127/0.5	115/1	100/0.5	127/0.5	127/0.5	127/0.5	127/0.5
后固化条件 (°C/Hr)	127/16	115/16	100/16	127/16	127/16	127/16	127/16
物性							
JIS A硬度	98.1	92.2	95.0	98.2	98.1	94.9	97.4
磨损量 (mm)	0.053	0.108	0.084	0.090	0.073	0.091	0.102
裂纹扩展性 (μm/次)	1.06	0.34	5.71	1.94	5.53	5.31	1.61

	参考例8 实施例8	参考例9 实施例9	参考例10 实施例10	参考例11 实施例11	参考例12 比较例1	参考例13 比较例2
氨基甲酸酯预聚物 异氰酸酯	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI	TDI	MDI
多元醇	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG
NCO (%)	5.51	5.51	5.51	5.51	6.02	8.85
粘度 (cps)	1800	1800	1800	1800	400	400
预热温度 (°C)	(@55°C) 66	(@55°C) 66	(@55°C) 66	(@55°C) 66	(@80°C) 66	(@100°C) 80
固化剂 (化合物名)	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	1,4-BD	ETHACURE	1,4-BD
当量值	45.06	45.06	45.06	45.06	300	45.06
活泼氢 (摩尔%)	64	94	90	96.9	107.15	100
预热温度 (%)	24	24	24	24	100	100
固化剂 (化合物名)	PEG	ETHACURE	ELASMER	PDA		
当量值	488	100	1000P	51.57		
活泼氢 (摩尔%)	30	89.14	607.25	0.1		
预热温度 (%)	24	3	3	24		
固化剂 (化合物名)	Glycerin	TMP	TMP	Glycerin		
当量值	30.7	44.72	44.72	30.7		
活泼氢 (摩尔%)	6	3	7	3		
预热温度 (%)	24	66	66	24		
固化剂的当量值	177.08	46.37	61.90	44.64	107.15	45.06
组合物 (H/NCO比)	0.90	0.93	0.94	0.95	0.95	0.95
固化剂配合量 (份)	20.9	5.8	7.6	5.8	14.8	9.0
前固化条件 (°C/Hr)	127/0.5	127/0.5	127/0.5	127/0.5	100/0.5	115/1
后固化条件 (°C/Hr)	127/16	127/16	127/16	127/16	100/16	115/16
物性	JIS A硬度	95.6	98.1	98.0	98.1	95.1
	磨损量 (mm)	0.111	0.109	0.079	0.094	0.140
	裂纹扩展性 (μm/次)	1.79	1.89	2.01	0.72	6.09
						0.988
						0.08

[0082]

[0083] 根据表 1, 参考例 1 ~ 参考例 11 的试验片与现有文献中记载的某些制品 (比较例 1) 的试验片相比, 耐裂纹扩展性良好, 且耐磨损性也大幅度优异。另外可确认, 与现有技术品 (比较例 2) 相比, 是具备耐磨损性和耐裂纹扩展性两者均优异的机械特性的聚氨酯。

[0084] 接着, 描述采用上述参考例 1 ~ 11 中使用的聚氨酯来制造将增强纤维基材埋设于聚氨酯中的造纸用靴形压榨用带的实施例。

[0085] 实施例 1

[0086] 工序 1: 在能够通过适当驱动手段而旋转的直径为 1500mm 的芯棒的研磨了的表面涂布脱模剂 (KS-61: 信越化学工业株式会社制)。接着, 一边使芯棒旋转, 一边通过能相对于芯棒的旋转轴平行移动的注入成型用喷嘴, 将参考例 1 中使用的氨基甲酸酯预聚物 (PPDI/PTMG 系预聚物) 和由 97 摩尔%的 1,4-丁二醇 (三菱化学株式会社制) 和 3 摩尔%的三羟甲基丙烷 (TMP) 构成的固化剂混合物按 H/NCO 当量比为 0.95 的方式混合而成的聚氨酯树脂混合物以螺旋状按 1.4mm 的厚度涂布到旋转中的芯棒上 (以后记为螺旋涂布), 由此形成聚氨酯树脂层。在使芯棒旋转的情况下, 在室温 (30°C) 下放置 40 分钟, 进而, 利用附属于芯棒的加热装置, 将聚氨酯树脂混合物在 127°C 下加热 30 分钟使其前固化, 由此制作靴形物侧聚氨酯内周层。

[0087] 工序 2: 准备以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 5,000dtex 的复丝的捻线作为纬线、以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 550dtex 的复丝作为经线、经线被纬线夹持、纬线和经线的交叉部通过氨基甲酸酯系树脂粘接进行接合而得到的格子状材料 (经线密度为 1 根/cm, 纬线密度为 4 根/cm)。将多片格子状材料按照纬线沿着芯棒的轴向的方式在靴形物侧层的外周无间隙地配置一层。然后, 在该格子状材料的外周螺旋状地以 30 根/5cm 的间距卷绕聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 6,700dtex 的复丝, 形成卷丝层。其后, 以堵塞格子状材料和卷

丝层的间隙的程度,涂布约 1.6mm 的上述聚氨酯树脂混合物作为中间层,从而形成为一体,形成增强纤维基体聚氨酯中间层。

[0088] 工序 3:从中间层的上方,通过螺旋涂布,将与上述靴形物侧层中使用的聚氨酯树脂混合物相同的聚氨酯树脂混合物含浸涂布成约 2.5mm 的厚度,在室温下放置 40 分钟,在 127°C 下加热 16 小时使其后固化,制作湿纸侧层(聚氨酯外周层)。研磨湿纸侧层的表面以使总厚度为 5.2mm 厚,然后用旋转刀沿带的 MD 方向形成多个凹槽(槽宽为 0.8mm,深度为 0.8mm,间距宽为 2.54mm),由此得到靴形压榨用带。

[0089] 实施例 2

[0090] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 2 中使用的聚氨酯树脂混合物(MDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.90)代替,将固化条件改为:在 115°C 下前固化 60 分钟,在 115°C 下后固化 16 小时,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0091] 实施例 3

[0092] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 3 中使用的聚氨酯树脂混合物(TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE300 和甘油的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.95)代替,将固化条件改为:在 100°C 下前固化 30 分钟,在 100°C 下后固化 16 小时,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0093] 实施例 4

[0094] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 4 中使用的聚氨酯树脂混合物(PPDI/PTMG 系预聚物与 HQEE 和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.95)代替,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0095] 实施例 5

[0096] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 5 中使用的聚氨酯树脂混合物(PPDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇和甘油的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.98)代替,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0097] 实施例 6

[0098] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 6 中使用的聚氨酯树脂混合物(PPDI/PCD 系预聚物与 1,4-丁二醇和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.90)代替,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0099] 实施例 7

[0100] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 7 中使用的聚氨酯树脂混合物(PPDI/PTMG 系预聚物与 1,2-乙二醇和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.93)代替,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0101] 实施例 8

[0102] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 8 中使用的聚氨酯树脂混合物(PPDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇、PEG 和甘油的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.90)代替,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0103] 实施例 9

[0104] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 9 中使用的聚氨酯树脂混

合物 (PPDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇、ETHACURE100 和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.93) 代替, 此外, 同样地操作, 得到靴形压榨用带。

[0105] 实施例 10

[0106] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 10 中使用的聚氨酯树脂混合物 (PPDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇、ELASMER 1000P 和 TMP 的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.94) 代替, 此外, 同样地操作, 得到靴形压榨用带。

[0107] 实施例 11

[0108] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 11 中使用的聚氨酯树脂混合物 (PPDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇、苯二胺 (PDA) 和甘油的混合固化剂的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.95) 代替, 此外, 同样地操作, 得到靴形压榨用带。

[0109] 比较例 1

[0110] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 11 中使用的聚氨酯树脂混合物 (TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE300 的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.95) 代替, 将固化条件改为: 在 100℃ 下前固化 30 分钟, 在 100℃ 下后固化 16 小时, 此外, 同样地操作, 得到靴形压榨用带。

[0111] 比较例 2

[0112] 将实施例 1 中的参考例 1 的聚氨酯树脂混合物用参考例 12 中使用的聚氨酯树脂混合物 (MDI/PTMG 系预聚物与 1,4-丁二醇的聚氨酯树脂组合物, H/NCO 当量比为 0.95) 代替, 将固化条件改为: 在 115℃ 下前固化 1 小时, 在 115℃ 下后固化 16 小时, 此外, 同样地操作, 得到靴形压榨用带。

[0113] 对所得到的这些靴形压榨用带进行磨损试验、弯曲疲劳试验。磨损试验用切槽后的带样品来评价。切槽后的带样品与平板状的片样品相比, 存在磨损量增大的倾向, 因此试验条件如下设定。磨损试验采用日本特开 2006-144139 号公报的图 4 所示的装置, 将带样品安装于压板的下部, 一边使在外周具有摩擦子的旋转辊一边对该带样品的下方的面 (测定对象面) 进行按压一边进行旋转。此时, 使旋转辊产生的压力为 6.6kg/cm, 旋转辊的旋转速度为 100m/分, 旋转 45 秒。旋转后, 测定带样品厚度的减少量 (磨损量)。结果如表 2 所示。关于磨损量 (5 点的平均), 实施例 1 为 0.093mm, 实施例 2 为 0.199mm, 实施例 3 为 0.164mm, 实施例 4 为 0.169mm, 实施例 5 为 0.145mm, 实施例 6 为 0.191mm, 实施例 7 为 0.199mm, 实施例 8 为 0.216mm, 实施例 9 为 0.201mm, 实施例 10 为 0.163mm, 实施例 11 为 0.186mm, 比较例 1 为 0.269mm, 比较例 2 为 2.230mm。

[0114] 弯曲疲劳试验用切槽后的带样品进行评价。弯曲疲劳试验采用图 5 所示的装置, 在 20℃、相对湿度为 52% 的气氛下, 用以下条件进行裂纹发生的试验。试验片 71 的尺寸为宽 60mm, 夹具间长度为 70mm。通过让下部的夹具 72a 进行圆弧状的往复运动, 从而上部夹具 72b 和试验片也以圆弧状往复, 在下部夹具的顶端处试验片被弯曲而发生疲劳。从圆弧的中心到下部夹具的顶端的距离为 168mm, 下部夹具的移动距离为 161mm, 往复速度为 162 次往复/分钟。上部夹具的重量为 400g。在该条件下反复弯曲, 测定直到裂纹产生为止的弯曲次数。结果如表 2 所示。关于弯曲次数, 实施例 1 在 70 万次下没有裂纹, 实施例 2 在 70 万次下没有裂纹, 实施例 3 在 25 万次时不能使用, 实施例 4 在 65 万次时不能使用, 实施例 5 在 25 万次时不能使用, 实施例 6 在 25 万次时不能使用, 实施例 7 在 70 万次下没有裂

纹,实施例 8 在 70 万次时不能使用,实施例 9 在 70 万次下没有裂纹,实施例 10 在 60 万次时不能使用,实施例 11 在 70 万次下没有裂纹,比较例 1 在 20 万次时不能使用,比较例 2 在 70 万次下没有裂纹。

[0115] [表 2]

[0116]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
磨损量 (mm)	0.093	0.199	0.164	0.169	0.145	0.191	0.199
弯曲次数 (万次)	70 (没有 裂纹)	70 (没有 裂纹)	25	65	25	25	70 (没有 裂纹)

[0117]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2
磨损量 (mm)	0.216	0.201	0.163	0.186	0.269	2.230
弯曲次数 (万次)	70	70 (没有裂 纹)	60	70 (没有裂 纹)	20	70 (没有裂 纹)

[0118] 由表 2 可以理解为,实施例 1~实施例 11 的靴形压榨用带的耐弯曲疲劳性和耐磨损性这两者均优异,具有现有技术的靴形压榨用带或专利文献 1、2 中记载的靴形压榨用带(比较例 1 和比较例 2)的约 1.2~3 倍的耐磨损性能,可以理解为靴形压榨用带的耐久性能显著提高。

[0119] 实施例 12

[0120] 工序 1:在能够通过适当驱动手段而旋转的直径为 1500mm 的芯棒的研磨了的表面涂布脱模剂(KS-61:信越化学工业株式会社制)。接着,一边使芯棒旋转,一边通过能相对于芯棒的旋转轴平行移动的注入成型用喷嘴,在旋转中的芯棒上以螺旋状按 1.4mm 的厚度涂布聚氨酯树脂混合物(以下记为螺旋涂布),由此形成聚氨酯树脂层,其中所述聚氨酯树脂混合物是将参考例 1 中使用的氨基甲酸酯预聚物(PDDI/PTMG 系预聚物)和由 97 摩尔%的 1,4-丁二醇(三菱化学株式会社制)及 3 摩尔%的三羟甲基丙烷(TMP)构成的固化剂混合物按 H/NCO 当量比为 0.95 的方式混合而成的。在使芯棒旋转的情况下,在室温(30℃)下放置 40 分钟,进而,利用附属于芯棒的加热装置,将聚氨酯树脂混合物在 127℃下加热 30 分钟使其前固化,由此制作靴形物侧聚氨酯内周层。

[0121] 工序 2:准备以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 5,000dtex 的复丝的捻线作为纬线、以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 550dtex 的复丝作为经线、经线被纬线夹持、纬线和经线的交叉部通过氨基甲酸酯系树脂粘接进行接合而得到的格子状材料(经线密度为 1 根/cm,纬线密度为 4 根/cm)。将多片格子状材料按照纬线沿着芯棒的轴向的方式在靴形物侧层的外周无间隙地配置一层。然后,在该格子状材料的外周,螺旋状地以 30 根/5cm 的间距卷绕聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 6,700dtex 的复丝,形成卷丝层。其后,以堵塞格子状材料和卷丝层的间隙的程度,涂布约 1.6mm 的参考例 7 中使用的聚氨酯树脂混合物(TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE300 的混合物)作为中间层,从而形成为一体,形成增强纤维基体。

[0122] 工序 3:从卷丝层的上方,通过螺旋涂布,以约 2.5mm 的厚度含浸涂布与上述靴形

物侧层中使用的聚氨酯树脂混合物相同的聚氨酯树脂混合物,在室温下放置 40 分钟,在 127℃下加热 16 小时使其后固化,制作湿纸侧层(聚氨酯外周层)。研磨湿纸侧层的表面以使总厚度为 5.2mm,用旋转刀沿带的 MD 方向形成多个凹槽(槽宽度为 0.8mm,深度为 0.8mm,间距宽为 2.54mm),由此得到靴形压榨用带。

[0123] 实施例 13

[0124] 在实施例 1 中,带的外周层及中间层(纤维基体含浸层)使用参考例 1 的聚氨酯树脂混合物,内周层使用参考例 7 中使用的聚氨酯树脂混合物(TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE300 的混合物),将固化条件改为:在 100℃前固化 30 分钟,在 100℃后固化 16 小时,此外,同样地操作,得到靴形压榨用带。

[0125] 实施例 14

[0126] 工序 1:在能够通过适当驱动手段而旋转的直径为 1500mm 的芯棒的研磨了的表面涂布脱模剂(KS-61:信越化学工业株式会社制)。接着,一边使芯棒旋转,一边通过螺旋涂布在芯棒表面以 1.4mm 的厚度涂布参考例 7 的聚氨酯树脂混合物(TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE300 的混合物),在使芯棒旋转的情况下,在室温下放置 40 分钟,进而,利用附属于芯棒的加热装置,将树脂在 100℃下加热 30 分钟进行前固化。

[0127] 工序 2:准备以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 800dtex 的单丝作为经线、以聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 4,500dtex 的复丝作为纬线、由一层组织纺成的织物片(纬线网丝为 30 根/5cm,经线网丝为 40 根/5cm)。将多片织物片按照纬线沿着芯棒的轴向的方式在靴形物侧层的外周无间隙地配置一层。然后,在该织物片的外周螺旋状地以 30 根/5cm 的间距卷绕聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的 7,000dtex 的复丝,形成卷丝层。其后,以堵塞织物片和卷丝层的间隙的程度,用刮棒涂布厚 1.6mm 的参考例 7 中使用的聚氨酯树脂混合物(TDI/PTMG 系预聚物与 ETHACURE 300 的混合物)作为中间层,从而形成为一体,由此形成增强纤维基体。

[0128] 工序 3:从卷丝层的上方,通过螺旋涂布,以约 2.5mm 的厚度涂布聚氨酯树脂混合物,在 127℃下加热 16 小时使其后固化,其中,所述聚氨酯树脂混合物是将参考例 1 中使用的氨基甲酸酯预聚物(PDDI/PTMG 系预聚物)与由 97 摩尔%的 1,4-丁二醇(三菱化学株式会社制)和 3 摩尔%的三羟甲基丙烷(TMP)构成的固化剂混合物按 H/NCO 当量比为 0.95 的方式混合而成的。研磨湿纸侧层的表面以使总厚度为 5.2mm,用旋转刀沿带的 MD 方向形成多个凹槽(槽宽度为 0.8mm,深度为 0.8mm,间距宽为 2.54mm),由此得到靴形压榨用带。

[0129] 本发明的靴形压榨用带与现有品相比,耐磨损性、抗裂性、耐弯曲疲劳性优异,可以期待耐受现有制品的造纸用靴形压榨用带的 1.5 倍以上的使用。

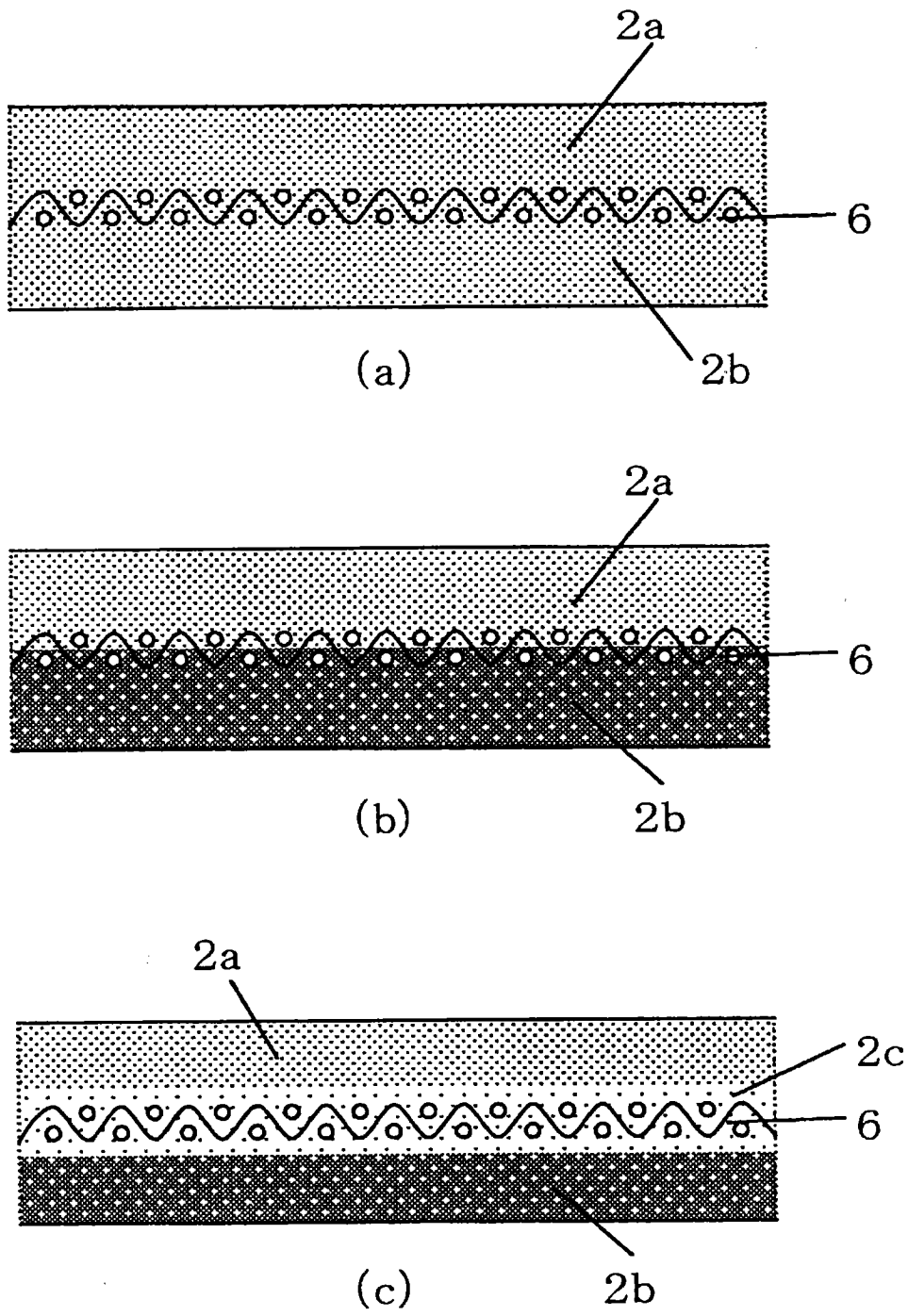


图 1

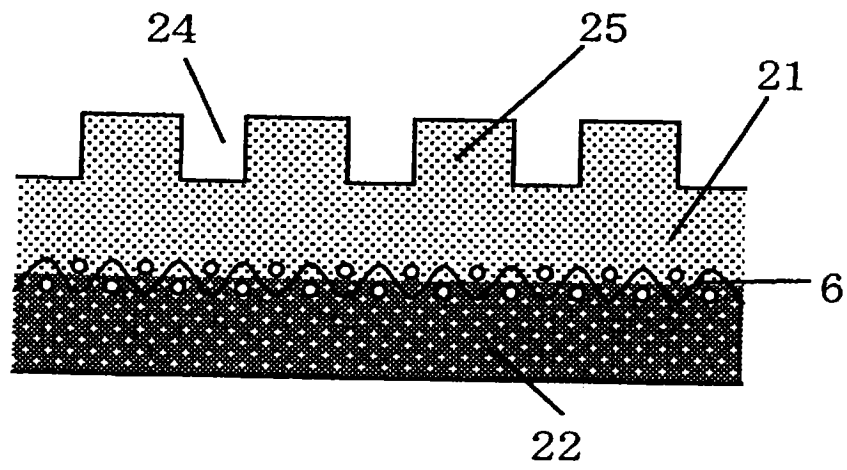


图 2

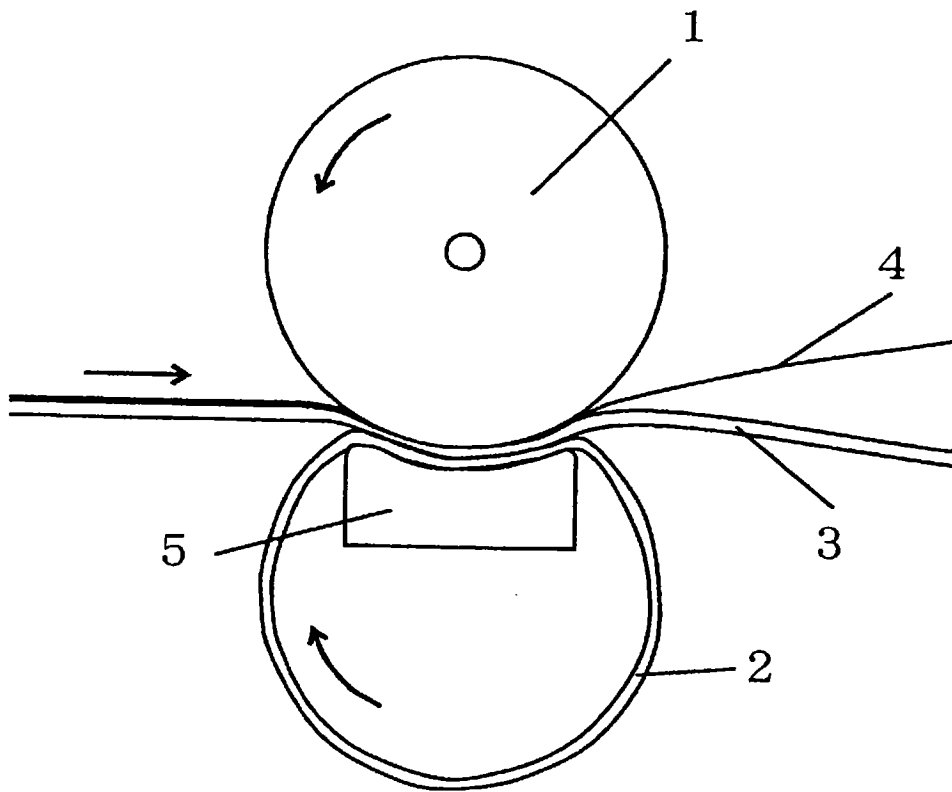


图 3

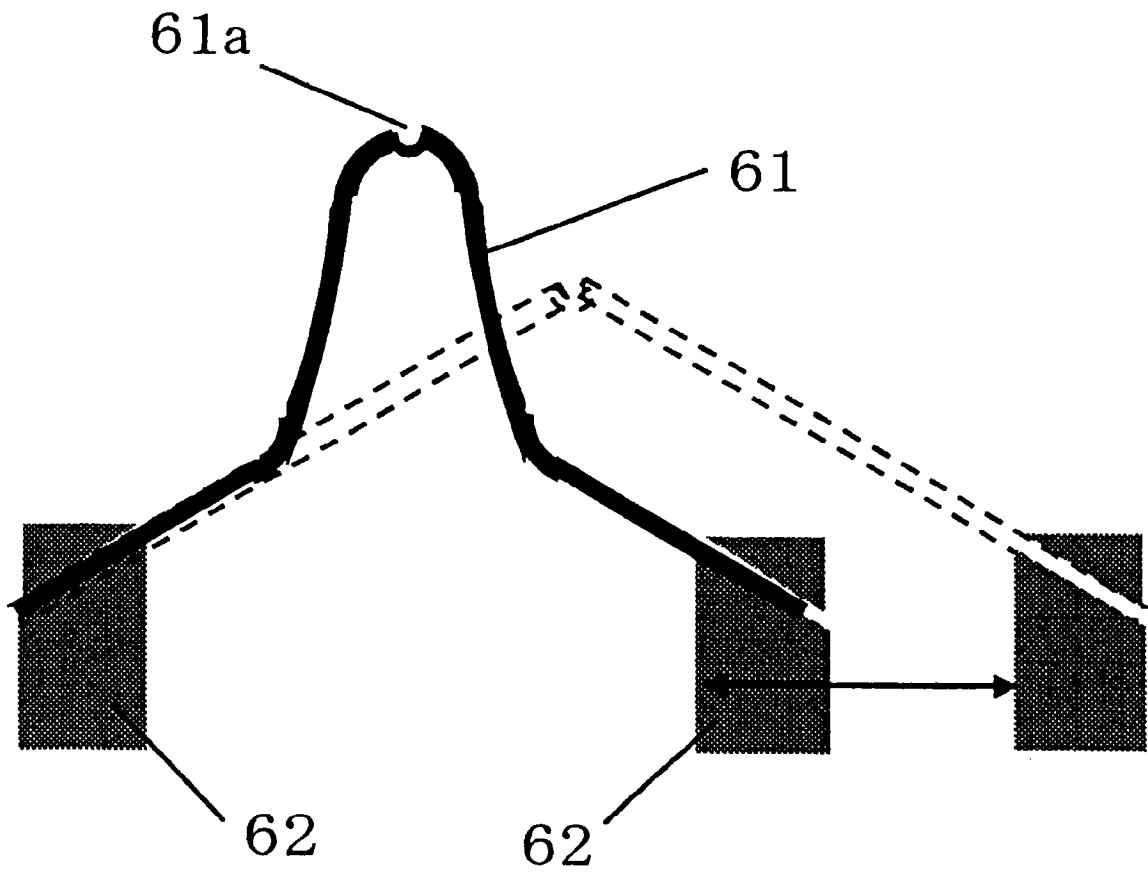


图 4

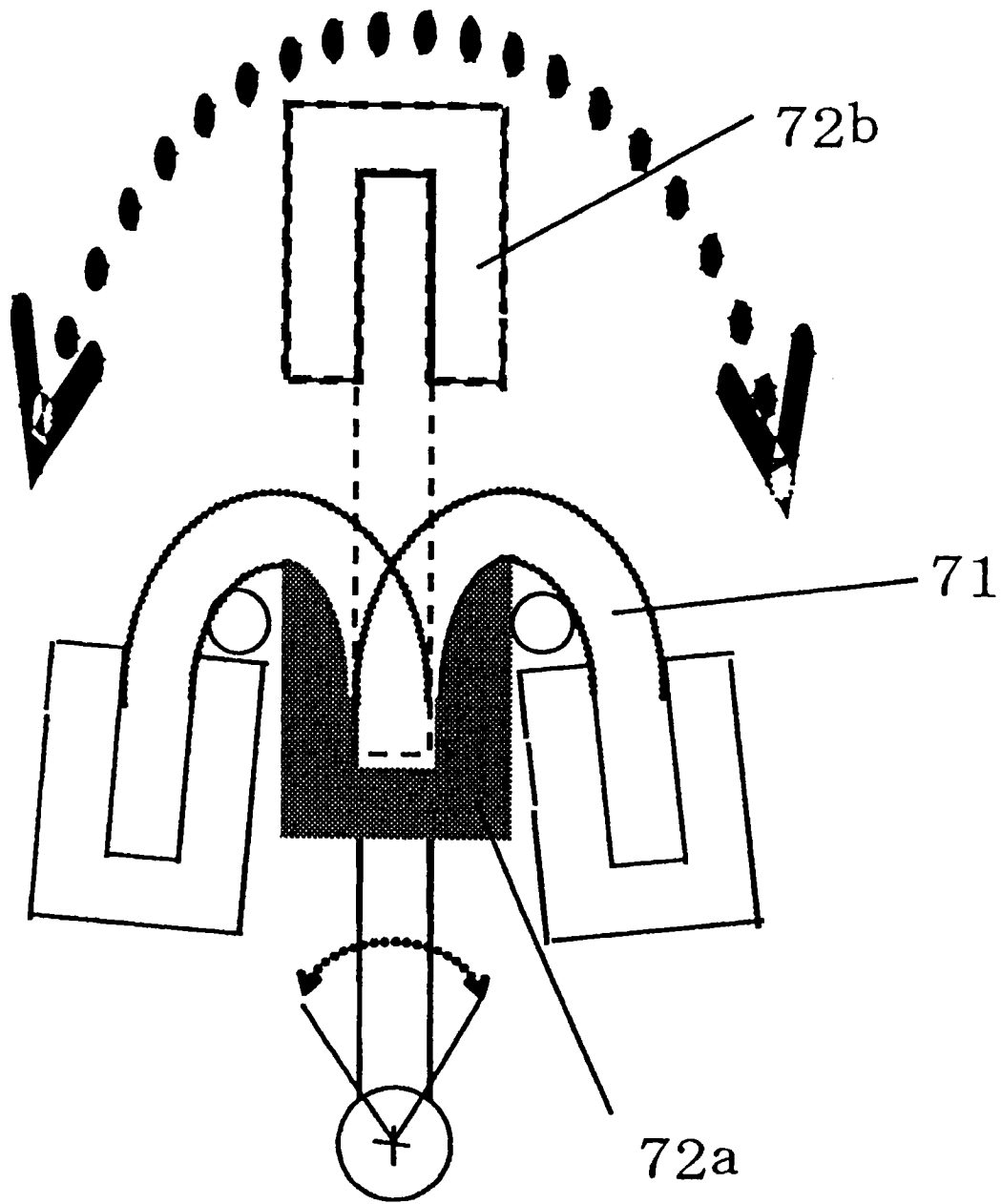


图 5