



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119816535 A

(43) 申请公布日 2025.04.11

(21) 申请号 202380065985.3

(22) 申请日 2023.06.08

(30) 优先权数据

2022-196230 2022.12.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/021300 2023.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/122084 JA 2024.06.13

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 金川善典

(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)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

聚氨酯发泡片的制造方法和合成皮革的制造方法

(57) 摘要

本发明提供以下的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物,特征在于,其含有作为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物的具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物(i),上述多元醇(A)含有:源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)、具有芳香环的多元醇(a2)、以及上述(a2)以外的常温固态的聚酯多元醇(a3)。另外,本发明提供以下的合成皮革的制造方法,特征在于,其是至少具有基材、粘接层和表皮层的合成皮革的制造方法,上述粘接层是通过上述聚氨酯发泡片的制造方法而得到的。

1. 一种聚氨酯发泡片的制造方法,其特征在于,使含有作为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物(i)的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与多元醇组合物(Y)混合而得到混合物,将该混合物以片状的方式涂布在基材上,使水蒸气与所述片状的所述混合物接触而使所述混合物进行水发泡,

所述多元醇(A)含有:

源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)、

具有芳香环的多元醇(a2)、以及

所述(a2)以外的常温固态的聚酯多元醇(a3),

所述多元醇组合物(Y)含有泡化常数 K_w 为10以上的胺催化剂(y1)。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法,其中,所述胺催化剂(y1)并用1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷=三亚乙基二胺和其他胺催化剂。

3. 根据权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法,其中,所述聚碳酸酯多元醇(a1)以源自生物质的碳原子数1~10的二醇为原料。

4. 根据权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法,其中,所述具有芳香环的多元醇(a2)是作为双酚A的环氧烷加成物的聚醚多元醇、或者以双酚A的环氧烷加成物为原料的聚酯多元醇。

5. 根据权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法,其中,所述聚酯多元醇(a3)为选自以二乙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-1)、以1,3-丙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-2)、以二乙二醇、新戊二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-3)、以及以二乙二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-4)中的1种以上。

6. 根据权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法,其中,与所述水蒸气接触时的温度小于 80°C ,且湿度小于95%。

7. 一种合成皮革的制造方法,其特征在于,其是至少具有基材、粘接层和表皮层的合成皮革的制造方法,所述粘接层是通过权利要求1所述的聚氨酯发泡片的制造方法而得到的。

聚氨酯发泡片的制造方法和合成皮革的制造方法

技术领域

[0001] 本发明提供聚氨酯发泡片的制造方法和合成皮革的制造方法。

背景技术

[0002] 在欧洲的二甲基甲酰胺 (DMF) 的使用限制正式化的过程中,迫切需要无溶剂且节能的环境应对型树脂的供给。其中,无溶剂的湿固化型热熔氨基甲酸酯组合物受到关注,并在建筑材料、汽车内饰材料、冰箱、智能手机、个人电脑、导航仪等电气电子设备等的制造中被广泛利用。其中,近年来,以提高由缓冲效果带来的抗冲击性或手感、减少湿固化型热熔氨基甲酸酯组合物的使用量等为目的,使湿固化型聚氨酯热熔组合物发泡并制成发泡固化物的情况增加。

[0003] 作为使上述湿固化型热熔氨基甲酸酯组合物发泡固化的方法,广泛研究了使用水、水蒸气的水发泡法(例如参照专利文献1和2)。然而,谋求具有更加良好的手感的发泡片。

[0004] 另一方面,正如着眼于近年来的海洋塑料问题那样地,对于以摆脱石化资源为目标的生物基树脂的关注度也日渐上升,湿固化型聚氨酯树脂组合物也不例外。然而,被指出若提高生物质度则手感等会降低,这些性能的兼顾是大的课题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2004-115705号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-306526号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 本发明要解决的课题在于提供使用生物质原料来提高生物质度、泡保持性优异、具有良好的手感的聚氨酯发泡片的制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明提供以下的聚氨酯发泡片的制造方法,其特征在于,使含有作为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物(i)的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与多元醇组合物(Y)混合而得到混合物,将该混合物以片状的方式涂布在基材上,使水蒸气与上述片状的上述混合物接触而使上述混合物进行水发泡,上述多元醇(A)含有源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)、具有芳香环的多元醇(a2)、以及上述(a2)以外的常温固态的聚酯多元醇(a3),上述多元醇组合物(Y)含有泡化常数(Kw)为10以上的胺催化剂(y1)。

[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,其是至少具有基材、粘接层和表皮层的合成皮革的制造方法,上述粘接层是通过上述聚氨酯发泡片的制造方法而得到的。

[0014] 发明效果

[0015] 根据本发明的聚氨酯发泡片的制造方法,可得到泡保持性优异、具有良好的手感的聚氨酯发泡片。本发明的聚氨酯发泡片使用生物质原料而使得生物质度高,是环境应对型的片材。另外,上述聚氨酯发泡片也具有优异的粘接性,因此可以特别适宜用作合成皮革的粘接层。

具体实施方式

[0016] 本发明的聚氨酯发泡片的制造方法是使含有作为多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物(i)的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与多元醇组合物(Y)混合而得到混合物,将该混合物以片状的方式涂布在基材上,使水蒸气与上述片状的上述混合物接触而使上述混合物进行水发泡,并且,作为上述多元醇(A)和上述多元醇组合物(Y)而使用特定的物质。

[0017] 上述氨基甲酸酯预聚物(i)可以使用特定的多元醇(A)和多异氰酸酯(B)的反应产物。

[0018] 就上述多元醇(A)而言,在提高树脂的生物质度、且得到优异的泡保持性、手感和粘接性的方面,上述多元醇(A)含有源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)、具有芳香环的多元醇(a2)和上述(a2)以外的常温固态的聚酯多元醇(a3)作为必须成分。

[0019] 源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)在提高树脂的生物质度、表现出粘接剂被膜的优异的机械强度等基础物性的方面是必须的成分。

[0020] 就上述源自生物质的聚四亚甲基二醇而言,例如可以以市售品的形式获得Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”等。

[0021] 作为上述源自生物质的聚碳酸酯多元醇,可以使用优选以源自生物质的碳原子数1~10、更优选3~10的二醇为原料的聚碳酸酯多元醇等,例如可以以市售品的形式获得三菱化学株式会社制“Benebiol NL-2010DB”、三菱化学株式会社制“Benebiol NL-3010DB”、三菱化学株式会社制“Benebiol NL-2000D”、旭化成株式会社制“PCDX222”等。这些聚碳酸酯多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0022] 就上述源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量而言,优选为500~100,000,更优选为700~50,000。需要说明的是,上述源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定而得的值。

[0023] 就上述源自生物质的聚四亚甲基二醇或聚碳酸酯多元醇(a1)的使用量而言,在多元醇(A)中优选为50~90质量%,更优选为60~80质量%。

[0024] 上述具有芳香环的多元醇(a2)得到优异的被膜的柔软性、手感和粘接性,例如可以使用具有芳香环的聚醚多元醇、具有芳香环的聚酯多元醇等。

[0025] 作为上述具有芳香环的聚醚多元醇,例如可以使用双酚A、双酚F及其环氧烷加成物等。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,优选作为双酚A的环氧烷加成物的聚醚多元醇。作为上述环氧烷,优选碳原子数2~8的环氧烷,作为上述环氧烷的加成摩尔数,优选为2~10摩尔,更优选为4~8摩尔。

[0026] 作为上述具有芳香环的聚酯多元醇,例如可以使用下述具有羟基的化合物与多元

酸的反应产物。

[0027] 作为上述具有羟基的化合物,例如可以使用乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、己二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇、甘油、三羟甲基丙烷、双酚A、双酚F、及其环氧烷加成物等。这些之中,优选使用双酚A的环氧烷加成物。另外,作为上述环氧烷,优选碳原子数2~8的环氧烷,作为上述环氧烷的加成摩尔数,优选为2~10摩尔,更优选为4~8摩尔。

[0028] 作为上述多元酸,可以使用己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、二聚酸、癸二酸、十一烷二甲酸、六氢对苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。

[0029] 就上述具有芳香环的多元醇(a2)的数均分子量而言,优选为500~10,000,更优选为500~5,000。需要说明的是,上述具有芳香环的多元醇(a2)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定而得的值。

[0030] 就上述具有芳香环的多元醇(a2)的使用量而言,在多元醇(A)中优选为10~40质量%,更优选为20~30质量%。

[0031] 上述(a2)以外的常温固态的聚酯多元醇(a3)在将泡固定化、抑制粘接剂向布料的渗入、表现出优异的手感的方面上是必须的成分。需要说明的是,上述常温固态表示在25°C不显示流动性。

[0032] 就上述聚酯多元醇(a3)而言,优选为选自以二乙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-1)、以1,3-丙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-2)、以二乙二醇、新戊二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-3)、以及以二乙二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-4)中的1种以上。

[0033] 此外,就上述聚酯多元醇(a3)而言,在提高树脂的生物物质度的方面上,优选以二乙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-1)、和/或以1,3-丙二醇和癸二酸为原料的聚酯多元醇(a3-2)。需要说明的是,作为上述聚酯多元醇的生物物质原料,例如可以以市售品的形式获得源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)、源自生物物质的1,3-丙二醇(Dupont公司制“SUSTERRA 丙二醇”)、源自生物物质的二乙二醇(India Glycols公司制“Bio DEG”)等。

[0034] 另外,就上述聚酯多元醇(a3)而言,在得到更优异的手感的方面上,优选以二乙二醇、新戊二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-3)、和/或以二乙二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-4),特别优选以二乙二醇、新戊二醇和邻苯二甲酸为原料的聚酯多元醇(a3-3)。需要说明的是,关于上述二乙二醇,可以是源自石化的二乙二醇,也可以是源自生物物质的二乙二醇,在提高生物物质度的方面上,优选使用源自生物物质的二乙二醇。

[0035] 就上述聚酯多元醇(a3)的数均分子量而言,优选为500~10,000,更优选为800~5,000。需要说明的是,上述聚酯多元醇(a3)的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定而得的值。

[0036] 就上述聚酯多元醇(a3)的使用量而言,在多元醇(A)中优选为10~30质量%,更优选为10~20质量%。

[0037] 上述多元醇(A)必须含有上述(a1)~(a3)成分,但也可以根据需要含有其他多元醇。就上述多元醇(A)中的上述(a1)~(a3)的合计含有率而言,优选为20质量%以上,更优选为50质量%以上。

[0038] 作为上述其他多元醇,例如可以使用上述(a2)和(a3)以外的聚酯多元醇、上述

(a1)以外的聚碳酸酯多元醇、上述(a1)以外的聚醚多元醇、聚丁二烯多元醇、聚丙烯酸类多元醇等。这些多元醇可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0039] 作为上述其他多元醇的数均分子量,例如可举出500~100,000。需要说明的是,上述其他多元醇的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定而得的值。

[0040] 作为上述多异氰酸酯(B),例如可以使用多亚甲基多苯基多异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯、碳二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二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、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等脂肪族或脂环族多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯可以单独使用,也可以并用2种以上。这些之中,从得到良好的粘接性、反应性和机械物性的方面出发,优选芳香族多异氰酸酯,更优选二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0041] 就上述氨基甲酸酯预聚物(i)的制造方法而言,例如可以通过以下方式制造:在加入有上述多异氰酸酯(B)的反应容器中滴加上述多元醇(A)后进行加热,在上述多异氰酸酯(B)所具有的异氰酸酯基相对于上述多元醇(A)所具有的羟基为过量的条件下进行反应。

[0042] 就制造上述氨基甲酸酯预聚物(i)时的、上述多异氰酸酯(B)所具有的异氰酸酯基与上述多元醇(A)所具有的羟基的当量比([NCO/OH])而言,从粘接性、手感和机械强度的方面出发,优选为1.1~5.0,更优选为1.5~3.5。

[0043] 就上述氨基甲酸酯预聚物(i)的异氰酸酯基含有率(以下,简记为“NCO%”)而言,从粘接性、手感和机械强度的方面出发,优选为1.1~5.0质量%,更优选为1.5~3.5质量%。需要说明的是,上述氨基甲酸酯预聚物(i)的异氰酸酯基含有率表示依照JISK1603-1:2007并通过电位差滴定法测定而得的值。

[0044] 本发明中使用的上述湿固化型聚氨酯热熔组合物(X)含有上述氨基甲酸酯预聚物(i)作为必须成分,但也可以根据需要含有其他添加剂。

[0045] 就上述其他添加剂而言,作为后述的多元醇组合物(Y)以外的添加剂,例如可以使用硅烷偶联剂、触变性赋予剂、抗氧化剂、增塑剂、填充材料、染料、颜料、蜡等。这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0046] 上述多元醇组合物(Y)与上述湿固化型聚氨酯热熔组合物进行混合,由此上述氨基甲酸酯预聚物(i)所具有的异氰酸酯基与上述多元醇组合物(Y)中的多元醇进行反应,使粘度适度上升,能够对水发泡时的聚氨酯发泡片内的泡进行固定化,并且还能够有助于所得到的聚氨酯发泡片的柔软性、机械强度和耐久性。

[0047] 作为上述多元醇,例如可以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇等。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0048] 就上述多元醇组合物(Y)中的上述多元醇的含量而言,优选为0.1~10.0质量%,更优选为0.5~5.0质量%。

[0049] 在本发明中,在得到优异的手感的方面上,上述多元醇组合物(Y)中必须含有泡化常数(Kw)为10以上的胺催化剂(y1)。通过使用上述特定的胺催化剂(y1),能够加快水发泡时的上述氨基甲酸酯预聚物(i)所具有的异氰酸酯基与水的反应,从能够形成大的泡孔的

方面、能够将水发泡时的温度、湿度设定为比以往温和的条件的方面来说,能够得到优异的手感。

[0050] 在本发明中,上述胺催化剂(y1)的泡化常数(Kw)表示甲苯二异氰酸酯(TDI)与水的催化活性常数(L²/(wg·mol·hr)),具体而言,可以参照日本特开2019-85513号公报、日本特开2009-14981号公报等。

[0051] 作为上述特定的胺催化剂(y1),例如可以使用N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA,Kw=159)、N,N,N',N'',N'''-五甲基亚乙基亚丙基三胺(PMEPTA,Kw=21.5)、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚丙基四胺(PMDPTA,Kw=11.6)、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺(HMTETA,Kw=84.8)、双(2-二甲氨基乙基)醚(DMAEE,Kw=25.5)、N,N,N'-三甲基氨基乙基乙醇胺(TMAEEA,Kw=43.4)、双(2-二甲氨基乙基)醚(BDMEE,Kw=117)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷=三亚乙基二胺(TEDA,Kw=14.5)等。这些催化剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0052] 就上述胺催化剂(y1)而言,从得到更优异的手感的方面出发,优选并用上述1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷=三亚乙基二胺和其他胺催化剂,关于该情况下的质量比,从得到更优异的手感的方面出发,优选为1/1~1/10,更优选为1/1~1/5。

[0053] 就上述胺催化剂(y1)的使用量而言,优选为多元醇组合物(Y)中的1.0~20质量%,更优选为1.0~10质量%。

[0054] 上述多元醇组合物(Y)中,除了上述胺催化剂(y1)以外,还可以含有其他添加剂。作为上述其他添加剂,例如可以使用上述(y1)以外的催化剂、整泡剂、阻燃剂、抗静电剂、填充剂、导电剂、吸湿剂、非活性气体、硅烷偶联剂、触变赋予剂、增粘剂、蜡、增塑剂、耐热稳定剂、耐光稳定剂、颜料、抗水解剂等,可以单独使用或组合多种而使用等。这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0055] 就上述多元醇组合物(Y)的使用量而言,相对于上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)100质量份,优选为1.0~50质量份,更优选为1.0~35质量份。

[0056] 接下来,对本发明的聚氨酯发泡片的制造方法进行说明。

[0057] 本发明的聚氨酯发泡片的制造方法包括以下工序:使例如已在70~150℃加热熔融的上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与上述多元醇组合物(Y)进行混合而得到混合物,将该混合物以片状的方式涂布在基材上,使水蒸气与上述片状的上述混合物接触而使上述混合物进行水发泡。

[0058] 作为将上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与上述多元醇组合物(Y)进行混合的方法,例如可举出使用高速混合头、分散机的方法。

[0059] 作为将上述混合物以片状的方式涂布在脱模纸等基材上的方法,例如可举出使用辊涂机、喷涂机、T模涂布机、刮刀涂布机等的方法。作为上述以片状的方式涂布的混合物的厚度,例如可举出50~500μm。

[0060] 使水蒸气与所得到的片状混合物接触而进行水发泡,本发明中所说的“水发泡”这一技术术语是指使用水蒸气中所含的水作为发泡剂,本发明中使用的上述氨基甲酸酯预聚物(i)所具有的异氰酸酯基与该水反应而产生二氧化碳,由此进行发泡。

[0061] 作为与上述水蒸气接触的条件,例如可举出将上述片状混合物表面的气氛温度设定为例如20~120℃、优选小于80℃、更优选20~35℃,将上述片状混合物表面的气氛湿度

设定为例如50%以上、优选60%以上且小于95%、更优选60~85%，将加湿时间设定为0.5秒~10分钟。

[0062] 另外，作为与水蒸气接触的方法，有使用能够将上述混合物的表面的气氛温度、气氛湿度和加湿时间的条件保持恒定的加湿室、水蒸气喷雾装置等的方法，更优选地，使用产生饱和水蒸气的装置时，水蒸气在制造管线循环中不易冷却而形成水滴，因此优选。另外，为了更加提高聚氨酯发泡片厚度精度，优选在加湿处理后并用压实带压机、夹持辊、平面压机等。

[0063] 与上述水蒸气接触后，例如可以以温度20~80℃、相对湿度50~90%的方式熟化0.5~3天。

[0064] 以上，根据本发明的聚氨酯发泡片的制造方法，可得到具有良好的手感的聚氨酯发泡片。另外，上述聚氨酯发泡片还具有优异的粘接性，因此可以特别适宜用作合成皮革的粘接层。

[0065] 接下来，对本发明的合成皮革的制造方法进行说明。

[0066] 上述合成皮革可举出至少具有基材、粘接层和表皮层的合成皮革，并且上述粘接层是通过上述聚氨酯发泡片的制造方法而得到的。

[0067] 作为上述基材，例如可以使用聚酯纤维、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、它们的混纺纤维等形成的无纺布、织布、编织物等纤维基材；使聚氨酯树脂等树脂浸渗于上述无纺布而成的材料；在上述无纺布上进一步设置多孔质层而成的材料；热塑性氨基甲酸酯(TPU)等树脂基材、以及真皮、剖层皮革等。

[0068] 作为形成上述表皮层的材料，例如可以使用水系氨基甲酸酯树脂、溶剂系氨基甲酸酯树脂、无溶剂系氨基甲酸酯树脂、水系丙烯酸类树脂、溶剂系丙烯酸类树脂、无溶剂系丙烯酸类树脂、溶剂系硅树脂、水系硅树脂、无溶剂硅树脂、氯乙烯树脂、热塑性聚氨酯树脂、热塑性聚酯树脂、热塑性酰胺树脂、热塑性聚烯烃树脂等。这些材料可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0069] 作为上述合成皮革的制造方法，例如可举出以下方法：在形成于脱模纸上的表皮层上，以片状的方式涂布将上述湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X)与上述多元醇组合物(Y)混合而得到的混合物，使水蒸气与上述片状的上述混合物接触而使上述混合物如上述那样地进行水发泡，将所得到的发泡片与粘接层和上述基材贴合。

[0070] 在上述表皮层上可以根据需要设置表面处理层(顶涂层)。

[0071] 实施例

[0072] 以下，使用实施例更详细地说明本发明。

[0073] [合成例1]

[0074] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中，投入源自生物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG，数均分子量：2,000”)70质量份、具有芳香环的聚醚多元醇(作为双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物的聚醚多元醇，数均分子量：508)20质量份、源自生物质的聚酯多元醇(源自生物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”，数均分子量：2,000)与源自生物质的二乙二醇(India Glycols公司制“Bio DEG”)的反应产物，数均分子量：2,000)10质量份，在110℃进行减压干燥，脱水至水分量成

为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯33质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.32质量%、生物物质度为60.2质量%的氨基甲酸酯预聚物(i-1),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)。

[0075] [合成例2]

[0076] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,000)70质量份、具有芳香环的聚酯多元醇(双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物、间苯二甲酸以及源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)的反应产物,数均分子量:2,000)20质量份、源自生物物质的聚酯多元醇(源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)与源自生物物质的二乙二醇(India Glycols公司制“Bio DEG”)的反应产物,数均分子量:2,000)10质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯23.5质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.33质量%、生物物质度为65.4质量%的氨基甲酸酯预聚物(i-2),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X2)。

[0077] [合成例3]

[0078] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”)70质量份、具有芳香环的聚酯多元醇(双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物、间苯二甲酸以及源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)的反应产物,数均分子量:2,000)20质量份、源自生物物质的聚酯多元醇(源自生物物质的1,3-丙二醇(Dupont公司制“SUSTERRA 丙二醇”)与源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)的反应产物,数均分子量:2,000)10质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯23.5质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.33质量%、生物物质度为65.4质量%的氨基甲酸酯预聚物(i-3),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X3)。

[0079] [合成例4]

[0080] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,000)70质量份、具有芳香环的聚酯多元醇(双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物、间苯二甲酸以及源自生物物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)的反应产物,数均分子量:2,000)20质量份、源自生物物质的聚酯多元醇(源自生物物质的二乙二醇(India Glycols公司制“Bio DEG”)、新戊二醇以及邻苯二甲酸的反应产物,数均分子量:1,000)10质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯26.5质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.39质量%、生物物质度为63.9质量%的氨基甲酸酯预聚物(i-4),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X4)。

[0081] [比较合成例1]

[0082] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,

000) 100质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯25.0质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.36质量%、生物质度为80质量%的氨基甲酸酯预聚物(iR-1),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR1)。

[0083] [比较合成例2]

[0084] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,000) 70质量份、源自生物质的聚酯多元醇(源自生物质的癸二酸(丰国制油制“Bio Seb”)与源自生物质的二乙二醇(India Glycols公司制“Bio DEG”)的反应产物,数均分子量:2,000) 30质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯25.0质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.36质量%、生物质度为80质量%的氨基甲酸酯预聚物(iR-2),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR2)。

[0085] [比较合成例3]

[0086] 在具备温度计、搅拌机、非活性气体导入口和回流冷凝器的四口烧瓶中,投入源自生物质的聚四亚甲基二醇(Mitsubishi Chemical株式会社制“Bio PTMG”,数均分子量:2,000) 70质量份、具有芳香环的聚醚多元醇(作为双酚A的环氧丙烷6摩尔加成物的聚醚多元醇,数均分子量:508) 30质量份,在110°C进行减压干燥,脱水至水分量成为0.05质量%以下。接下来,冷却至60°C后,加入二苯基甲烷二异氰酸酯25.0质量份,升温至110°C,反应2小时直至异氰酸酯基含量达到恒定,由此得到NCO%为3.36质量%、生物质度为56质量%的氨基甲酸酯预聚物(iR-3),并制成湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR3)。

[0087] [数均分子量的测定方法]

[0088] 合成例等中使用的多元醇的数均分子量表示通过凝胶渗透色谱(GPC)法并在下述条件下测定而得的值。

[0089] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制“HLC-8220GPC”)

[0090] 柱:将东曹株式会社制的下述柱串联连接而使用。

[0091] “TSKgel G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0092] “TSKgel G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0093] “TSKgel G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0094] “TSKgel G2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0095] 检测器:RI(差示折射计)

[0096] 柱温:40°C

[0097] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0098] 流速:1.0mL/分钟

[0099] 注入量:100μL(试样浓度0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0100] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯来制作校准曲线。

[0101] (标准聚苯乙烯)

[0102] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-500”

[0103] 东曹株式会社制“TSKgel 标准聚苯乙烯 A-1000”

- [0104] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-2500”
- [0105] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 A-5000”
- [0106] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-1”
- [0107] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-2”
- [0108] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-4”
- [0109] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-10”
- [0110] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-20”
- [0111] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-40”
- [0112] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-80”
- [0113] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-128”
- [0114] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-288”
- [0115] 东曹株式会社制“TSKge1 标准聚苯乙烯 F-550”

[0116] [制备例1] <表皮膜的制作方法>

[0117] 在作为合成皮革的表皮层用的水系氨基甲酸酯树脂的“HYDRAN WLS 230”(DIC株式会社制)中混合颜料(DILAC BLACK HS6001(DIC株式会社制))和消泡剂(EVONIK株式会社制“TEGO Foamex800”)0.3质量份,使用逗号涂布机,以涂布量成为 $100\text{g}/\text{m}^2$ (wet)的方式均匀涂布在脱模纸(LINTEC株式会社制“EV 130TPD”)上后,在 70°C 干燥2分钟,接下来在 120°C 干燥2分钟,制作了厚度 $30\mu\text{m}$ 的表皮膜。

[0118] [实施例1] <聚氨酯发泡片的制造方法>

[0119] 将合成例1中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)加热至 120°C 并熔融,相对于氨基甲酸酯预聚物(i-1)100质量份,将多元醇组合物3.3质量份用均质分散机以6,000rpm搅拌混合20秒钟,该多元醇组合物是通过混合1,4-丁二醇(以下,简记为“14BG”。)2.0质量份、0.15质量份的PMDETA、0.15质量份的TEDA、硅整泡剂(道康宁公司制“SF-2962”,以下简记为“SF2962”。)1.0质量份而制作的,然后立即使用涂抹器在脱模纸(LINTEC株式会社制“DK-100”)之上以厚度 $200\mu\text{m}$ 进行涂布,贴合 $50\mu\text{m}$ 厚度的聚乙烯膜后,在 30°C 、湿度80%的气氛下用水蒸气加湿1分钟,在温度 23°C 、湿度65%的环境下放置1天,得到了聚氨酯发泡片。

[0120] <合成皮革的制作>

[0121] 将合成例1中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)加热至 120°C 并熔融,相对于氨基甲酸酯预聚物(i-1)100质量份,将多元醇组合物3.3质量份用均质分散机以6,000rpm搅拌混合20秒钟,该多元醇组合物是通过混合1,4-丁二醇(以下,简记为“14BG”。)2.0质量份、0.15质量份的PMDETA、0.15质量份的TEDA、硅整泡剂(道康宁公司制“SF-2962”,以下简记为“SF2962”。)1.0质量份而制作的,然后立即使用涂抹器在上述表皮膜之上以厚度 $200\mu\text{m}$ 进行涂布,贴合人造丝起毛布后,在 30°C 、湿度80%的气氛下利用水蒸气加湿1分钟,在温度 23°C 、湿度65%的环境下放置1天,得到了合成皮革。

[0122] [实施例2]

[0123] 将湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)的种类变更为湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X2),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0124] [实施例3]

[0125] 将湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)的种类变更为湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X3),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0126] [实施例4]

[0127] 将湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X1)的种类变更为湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(X4),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0128] [实施例5]

[0129] 使用HMTETA来代替PMDETA,除此以外,与实施例2同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0130] [实施例6]

[0131] 使用PMDPTA来代替PMDETA,除此以外,与实施例2同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0132] [比较例1] <聚氨酯发泡片的制造方法>

[0133] 将比较合成例1中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR1)加热至120°C并熔融,相对于氨基甲酸酯预聚物(iR-1)100质量份,将多元醇组合物用均质分散机以6,000rpm搅拌混合20秒钟,该多元醇组合物是通过混合0.5质量份的14BG、N,N-二甲基环己胺(Kw=8.3,以下简记为“DMCHA”)0.10质量份、0.1质量份的SF-2962而制作的,然后立即使用涂抹器在脱模纸(LINTEC株式会社制“DK-100”)之上以厚度200 μ m进行涂布,贴合50 μ m厚度的聚乙烯膜后,在30°C、湿度80%的气氛下用水蒸气加湿1分钟,在温度23°C、湿度65%的环境下放置1天,得到了聚氨酯发泡片。

[0134] <合成皮革的制作>

[0135] 将比较合成例1中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR1)加热至120°C并熔融,相对于氨基甲酸酯预聚物(iR-1)100质量份,将多元醇组合物用均质分散机以6,000rpm搅拌混合20秒钟,该多元醇组合物是通过混合0.5质量份的14BG、N,N-二甲基环己胺(Kw=8.3,以下简记为“DMCHA”)0.10质量份、0.1质量份的SF-2962而制作的,然后立即使用涂抹器在上述表皮膜之上以厚度200 μ m进行涂布,贴合人造丝起毛布后,在30°C、湿度80%的气氛下用水蒸气加湿1分钟,在温度23°C、湿度65%的环境下放置1天,得到了合成皮革。

[0136] [比较例2]

[0137] 将湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR1)的种类变更为湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR2),除此以外,与比较例1同样地操作,得到了聚氨酯发泡片和合成皮革。

[0138] [比较例3] <聚氨酯发泡片的制造方法>

[0139] 将比较合成例3中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR3)加热至120°C并熔融后,立即使用涂抹器在脱模纸(LINTEC株式会社制“DK-100”)之上以厚度200 μ m进行涂布,贴合50 μ m厚度的聚乙烯膜后,在30°C、湿度80%的气氛下用水蒸气加湿1分钟,在温度23°C、湿度65%的环境下放置1天,得到了聚氨酯发泡片。

[0140] <合成皮革的制作>

[0141] 将比较合成例3中得到的湿固化型聚氨酯热熔树脂组合物(XR3)加热至120°C并熔融后,立即使用涂抹器在上述表皮膜之上以厚度200 μ m进行涂布,贴合人造丝起毛布后,在30°C、湿度80%的气氛下用水蒸气加湿1分钟,在温度23°C、湿度65%的环境下放置1天,得到了合成皮革。

[0142] [泡保持性的评价方法]

[0143] 对于实施例和比较例中得到的各聚氨酯发泡片,加湿固化后,在气氛温度23°C、相对湿度65%下放置30分钟后,对5cm×5cm见方的面积施加2小时1kg的载荷,通过目视,如下地评价除去载荷后的、泡相对于应力的压碎性。

[0144] A:发泡体的泡得以保持而外观无变化的状态。

[0145] B:发泡体的泡部分地压碎而外观有变化的状态。

[0146] C:发泡体的泡整体地压碎而外观有变化的状态。

[0147] [手感的评价方法]

[0148] 根据用手将实施例和比较例中得到的各合成皮革折弯时的柔软性,如下地进行评价。

[0149] “1”:富有柔软性。

[0150] “2”:有点硬。

[0151] “3”:硬。

[0152] [表1]

表 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0153] 泡保持性的评价	A	A	A	A	A
手感的评价	1	1	1	1	1

[0154] [表2]

表 2	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3
[0155] 泡保持性的评价	A	B	B	C
手感的评价	1	2	2	3

[0156] 作为本发明的制造方法的实施例1~6均得到了生物质度高、泡保持性优异、且手感优异的聚氨酯发泡片。

[0157] 另一方面,比较例1和2均是使用了本发明中的规定以外的多元醇(A)和多元醇组合物(Y)的方式,泡保持性和手感不良。

[0158] 比较例3是使用本发明中的规定以外的多元醇(A)、且不使用多元醇组合物(Y)的方式,泡保持性和手感显著不良。