



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449045 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201080023080. 2

C08G 18/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-125246 2009. 05. 25 JP

CN 1871398 A, 2006. 11. 29, 合成例 1、5 以及实施例 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2011. 11. 25

CN 1220327 A, 1999. 06. 23, 说明书第 9 页第 3-5 段, 第 10 页倒数第 2 段, 实施例 1.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2010/057068 2010. 04. 21

JP 特開 2005-213411 A, 2005. 08. 11, 说明书第 72-106 段.

(87) PCT 申请的公布数据

W02010/137430 JA 2010. 12. 02

审查员 程星光

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岩尾武志 后藤直孝

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08J 9/28 (2006. 01)

B32B 5/18 (2006. 01)

B32B 27/40 (2006. 01)

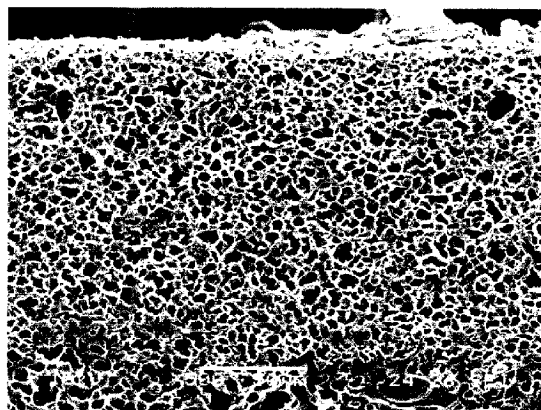
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

多孔体的制造方法以及通过该方法获得的多孔体、层叠体及皮革样片材

(57) 摘要

本发明涉及一种多孔体的制造方法、以及通过该方法获得的多孔体、层叠体及皮革样片材,其特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A)、和选自酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的 1 种以上有机溶剂 (B) 的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使前述聚氨酯树脂 (A) 湿固化。



1. 一种多孔体的制造方法,其特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A)、和选自由酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的1种以上有机溶剂(B)的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使所述聚氨酯树脂(A)湿固化,所述聚氨酯树脂(A)的重均分子量为50000~500000。

2. 根据权利要求1所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)在分子末端具有聚氧乙烯结构。

3. 根据权利要求1所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)是使聚氨酯树脂(A')与聚氧乙烯醇(a3)反应而获得的、在分子末端具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂,所述聚氨酯树脂(A')是使含有选自由聚醚多元醇和聚酯多元醇组成的组中的1种以上多元醇的多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应而获得的、在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯树脂。

4. 根据权利要求1所述的多孔体的制造方法,其中,所述有机溶剂(B)的含量相对于所述聚氨酯树脂组合物中所含的有机溶剂的总量为95~100质量%。

5. 根据权利要求1或4所述的多孔体的制造方法,其中,所述有机溶剂(B)为选自由甲基乙基酮、丙酮和醋酸乙酯组成的组中的1种以上溶剂。

6. 根据权利要求1所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂组合物相对于所述聚氨酯树脂(A)的总量含有50~80质量%所述有机溶剂(B)。

7. 根据权利要求1所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂组合物还含有水,且相对于所述有机溶剂(B)与所述水的总量包含1~30质量%的所述水。

8. 一种多孔体的制造方法,其特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A)、和选自由酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的1种以上有机溶剂(B)、和不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(C)的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使所述聚氨酯树脂(A)与所述聚氨酯树脂(C)湿固化。

9. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)具有5000~20000的重均分子量,并且,所述聚氨酯树脂(C)具有50000~500000的重均分子量。

10. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)与所述聚氨酯树脂(C)的质量比 $[(A)/(C)]$ 为0.1/100~10/100的范围。

11. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)在分子末端具有聚氧乙烯结构。

12. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂(A)是使聚氨酯树脂(A')与聚氧乙烯醇(a3)反应而获得的、在分子末端具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂,所述聚氨酯树脂(A')是使包含选自由聚醚多元醇和聚酯多元醇组成的组中的1种以上多元醇的多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应而获得的、在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯树脂。

13. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述有机溶剂(B)的含量相对于所述聚氨酯树脂组合物中所含的有机溶剂的总量为95~100质量%。

14. 根据权利要求8或13所述的多孔体的制造方法,其中,所述有机溶剂(B)为选自由甲基乙基酮和醋酸乙酯组成的组中的1种以上溶剂。

15. 根据权利要求8所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂组合物相对于所

述聚氨酯树脂(A)和所述聚氨酯树脂(C)的总量含有 50~80 质量 % 的所述有机溶剂(B)。

16. 根据权利要求 8 所述的多孔体的制造方法,其中,所述聚氨酯树脂组合物还含有水,且相对于所述有机溶剂(B)与所述水的总量包含 1~30 质量 % 的所述水。

17. 一种层叠体,其在基材表面层叠有由多孔体形成的多孔层,所述多孔体是通过权利要求 1~16 中的任一项所述的制造方法获得的。

18. 一种皮革样片材,其在基材表面层叠有由多孔体形成的多孔层,所述多孔体是通过权利要求 1~16 中的任一项所述的制造方法获得的。

多孔体的制造方法以及通过该方法获得的多孔体、层叠体 及皮革样片材

技术领域

[0001] 本发明涉及能够用于例如以合成皮革、人工皮革等皮革样片材、透湿防水材料为首的各种领域中的多孔体的制造方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯树脂组合物由于能够形成具备良好的柔软性和强度的固化物,所以一直以来被用于粘接剂、涂布剂、成型材料等各种用途中。其中,对聚氨酯树脂组合物而言,有效利用其良好的柔软的手感,适合用于制造例如以皮革样片材的中间层、表皮层为首的衣服、透湿防水材料等中使用的多孔体。

[0003] 作为使用前述聚氨酯树脂组合物来制造多孔体的方法,以往已知有干式法和湿式法。

[0004] 作为利用前述干式法的多孔体的形成方法,例如已知有如下方法:通过使将油包水型的混合分散液被覆等的基材在短时间内与特定的凝固剂接触,从而形成微多孔性片材(例如参照专利文献1。),所述油包水型的混合分散液由沸点为120℃以下且在25℃的水中的溶解度为1~50g的有机介质和具有规定量的聚氧乙烯基的聚氨酯系聚合物和水形成。

[0005] 但是,干式法由于通常难以回收在多孔体的制造中使用的有机溶剂,所以从最近的降低环境负荷的观点出发并非优选的方法。此外,通过干式法获得的多孔体难以在其表面形成孔,此外,在将聚氨酯树脂组合物涂覆到基材表面时会产生覆皮,所得到的多孔体表面容易附着聚集物,所以,有时引起多孔体的生产效率的降低。

[0006] 另一方面,作为利用湿式法的多孔体的形成方法,例如已知有如下湿式防水加工布的制造法:将含有透湿防水加工用聚氨酯树脂和二甲基甲酰胺和交联剂等的树脂配合液涂布到基材上,并浸渍到二甲基甲酰胺的10%水溶液中使其凝固(例如参照专利文献2。)。前述湿式法由于在一定程度上确立了回收多孔体的制造中使用的有机溶剂的方法,并且,能够防止所得到的多孔体表面的针孔、覆皮的产生,所以作为多孔体的合适的制造方法而在各种用途中实施。

[0007] 但是,通过湿式法获得的多孔体不像通过前述干式法获得的多孔体那样形成多数孔连通的所谓连通孔,容易形成孔各自独立的独立孔,所以,与通过干式法获得的多孔体相比存在透湿性方面较差的倾向。尤其是如形成皮革样片材的中间层的多孔体那样,其膜厚超过约100 μm时,对通过前述湿式法获得的多孔体而言,有时无法赋予实用上充分水平的透湿性。

[0008] 此外,前述湿式法中使用的有机溶剂虽然能够回收反复使用,但是经常作为前述有机溶剂使用的二甲基甲酰胺(DMF)等酰胺系溶剂由于对生物体和环境带来不良影响,所以存在其使用本身受到法律的严格限制的倾向。例如在欧洲,在2013年前完全废止二甲基甲酰胺的使用的可能性很高。

[0009] 如上所述,实际情况是,不使用有对环境等的不良影响之虞的二甲基甲酰胺等酰

胺系溶剂、通过湿式法来制造兼顾了防止聚集物的产生和赋予非常优异的透湿性的多孔体的方法尚未被发现。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 : 日本特开昭 51-41063 号公报

[0013] 专利文献 2 : 日本特开 2007-169486 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明要解决的课题在于提供一种多孔体的制造方法,其不使用有对环境等的不良影响之虞的二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂,通过湿式法在不产生聚集物等的情况下制造具备非常优异的透湿性的多孔体。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等在为解决上述课题而进行的研究过程中,为了发现能代替一直以来在湿式法中使用的二甲基甲酰胺的溶剂而选择各种有机溶剂开展了研究。具体而言,虽对醋酸乙酯等酯系溶剂进行了研究,但使用所述酯系溶剂、通过湿式法获得的多孔体难以在该多孔体中均匀地形成孔,特别是在前述多孔体为厚膜的情况下,有时会引起透湿性的显著降低。

[0018] 另一方面,在通过干式法来形成多孔体时,一直以来,着眼于使用酮系溶剂等,还进行了使用甲基乙基酮等酮系溶剂来代替二甲基甲酰胺。

[0019] 但是,由于干式法从多孔结构的形成机制方面来看是与湿式法完全不同的方法,所以单纯地使用甲基乙基酮等来代替二甲基甲酰胺依然无法在多孔体中均匀地形成孔,特别是前述多孔体为厚膜的情况下,有时无法维持实用上足够水平的透湿性。

[0020] 因此,本发明人等开展了如下研究:采用甲基乙基酮等酮系溶剂、酯系溶剂作为二甲基甲酰胺的代替溶剂,即使在使用所述溶剂的情况下,也可通过湿式法形成所期望的多孔体。

[0021] 其结果发现,作为形成多孔层的树脂,将具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂与前述酮系溶剂、酯系溶剂组合使用时,即使是湿式法,也能够在不产生聚集物等的情况下制造具备非常优异的透湿性的多孔体。

[0022] 即,本发明涉及一种多孔体的制造方法及通过该方法获得的多孔体,其特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A)、和选自由酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的1种以上的有机溶剂(B)的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使前述聚氨酯树脂(A)湿固化。

[0023] 此外,本发明涉及一种多孔体的制造方法及通过该方法获得的多孔体,其特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A)、和选自由酮系溶剂及酯系溶剂组成的组中的1种以上的有机溶剂(B)、和不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(C)的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使前述聚氨酯树脂(A)和前述聚氨酯树脂(C)湿固化。

[0024] 另外,通过本发明获得的多孔体的“多孔”是指利用湿式法使前述聚氨酯树脂组合

物凝固时具有自然获得的程度的多数的孔、及由该孔带来的透湿性。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明的制造方法,能够通过湿式法获得多孔体而不使用有对环境等的不良影响之虞的酰胺系溶剂。此外,前述多孔体由于具有与通过干式法获得的多孔体相匹敌的非常优异的透湿性,所以能够在例如构成衣料、车辆片材、家具片材、鞋、提包等中使用的合成皮革、人工皮革等皮革样片材、手术服、床单等医疗卫生材料、防风・防水片材、抗凝结片材等建筑材料用片材、干燥剂、除湿剂、芳香剂等包装材料、农业用片材、各种隔膜、垫片等的中间层或表皮层等各种用途中使用。

附图说明

[0027] 图 1 是通过扫描型电子显微镜 (SEM) 得到的实施例 5 中获得的多孔体的剖面照片。

[0028] 图 2 是通过 SEM 得到的实施例 5 中获得的多孔体的表面照片。

[0029] 图 3 是通过 SEM 得到的比较例 2 中获得的多孔体的剖面照片。

[0030] 图 4 是通过 SEM 得到的比较例 2 中获得的多孔体的表面照片。

具体实施方式

[0031] 本发明的多孔体的制造方法的特征在于,将含有具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A)、和选自酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的 1 种以上的有机溶剂 (B)、和根据需要而使用的其它添加剂的聚氨酯树脂组合物涂布或含浸于基材表面,接着,使该涂布面或含浸面与水或水蒸汽接触,从而使前述聚氨酯树脂 (A) 凝固。

[0032] 本发明中,通过使用具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A) 作为必须成分,并且组合使用选自酮系溶剂及酯系溶剂组成的组中的 1 种以上的有机溶剂 (B),从而实质上不使用以往的二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂,也能够通过湿式法制造透湿性优异的多孔体。

[0033] 这里,使用不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂来代替前述聚氨酯树脂 (A) 时,具体而言,使用具有聚丙烯结构的聚氨酯树脂等时,难以形成连通孔,有时无法获得具备充分的透湿性的多孔体。此外,使用二甲基甲酰胺来代替前述有机溶剂 (B) 的方法在谋求降低环境负荷的方面并不优选,此外,在多孔体的表面容易产生覆皮、聚集物,此外,难以均匀地形成连通孔,所以,有时无法赋予非常优异的透湿性。

[0034] 作为在前述多孔体的制造方法中使用的聚氨酯树脂 (A),只要分子中具有聚氧乙烯结构,则均可使用,但使用在聚氨酯树脂 (A) 的分子末端具有聚氧乙烯结构的树脂能够大量形成大小比较均匀的孔,其结果是,能够形成兼具优异的透湿性和柔软性的多孔体,故更优选。

[0035] 作为前述聚氨酯树脂 (A),相对于前述聚氨酯树脂 (A) 的总质量,具有 1 ~ 60 质量%前述聚氧乙烯结构时,在获得形成比较均匀的孔而透湿性优异的多孔体的方面是优选的。

[0036] 作为构成前述多孔体的聚氨酯树脂,单独或作为主成分使用前述聚氨酯树脂 (A) 时,作为前述聚氨酯树脂 (A),优选使用相对于前述聚氨酯树脂 (A) 的总量具有 1 ~ 15 质量%的聚氧乙烯结构的树脂,更优选使用具有 2 ~ 10 质量%的聚氧乙烯结构的树脂。

[0037] 另一方面,在构成多孔体的聚氨酯树脂中,与前述聚氨酯树脂(A)一起组合使用不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(C)时,作为前述聚氨酯树脂(A),优选使用相对于前述聚氨酯树脂(A)的总量具有30~60质量%的聚氧乙烯结构的树脂。

[0038] 前述聚氧乙烯结构例如优选为下述通式(1)所示的结构,该通式(1)中的n更优选为1~100的范围的整数,特别优选为10~50的整数。

[0039] [化学式1]

[0040]



[0041] 此外,作为前述聚氧乙烯结构,也可以是前述通式(1)所示那样的结构的一部分与环氧丙烷、四氢呋喃等环状醚化合物反应而获得的结构。

[0042] 此外,作为前述聚氨酯树脂(A),优选使用具有5000~500000的重均分子量的树脂。其中,作为构成多孔体的聚氨酯树脂,单独或作为主成分使用前述聚氨酯树脂(A)时,作为前述聚氨酯树脂(A),优选使用重均分子量50000~500000的比较高分子量的树脂,使用重均分子量100000~300000的树脂时,在获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性、及优异的强度的多孔体的方面更优选。

[0043] 另一方面,作为构成多孔体的聚氨酯树脂,与前述聚氨酯树脂(A)一起组合使用不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(C)时,作为前述聚氨酯树脂(A),优选使用具有5000~20000的重均分子量的树脂,使用具有5000~15000的重均分子量的树脂时,在获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性、及优异的强度的多孔体的方面更优选。另外,此时,作为前述聚氨酯树脂(C),优选使用具有50000~500000的重均分子量的树脂。

[0044] 作为前述具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A),可以使用使多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应而获得的树脂。

[0045] 具体而言,可以使用使该多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应而获得的树脂,作为前述多元醇(a1)使用包含具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1)的物质。此外,作为前述聚氨酯树脂(A),可以适宜使用使多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应而获得的在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯树脂(A')与聚氧乙烯醇(a3)反应而获得的在分子末端具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂。使用前述聚氧乙烯醇(a3)时,作为前述多元醇(a1),也可以使用不包含前述具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1)的物质。

[0046] 作为可以在前述聚氨酯树脂(A)的制造中使用的具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1),例如可以使用聚乙二醇、聚氧乙烯与其它聚氧化烯的嵌段共聚物、无规聚合物等。

[0047] 具体而言,例如可以使用以乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等作为引发剂,使环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧苯乙烷、环氧氯丙烷、四氢呋喃等环氧烷加聚而得到的物质。

[0048] 此外,作为前述引发剂,使用丙二醇、亚丙基二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、二甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、水、己三醇等引发剂的情况下,可以使用用环氧乙烷作为前述环氧烷的物质。

[0049] 作为前述具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1),从获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性的多孔体的观点出发,优选使用具有500~5000的重均分子量的多元醇。

[0050] 此外,作为前述多元醇(a1),可以组合使用前述具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1)以外的其它多元醇。

[0051] 作为前述的其它多元醇,例如可以使用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。其中,从赋予优异的透湿性的观点出发,优选使用包含选自聚醚多元醇和聚酯多元醇组成的组中的1种以上的多元醇。

[0052] 作为可以在前述的其它多元醇中使用的聚醚多元醇,例如可以使用以具有2个以上活性氢原子的化合物的1种或2种以上作为引发剂,加聚环氧烷而得到的物质。

[0053] 作为前述引发剂,例如可以使用丙二醇、亚丙基二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、二甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、水、己三醇等。

[0054] 作为前述环氧烷,例如可以使用环氧丙烷、环氧丁烷、环氧苯乙烷、环氧氯丙烷、四氢呋喃等。

[0055] 作为可以在前述的其它多元醇中使用的聚醚多元醇,优选组合使用聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇。

[0056] 此外,作为可以在前述其它的多元醇中使用的前述聚酯多元醇,例如可以使用使低分子量的多元醇与聚羧酸发生酯化反应而获得的脂肪族聚酯多元醇或芳香族聚酯多元醇、使 ϵ -己内酯等环状酯化合物发生开环聚合反应而获得的聚酯、它们的共聚聚酯等。

[0057] 作为前述低分子量的多元醇,例如可以使用乙二醇、丙二醇等。

[0058] 此外,作为前述聚羧酸,例如可以使用琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、及它们的酐或酯形成性衍生物等。

[0059] 作为前述环状酯化合物,例如可以使用 ϵ -己内酯、 γ -丁内酯等。

[0060] 作为可以在前述的其它多元醇中使用的前述聚碳酸酯多元醇,例如可以使用使碳酸酯与多元醇反应而获得的物质、使光气与双酚A等反应而获得的物质。

[0061] 作为前述碳酸酯,可以使用碳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、环碳酸酯、碳酸二苯酯等。

[0062] 作为可以与前述碳酸酯反应的多元醇,例如可以使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、2,5-己二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2-丁基-2-乙基丙二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚、双酚-A、双酚-F、4,4'-联苯酚等较低分子量的二羟基化合物,聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧四亚甲基二醇等聚醚多元醇、聚己二酸己二醇酯、聚琥珀酸己二醇酯、聚己内酯等聚酯多元醇等。

[0063] 使用前述的其它多元醇时,前述具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1)相对于前述多元醇(a1)的总量在0.1~20质量%的范围内使用时,在获得形成比较均匀的连通孔而具有优异的透湿性的多孔体的方面是优选的。

[0064] 此外,作为前述多元醇(a1),除前述物质以外,根据需要可以在不损害本发明的效果的范围内使用丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分皂化物等。

[0065] 此外,作为能与前述多元醇(a1)反应的多异氰酸酯(a2),可以单独使用或组合2种以上使用例如亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、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、二甲苯二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等含有脂肪族或脂肪族环式结构的多异氰酸酯等。其中,使用前述芳香族多异氰酸酯时,在可获得通过湿式法能够容易凝固的聚氨酯树脂(A)的方面是优选的,尤其更优选使用4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0066] 此外,作为可以在前述聚氨酯树脂(A)的制造中使用的聚氧乙烯醇(a3),例如可以使用聚乙二醇,聚氧乙烯与其它聚氧化烯的嵌段共聚物、无规聚合物等。此外,也适宜使用单末端的羟基被封闭而得到的物质。

[0067] 作为前述聚氧乙烯醇(a3),优选具有1000~5000的重均分子量。

[0068] 此外,制造前述聚氨酯树脂(A)时,根据需要可以使用增链剂。尤其是单独或作为主成分使用前述聚氨酯树脂(A)作为形成多孔体的聚氨酯树脂时,由于优选使用50000~500000的较高分子量的聚氨酯树脂,所以在所述情况下优选组合使用增链剂。

[0069] 作为前述增链剂,例如可以使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3,3'-二羟甲基庚烷、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、3,3'-双(羟甲基)庚烷、二乙二醇、二丙二醇、聚氧丙二醇、聚氧丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、山梨醇、氢醌二羟乙基醚等多元醇、胺化合物、氨基酸、烷醇胺、硅酮改性化合物等,优选使用乙二醇。

[0070] 前述聚氨酯树脂(A)可以通过如下方法制造:例如在无溶剂下或在后述有机溶剂(B)的存在下,将包含前述具有聚氧乙烯结构的多元醇(a1-1)的多元醇(a1)与前述多异氰酸酯(a2)混合并使它们反应的方法。

[0071] 此外,前述聚氨酯树脂(A)也可以通过如下方法制造:例如在无溶剂下或在后述的有机溶剂(B)的存在下,将多元醇(a1)、前述多异氰酸酯(a2)和前述聚氧乙烯醇(a3)混合并使它们反应的方法;例如在无溶剂下或在后述的有机溶剂(B)的存在下,通过将多元醇(a1)与前述多异氰酸酯(a2)混合并使它们反应来制造在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯树脂(A'),接着,将前述聚氨酯树脂(A')与前述聚氧乙烯醇(a3)混合,使前述聚氨酯树脂(A')所具有的异氰酸酯基与前述聚氧乙烯醇(a3)所具有的羟基反应的方法。

[0072] 在制造前述聚氨酯树脂(A)的过程中使用前述增链剂的情况下,前述增链剂可以在将前述多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)混合时使用并使它们反应,此外,也可以在使前述多元醇(a1)与多异氰酸酯(a2)反应来制造在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯树脂(A')之后,将该聚氨酯树脂(A')与增链剂混合并使其反应。

[0073] 在前述多元醇(a1)与前述多异氰酸酯(a2)的反应中,前述多元醇所具有的羟基与前述多异氰酸酯(a2)所具有的异氰酸酯基的当量比例[异氰酸酯基/羟基]优选为0.8~1.1的范围,为0.9~1.0时,由于多孔体中的孔径变得比较均匀,能够兼顾良好的透湿性和柔软的手感,故更优选。另外,使用前述增链剂时,优选在前述当量比例为1.0~1.1的范围内进行反应,使得前述聚氨酯树脂(A')的分子末端变成异氰酸酯基。此外,在使用前述聚氧乙烯醇(a3)将前述聚氧乙烯结构引入聚氨酯树脂的分子末端的情况下,也优选在前述当量比例为1.0~1.1的范围内进行反应,使得前述聚氨酯树脂(A')的分子末端成为异氰酸酯基。

[0074] 通过前述方法获得的聚氨酯树脂(A)优选溶解或分散于前述有机溶剂(B)中,优

选聚氨酯树脂 (A) 的一部分溶解于前述有机溶剂 (B) 中。此外,从抑制前述有机溶剂 (B) 中的聚氨酯树脂 (A) 的固化并长时间维持良好的保存稳定性的观点出发,更优选为前述聚氨酯树脂 (A) 溶解或分散于前述有机溶剂 (B) 与水的混合溶剂中的混合物的状态。具体而言,优选通过在有机溶剂 (B) 的存在下进行前述多元醇 (a1) 与多异氰酸酯 (a2) 的反应而获得聚氨酯树脂 (A) 与有机溶剂 (B) 的混合物,接着混合水。

[0075] 作为前述混合溶剂,优选使用相对于前述混合溶剂的总量包含 1 ~ 30 质量%范围的水的溶剂,使用包含 1 ~ 10 质量%范围的水的溶剂时,在维持良好的保存稳定性的方面更优选。

[0076] 此外,本发明中,制造多孔体时与前述聚氨酯树脂 (A) 一起组合使用聚氨酯树脂 (C) 时,在获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性的多孔体的方面是优选的。

[0077] 作为能与前述聚氨酯树脂 (A) 组合使用的聚氨酯树脂 (C),可以使用不具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂。

[0078] 作为前述不具有聚氧乙烯基的聚氨酯树脂 (C),可以使用使作为可以在前述聚氨酯树脂 (A) 的制造中使用的多元醇而例示的多元醇 (a1) 中除具有聚氧乙烯结构的多元醇 (a1-1) 以外的其它多元醇、和多异氰酸酯 (a2)、和根据需要而使用的前述增链剂反应而获得的树脂。

[0079] 作为可以在前述聚氨酯树脂 (C) 的制造中使用的多元醇 (a4),可以使用作为可以在前述聚氨酯树脂 (A) 的制造中使用的多元醇而例示的多元醇 (a1) 中除具有聚氧乙烯结构的多元醇 (a1-1) 以外的其它多元醇,具体而言,可以使用不具有聚氧乙烯结构的聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇。

[0080] 其中,将不具有聚氧乙烯结构的聚醚多元醇与聚酯多元醇组合使用、或将前述聚酯多元醇与聚碳酸酯多元醇组合使用时,在不易引起覆皮等、获得透湿性优异的多孔体的方面是优选的。

[0081] 作为可以在前述多元醇 (a4) 中使用的聚醚多元醇,可以使用以例如丙二醇、亚丙基二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等作为引发剂,加聚环氧乙烷以外的环氧烷而得到的物质。

[0082] 作为前述环氧烷,例如可以使用环氧丙烷、环氧丁烷、环氧苯乙烷、环氧氯丙烷、四氢呋喃等。

[0083] 作为前述聚醚多元醇,特别优选使用聚氧四亚甲基二醇、聚丙二醇等。

[0084] 此外,作为可以在前述多元醇 (a4) 中使用的聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇,可以使用与作为可以在前述多元醇 (a1) 中使用的多元醇例示的同样的多元醇。

[0085] 前述聚氨酯树脂 (C) 可以通过例如在无溶剂下或在后述的有机溶剂 (B) 的存在下,将前述多元醇 (a4) 与前述多异氰酸酯 (a2) 混合并使其反应来制造。

[0086] 前述多元醇 (a4) 与前述多异氰酸酯 (a2) 的反应中,前述多元醇 (a4) 所具有的羟基与前述多异氰酸酯 (a2) 所具有的异氰酸酯基的当量比例 [异氰酸酯基 / 羟基] 优选为 0.8 ~ 1.1 的范围,为 0.9 ~ 1.0 时,由于多孔体中的孔径会变得比较均匀,能够兼顾良好的透湿性和柔软的手感,故更优选。

[0087] 通过前述方法获得的聚氨酯树脂 (C) 优选溶解或分散于前述有机溶剂 (B) 中。此外,从抑制聚氨酯树脂 (C) 的固化并维持良好的保存稳定性的观点出发,更优选前述聚氨

酯树脂 (C) 溶解或分散于前述有机溶剂 (B) 与水的混合溶剂中而得到的混合物的状态。具体而言,优选通过在有机溶剂 (B) 的存在下进行前述多元醇 (a4) 与多异氰酸酯 (a2) 的反应而获得聚氨酯树脂 (C) 与有机溶剂 (B) 的混合物,接着混合水。

[0088] 作为前述混合溶剂,优选使用相对于前述混合溶剂的总量包含 1 ~ 30 质量%范围的水的溶剂,使用包含 1 ~ 10 质量%的范围水的溶剂时,在维持良好的保存稳定性的方面更优选。

[0089] 将前述聚氨酯树脂 (C) 与前述聚氨酯树脂 (A) 组合使用时,其质量比例 [(A)/(C)] 为 0.1/100 ~ 10/100 的范围时,在不会产生覆皮、获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性的多孔体方面是优选的。

[0090] 接着,对本发明中使用的有机溶剂 (B) 进行说明。

[0091] 本发明中,重要的是,作为使用前述聚氨酯树脂 (A) 等并通过湿式法来制造多孔体时使用的有机溶剂,使用选自酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的 1 种以上溶剂。一直以来,通过湿式法来制造多孔体时,如上所述,使用二甲基甲酰胺 (DMF) 作为有机溶剂,从降低环境负荷等观点出发,理想的是,开发不使用二甲基甲酰胺并通过湿式法来形成多孔体的方法。

[0092] 此外,通过湿式法,难以制造具备与通过以往的干式法获得的多孔体相匹敌的水平透湿性的多孔体,也期望开发通过湿式法来制造具备非常优异的透湿性的多孔体的方法。

[0093] 在这样的状况下,本发明发现,以具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A) 作为必须成分,并且,选择选自酮系溶剂和酯系溶剂组成的组中的 1 种以上的溶剂来代替以往的二甲基甲酰胺,从而即使是湿式法,也能够形成具备非常优异的透湿性的多孔体。

[0094] 这里,使用以往的二甲基甲酰胺来代替前述的有机溶剂 (B) 时,即使在使用前述聚氨酯树脂 (A) 的情况下,有时也会在多孔体表面产生覆皮、或无法形成比较均匀的连通孔。

[0095] 作为可以在前述有机溶剂 (B) 中使用的酮系溶剂,例如可以使用甲基乙基酮、甲基正丙基酮、丙酮、甲基异丁基酮等。

[0096] 此外,作为可以在前述有机溶剂 (B) 中使用的酯系溶剂,例如可以使用甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸异丙酯、醋酸异丁酯、醋酸仲丁酯等。

[0097] 其中,作为前述有机溶剂 (B),使用甲基乙基酮、醋酸乙酯时,在抑制覆皮、聚集物的产生并且获得形成比较均匀的连通孔而具备优异的透湿性的多孔体的方面是优选的。

[0098] 此外,作为前述有机溶剂 (B),使用其沸点为 150℃ 以下且在 25℃ 的水中的溶解度为 50g 以下、更优选为 1 ~ 50g 的溶剂较合适。

[0099] 本发明中,并不排除作为有机溶剂除前述有机溶剂 (B) 以外组合使用其他有机溶剂,前述有机溶剂 (B) 相对于本发明中使用的有机溶剂的总量优选以 95 ~ 100 质量%的范围使用,更优选以 98 质量% ~ 100 质量%的范围使用,更优选以 99 质量% ~ 100 质量%的范围使用,特别优选仅使用有机溶剂 (B)。

[0100] 作为前述其他的有机溶剂,例如可以使用四氢呋喃 (THF)、二噁烷等在水中的溶解度更高的有机溶剂,它们与苯、甲苯、正己烷、1,2-二氯乙烷等在水中的溶解度更低的有机

溶剂的混合溶剂等。

[0101] 与前述有机溶剂 (B) 一起组合使用前述其他有机溶剂时,该混合溶剂的沸点为 150℃ 以下且在 25℃ 的水中的溶解度为 50g 以下、更优选为 1 ~ 50g 较合适。

[0102] 此外,本发明中,如上所述,除有机溶剂 (B) 以外,也可以组合使用其它有机溶剂。作为前述其它有机溶剂,例如可以使用四氢呋喃、二噁烷等。

[0103] 前述有机溶剂 (B) 相对于本发明中使用的前述聚氨酯树脂 (A) 及聚氨酯树脂 (C) 的总量优选以 50 ~ 80 质量%的范围使用,更优选为 60 ~ 80 质量%的范围。

[0104] 本发明中使用的聚氨酯树脂组合物可以通过例如将在无溶剂下制造的前述聚氨酯树脂 (A) 与前述有机溶剂 (B) 混合来制造。此外,通过在有机溶剂 (B) 的存在下使前述多元醇 (a1) 与前述多异氰酸酯 (a2) 等反应,也可以制造由聚氨酯树脂 (A) 与有机溶剂 (B) 的混合物组成的聚氨酯树脂组合物。

[0105] 此外,组合使用前述聚氨酯树脂 (C) 时,也可以通过将分别制造的聚氨酯树脂 (A) 和聚氨酯树脂 (C) 与有机溶剂 (B) 混合来制造。此外,在有机溶剂 (B) 的存在下进行聚氨酯树脂 (C) 的制造时,也可以通过将前述聚氨酯树脂 (A) 与有机溶剂 (B) 的混合物和聚氨酯树脂 (C) 与有机溶剂 (B) 的混合物混合来制造。

[0106] 此外,从维持前述聚氨酯树脂组合物的良好的保存稳定性的观点出发,前述聚氨酯树脂组合物优选含有水。

[0107] 前述水相对于前述聚氨酯树脂组合物中所含的有机溶剂 (B) 与水的总量优选为 1 ~ 30 质量%的范围,更优选为 1 ~ 10 质量%的范围。

[0108] 前述聚氨酯树脂组合物中,除前述物质以外,也可以根据需要含有其它添加剂。

[0109] 作为前述添加剂,也可以被例如有机系颜料、无机系颜料着色,根据需要可以在不阻碍本发明的效果的范围内进一步使用溴系阻燃剂、氯系阻燃剂、增塑剂、软化剂、稳定剂、蜡、消泡剂、分散剂、渗透剂、表面活性剂、各种填料、防霉剂、抗菌剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐候稳定剂、荧光增白剂、抗老化剂、增稠剂等通常使用的添加剂。

[0110] 作为使用通过前述方法获得的聚氨酯树脂组合物并通过湿式法来制造多孔体的方法,可列举出例如如下方法:在基材表面上涂布或含浸前述聚氨酯树脂组合物,接着,使该涂布面与水或水蒸汽接触,通过湿式法使前述聚氨酯树脂组合物中所含的聚氨酯树脂 (A)、聚氨酯树脂 (C) 凝固,从而形成多孔体,接着,根据需要用水、温水洗涤多孔体表面并进行干燥,从而制造。

[0111] 作为涂布前述聚氨酯树脂组合物等的基材,可以使用由无纺布、织布、编织物制成的基材、树脂薄膜等。作为构成前述基材的物质,例如可以使用聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯酸纤维、聚氨酯纤维、醋酸酯纤维、人造丝纤维、聚乳酸纤维、棉、麻、绢、羊毛、它们的混纺纤维等。

[0112] 也可以根据需要对前述基材的表面实施抗静电加工、脱模处理加工、拒水加工、吸水加工、抗菌防臭加工、抑菌加工、紫外线屏蔽加工等。

[0113] 作为在所述基材表面涂布或含浸前述聚氨酯树脂组合物的方法,可列举出例如凹版涂布法、刮刀涂布法、管式涂布 (pipe coater) 法、逗点涂布 (comma coater) 法。此时,从调整聚氨酯树脂组合物的粘度而提高涂布操作性等的观点出发,也可以根据需要使用有机溶剂 (B)、水等。

[0114] 此外,作为前述聚氨酯树脂组合物,使用在即将涂布或含浸于前述基材表面之前,相对于 100 质量份前述聚氨酯树脂组合物供给 10 ~ 100 质量份有机溶剂 (B)、或者进一步供给 10 ~ 100 质量份的范围的水的组合物时,在有效地形成比较均匀的多数孔的方面是优选的,更优选使用 30 ~ 80 质量份的范围的水。

[0115] 由通过前述方法涂布或含浸的聚氨酯树脂组合物形成的涂膜的膜厚优选为 0.5mm ~ 5.0mm 左右,更优选为 0.5mm ~ 3mm 左右。

[0116] 作为使涂布或含浸前述聚氨酯树脂组合物而形成的涂布面与水或水蒸汽接触的方法,可列举出:例如将设置有由前述聚氨酯树脂组合物形成的涂布层、含浸层的基材浸渍到水浴中的方法、用喷雾器等在前述涂布面上喷雾水蒸汽的方法等。前述浸渍优选在 25 ~ 60℃左右的温水浴中进行 10 分钟 ~ 60 分钟左右。此外,喷雾前述水蒸汽时,也优选喷雾 10 分钟 ~ 60 分钟左右调整至 25 ~ 60℃左右的温水。

[0117] 通过前述方法形成的多孔体优选根据需要使用常温的水、约 30 ~ 60℃左右的温水洗涤其表面,接着进行干燥。前述干燥优选使用调整至 80℃ ~ 120℃左右的干燥机等,进行 10 ~ 30 分钟左右。

[0118] 通过以上方法获得的多孔体具有由均匀且微细的连通孔形成的多孔结构。前述孔的大小可以根据用途等适当调整,但从兼顾优异的透湿性、柔软的手感、强度等的观点出发,优选直径为 1 μm ~ 10 μm 的物质。本发明中获得的多孔体由于是多数这样的孔相连的连通孔,所以与通过以往的湿式法获得的多孔体相比具有格外优异的透湿性,并且具有与通过以往的干式法获得的多孔体相匹敌的水平的优异的透湿性。

[0119] 此外,前述多孔体的厚度可以通过调整聚氨酯树脂 (A)、聚氨酯树脂 (C) 的组成等,根据用途等适当调整,从兼顾优异的透湿性和柔软的手感的观点出发,优选为 10 μm ~ 500 μm 的范围的多孔膜或多孔薄膜状。

[0120] 通过前述方法获得的多孔体的透湿度通过依据日本工业标准 JIS L 1099-1993 A-1 法 (氯化钙法) 的透湿度试验方法来测定时,优选为 4000 ~ 20000g/m² · 24hrs 的范围,更优选为 5000 ~ 20000g/m² · 24hrs 的范围。

[0121] 如上所述,通过本发明的制造方法获得的多孔体由于具有优异的透湿性、通气性,并且具有柔软的手感,所以可以用于在例如构成衣料、车辆片材、家具片材、鞋、提包等所使用的合成皮革、人工皮革等皮革样片材、手术服、床单等医疗卫生材料、防风·防水片材、抗凝结片材等建筑材料用片材、干燥剂、除湿剂、芳香剂等包装材料、农业用片材、各种隔膜、垫片等的中间层或表皮层等各种用途中。

[0122] 实施例

[0123] 以下,通过实施例来进一步具体说明本发明。

[0124] [实施例 1]

[0125] (聚氨酯树脂组合物 (I) 的制备)

[0126] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯 (重量分子量 2000)、3 质量份聚乙二醇 (重均分子量 1540) 及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (A'-1) 与甲基乙基酮的混合物。

[0127] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份甲基乙基酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 416 质量份甲基乙基酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质量份水,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A-1)和甲基乙基酮和水的聚氨酯树脂组合物(I)(不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa·s)。前述聚氨酯树脂组合物(I)即使在 25℃的环境下放置 2 个月的情况下,也基本没有增稠,具有良好的保存稳定性。

[0128] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0129] 在由聚酯纤维形成的无纺布的表面,使用逗点涂布机涂布前述聚氨酯树脂组合物(I),使得涂布膜厚达到约 1.2mm,接着,将前述涂布物在调整为 25℃的水中浸渍 10 分钟,使前述聚氨酯树脂组合物(I)中所含的聚氨酯树脂(A-1)湿固化。

[0130] 接着,通过将前述涂布物在调整为 50℃的温水中浸渍 30 分钟来洗涤其表面,然后用调整为 100℃的热风干燥机干燥 20 分钟,从而获得形成有均匀且微细的连通孔的多孔体(I-1)及在前述无纺布表面层叠有该多孔体(I-1)的皮革样片材(I-2)。

[0131] [实施例 2]

[0132] (聚氨酯树脂组合物(II)的制备)

[0133] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇(重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯(重量分子量 2000)、3 质量份聚乙二醇(重均分子量 1540)及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份丙酮中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯(A'-2)与丙酮的混合物。

[0134] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份丙酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 416 质量份丙酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质量份水,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A-2)和丙酮和水的聚氨酯树脂组合物(II)(不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa·s)。

[0135] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0136] 使用聚氨酯树脂组合物(II)来代替聚氨酯树脂组合物(I),除此以外通过与前述实施例 1(多孔体及皮革样片材的制作)同样的方法,制作了多孔体(II-1)及皮革样片材(II-2)。

[0137] [实施例 3]

[0138] (聚氨酯树脂组合物(III)的制备)

[0139] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇(重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯(重量分子量 2000)、3 质量份在单末端具有 1 个羟基的聚乙烯醇(M-2000、日本油脂株式会社制造、重均分子量 2000)及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯(A'-3)与甲基乙基酮的混合物。

[0140] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份甲基乙基酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 416 质量份甲基乙基酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质

量份水,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A-3) 和甲基乙基酮和水的聚氨酯树脂组合物 (III) (不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa · s)。

[0141] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0142] 使用聚氨酯树脂组合物 (III) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (III-1) 及皮革样片材 (III-2)。

[0143] [实施例 4]

[0144] (聚氨酯树脂组合物 (IV) 的制备)

[0145] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯 (重量分子量 2000)、3 质量份在单末端具有 1 个羟基的聚乙烯醇 (M-2000、日本油脂株式会社制造、重均分子量 2000) 及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份丙酮中,在搅拌下在 60℃ 下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (A'-4) 与丙酮的混合物。

[0146] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份丙酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃ 下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给丙酮 416 质量份,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质量份水,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A-4) 和丙酮和水的聚氨酯树脂组合物 (IV) (不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa · s)。

[0147] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0148] 使用聚氨酯树脂组合物 (IV) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (IV-1) 及皮革样片材 (IV-2)。

[0149] [实施例 5]

[0150] (聚氨酯树脂组合物 (V) 的制备)

[0151] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 214 质量份聚丙二醇 (重量分子量 2000) 及 39 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 330 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 80℃ 下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (A'-5) 与甲基乙基酮的混合物。

[0152] 接着,向前述聚氨酯 (A'-5) 与甲基乙基酮的混合物中供给 147 质量份聚乙二醇 (重量分子量 1540),在 70℃ 下反应 6 小时,反应结束后,供给 159 质量份甲基乙基酮,从而获得含有重均分子量为 7500 的聚氨酯树脂 (A-5) 和甲基乙基酮的混合物 (不挥发成分约 45 质量%)。

[0153] 另一方面,在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 106 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯 (重量分子量 2000) 及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 60℃ 下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (C'-1) 与甲基乙基酮的混合物。

[0154] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份甲基乙基酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃ 下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 416 质量份甲基乙基酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质

量份水,从而获得不具有聚氧乙烯结构的重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-1) 和甲基乙基酮和水的混合物 (不挥发成分 30 质量%)。

[0155] 接着,相对于 975 质量份前述获得的聚氨酯树脂 (C-1)、甲基乙基酮与水的混合物,供给 25 质量份前述含有聚氨酯树脂 (A-5) 和甲基乙基酮的混合物,并进行搅拌,从而获得含有重均分子量 7500 的聚氨酯树脂 (A-5) 和重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-1) 和甲基乙基酮和水的聚氨酯树脂组合物 (V) (不挥发成分约 30 质量%、粘度 15000mPa·s、前述聚氨酯树脂 (A-5) 与前述聚氨酯树脂 (C-1) 的质量比例 $[A-5/C-1] = 1/26$)。

[0156] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0157] 使用聚氨酯树脂组合物 (V) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (V-1) 及皮革样片材 (V-2)。

[0158] [实施例 6]

[0159] (聚氨酯树脂组合物 (VI) 的制备)

[0160] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 214 质量份聚丙二醇 (重量分子量 2000) 及 39 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 330 质量份丙酮中,在搅拌下在 80℃ 下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (A'-6) 与丙酮的混合物。

[0161] 接着,向前述聚氨酯 (A'-6) 与丙酮的混合物中供给 147 质量份聚乙二醇 (重量分子量 1540),在 70℃ 下反应 6 小时,反应结束后,供给 159 质量份丙酮,从而获得含有重均分子量为 7500 的聚氨酯树脂 (A-6) 和丙酮的混合物 (不挥发成分约 45 质量%)。

[0162] 另一方面,在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 106 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯 (重量分子量 2000) 及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份丙酮中,在搅拌下在 60℃ 下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (C'-2) 与丙酮的混合物。

[0163] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份丙酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃ 下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 416 质量份丙酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,反应结束后,供给 30 质量份水,从而获得含有不具有聚氧乙烯结构的重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-2) 和丙酮和水的混合物 (不挥发成分 30 质量%)。

[0164] 接着,相对于 975 质量份前述获得的聚氨酯树脂 (C-2) 和丙酮和水的混合物,供给 25 质量份前述含有聚氨酯树脂 (A-6) 和丙酮的混合物,并进行搅拌,从而获得含有重均分子量 7500 的聚氨酯树脂 (A-6) 和重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-2) 和甲基乙基酮和水的聚氨酯树脂组合物 (VI) (不挥发成分约 30 质量%、粘度 15000mPa·s、前述聚氨酯树脂 (A-6) 与前述聚氨酯树脂 (C-2) 的质量比例 $[A-6/C-2] = 1/26$)。

[0165] 使用聚氨酯树脂组合物 (VI) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (VI-1) 及皮革样片材 (VI-2)。

[0166] [实施例 7]

[0167] (聚氨酯树脂组合物 (VII) 的制备)

[0168] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子

量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯(重量分子量 2000)、3 质量份聚乙二醇(重均分子量 1540)及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯(A'-7)与甲基乙基酮的混合物。

[0169] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份甲基乙基酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 446 质量份甲基乙基酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A-7)和甲基乙基酮的聚氨酯树脂组合物(VII)(不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa·s)。前述聚氨酯树脂组合物(VII)在 25℃的环境下放置 2 个月时增稠,从长时间的保存稳定性的方面来看有些差。

[0170] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0171] 在由聚酯纤维形成的无纺布的表面,用逗点涂布机涂布刚制备后的聚氨酯树脂组合物(VII),使得涂布膜厚达到约 1.2mm,接着,将前述涂布物在调整为 25℃的水中浸渍 10 分钟,从而使前述聚氨酯树脂组合物(VII)中所含的聚氨酯树脂(A-7)湿固化。

[0172] 接着,通过将前述涂布物在调整为 50℃的温水中浸渍 30 分钟来洗涤其表面,然后用调整为 100℃的热风干燥机干燥 20 分钟,从而获得形成有均匀且微细的连通孔的多孔体(VII-1)及在前述无纺布表面层叠有该多孔体(VII-1)的皮革样片材(VII-2)。

[0173] [比较例 1]

[0174] (聚氨酯树脂组合物(VIII)的制备)

[0175] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇(重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯(重量分子量 2000)、3 质量份聚乙二醇及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份甲基乙基酮中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯(A'-8)与甲基乙基酮的混合物。

[0176] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份甲基乙基酮和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 446 质量份甲基乙基酮,边调整前述混合物的粘度边继续反应,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂(A-8)和甲基乙基酮的聚氨酯树脂组合物(VIII)(不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa·s)。

[0177] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0178] 在由聚酯纤维形成的无纺布的表面,用逗点涂布机涂布前述聚氨酯树脂组合物(VIII),使得涂布膜厚达到约 1.2mm,接着,用调整为 70℃的干燥机将前述涂布物干燥 20 分钟、接着用调整为 120℃的干燥机干燥 20 分钟的干式法,由此获得在前述无纺布表面层叠有多孔体(VIII-1)的皮革样片材(VIII-2)。

[0179] [比较例 2]

[0180] (聚氨酯树脂组合物(IX)的制备)

[0181] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 103 质量份聚氧四亚甲基二醇(重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯(重量分子量 2000)、3 质量份聚乙二醇及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份二甲基甲酰胺中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯(A'-9)与甲基乙基酮的混合物。

[0182] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份二甲基甲酰胺和 21 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 446 质量份二甲基甲酰胺,边调整前述混合物的粘度边继续反应,从而获得含有重均分子量 120000 的具有聚氧乙烯结构的聚氨酯树脂 (A-9) 和二甲基甲酰胺的聚氨酯树脂组合物 (IX) (不挥发成分 30 质量%、粘度 15000mPa·s)。

[0183] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0184] 使用聚氨酯树脂组合物 (IX) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (IX-1) 及皮革样片材 (IX-2)。

[0185] [比较例 3]

[0186] (聚氨酯树脂组合物 (X) 的制备)

[0187] 在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 214 质量份聚丙二醇 (重量分子量 2000) 及 39 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 330 质量份二甲基甲酰胺中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (A'-10) 与二甲基甲酰胺的混合物。

[0188] 接着,向前述聚氨酯 (A'-10) 与二甲基甲酰胺的混合物中供给 147 质量份聚乙二醇 (重量分子量 1540),在 70℃下反应 6 小时,前述反应结束后,添加 159 质量份二甲基甲酰胺,从而获得含有重均分子量为 7500 的聚氨酯树脂 (A-10) 和二甲基甲酰胺的混合物 (不挥发成分 45 质量%)。

[0189] 另一方面,在具有搅拌机、温度计的反应装置中,使 106 质量份聚氧四亚甲基二醇 (重量分子量 1800)、70 质量份聚己二酸丁二醇酯 (重量分子量 2000) 及 103 质量份 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯在 128 质量份二甲基甲酰胺中,在搅拌下在 60℃下反应 2 小时,从而获得在分子末端具有异氰酸酯基的聚氨酯 (C'-3) 与二甲基甲酰胺的混合物。

[0190] 接着,在搅拌下,向前述混合物中添加 126 质量份二甲基甲酰胺和 24 质量份作为增链剂的乙二醇,在 60℃下反应 4 小时。添加前述乙二醇后,随着混合物的粘度上升,连续地供给 446 质量份二甲基甲酰胺,边调整前述混合物的粘度边继续反应,从而获得不具有聚氧乙烯结构的重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-3) 与二甲基甲酰胺的混合物 (不挥发成分约 30 质量%)。

[0191] 接着,相对于 975 质量份前述获得的聚氨酯树脂 (C-3) 与二甲基甲酰胺的混合物,供给 25 质量份前述含有聚氨酯树脂 (A-9) 和二甲基甲酰胺的混合物,并进行搅拌,从而获得含有重均分子量 7500 的聚氨酯树脂 (A-10) 和重均分子量 120000 的聚氨酯树脂 (C-3) 和二甲基甲酰胺的聚氨酯树脂组合物 (X) (不挥发成分约 30 质量%、粘度 15000mPa·s、前述聚氨酯树脂 (A-10) 与前述聚氨酯树脂 (C-3) 的质量比例 $[A-9/C-3] = 1/26$)。

[0192] (多孔体及皮革样片材的制作)

[0193] 使用聚氨酯树脂组合物 (X) 来代替聚氨酯树脂组合物 (I),除此以外通过与前述实施例 1 (多孔体及皮革样片材的制作) 同样的方法,制作了多孔体 (X-1) 及皮革样片材 (X-2)。

[0194] [聚氨酯树脂的重均分子量的测定方法]

[0195] 前述聚氨酯树脂的数均分子量通过利用聚苯乙烯换算的凝胶渗透色谱法 (GPC;

柱:KD-806M(昭和电工株式会社制造)、洗脱液:二甲基甲酰胺)来测定。测定中制备、使用了前述聚氨酯树脂的二甲基甲酰胺溶液(不挥发成分;0.4质量%)。

[0196] (聚氨酯树脂组合物的粘度的测定方法)

[0197] 前述聚氨酯树脂组合物的粘度如下测定:将100质量份前述聚氨酯树脂组合物装入玻璃瓶中,通过将其浸渍到水温温度设定为25℃的恒温水槽中从而调整为25℃,接着,使用数字粘度计TV-10(TOKISANG YO制造),在测定温度:25℃、转速:12rpm、旋转棒:批次No.4的条件下进行测定。

[0198] (透湿度的测定方法)

[0199] 通过依据日本工业标准JIS L 1099-1993 A-1法(氯化钙法)的透湿度试验方法来测定通过前述方法获得的皮革样片材的透湿度,将该测定值换算成每24小时的透湿量。

[0200] [表面外观的评价方法]

[0201] 使用扫描型电子显微镜(SEM)观察构成通过前述方法获得的皮革样片材的多孔体表面,确认多孔体表面有无聚集物的附着。

[0202] [环境适应性]

[0203] 将在不使用二甲基甲酰胺的情况下能够通过湿式法形成多孔体的情况评价为“○”,将通过干式法进行的、在不使用二甲基甲酰胺的情况下能够形成多孔体但有机溶剂的回收等困难的情况评价为“△”,将通过使用二甲基甲酰胺而形成有多孔体的情况、或无法形成多孔体的情况评价为“×”。

[0204] 图1是使用扫描型电子显微镜(SEM),以倍率500拍摄构成实施例5中获得的皮革样片材的多孔体的剖面而得到的照片。

[0205] 图2是使用扫描型电子显微镜(SEM),以倍率500拍摄构成实施例5中获得的皮革样片材的多孔体表面而得到的照片。

[0206] 由图1及图2可以判断,实施例5中获得的多孔体中形成有比较均匀且微细的贯通的多孔结构(连通孔)。

[0207] 图3是使用扫描型电子显微镜(SEM),以倍率500拍摄构成比较例2中获得的皮革样片材的多孔体的剖面而得到的照片。

[0208] 图4是使用扫描型电子显微镜(SEM),以倍率500拍摄构成比较例2中获得的皮革样片材的多孔体的表面而得到的照片。

[0209] 由图3及图4可以明确判断,虽然比较例2中获得的多孔体中形成有细长结构的空隙(孔),但它们未形成贯通的微细的多孔结构(连通孔)。

[0210] [表1]

[0211]

表1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
聚氨酯树脂 (A)	A-1 300质量份	A-2 300质量份	A-3 300质量份	A-4 300质量份	A-5 11.25质量份
聚氨酯树脂 (C)	-	-	-	-	C-1 292.5质量份
有机溶剂 (B)	MEK 670质量份	丙酮 670质量份	MEK 670质量份	丙酮 670质量份	MEK 667质量份
水	30质量份	30质量份	30质量份	30质量份	29.25质量份
多孔层形成 方法	湿式法	湿式法	湿式法	湿式法	湿式法
透湿性 (g/m ² ·24h)	8900	8900	9500	9500	9600
表面外观(有 无聚集物)	无	无	无	无	无
环境适应性	○	○	○	○	○

[0212] [表2]

[0213]

表2	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
聚氨酯树脂 (A)	A-6 11.25质量份	A-7 300质量份	A-8 300质量份	A-9 300质量份	A-10 11.25重量份
聚氨酯树脂 (C)	C-2 292.5质量份	-	-	-	C-3 292.5质量份
有机溶剂 (B)	丙酮 667质量份	MEK 700质量份	MEK 700质量份	DMF 700质量份	DMF 696.3质量份
水	29.25质量份	-	-	-	-
多孔层形成 方法	湿式法	湿式法	干式法	湿式法	湿式法
透湿性 (g/m ² ·24h)	9600	8900	8900	3800	3800
表面外观(有 无聚集物)	无	无	有	无	无
环境适应性	○	○	△	×	×

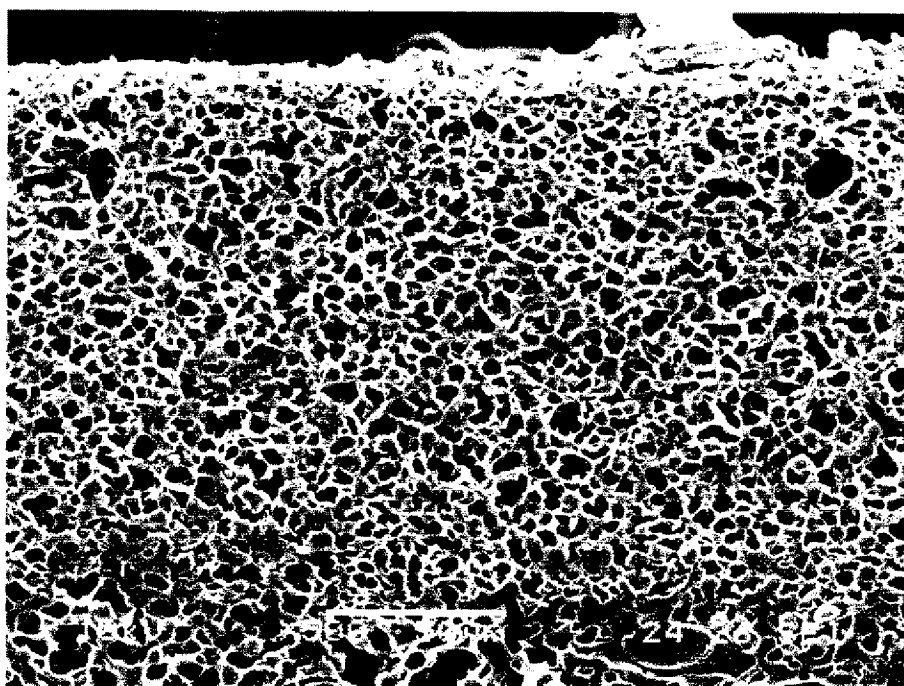


图 1

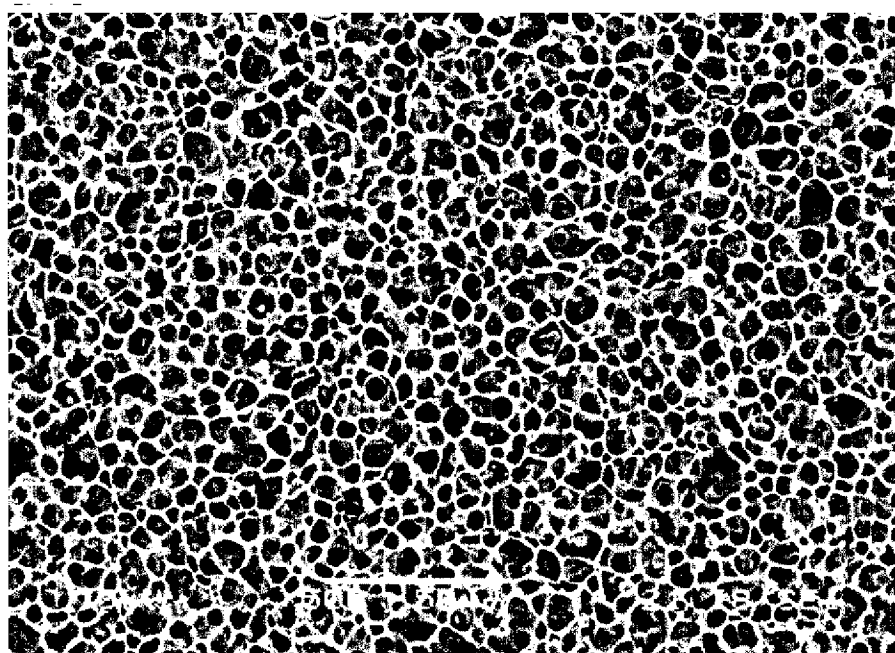


图 2

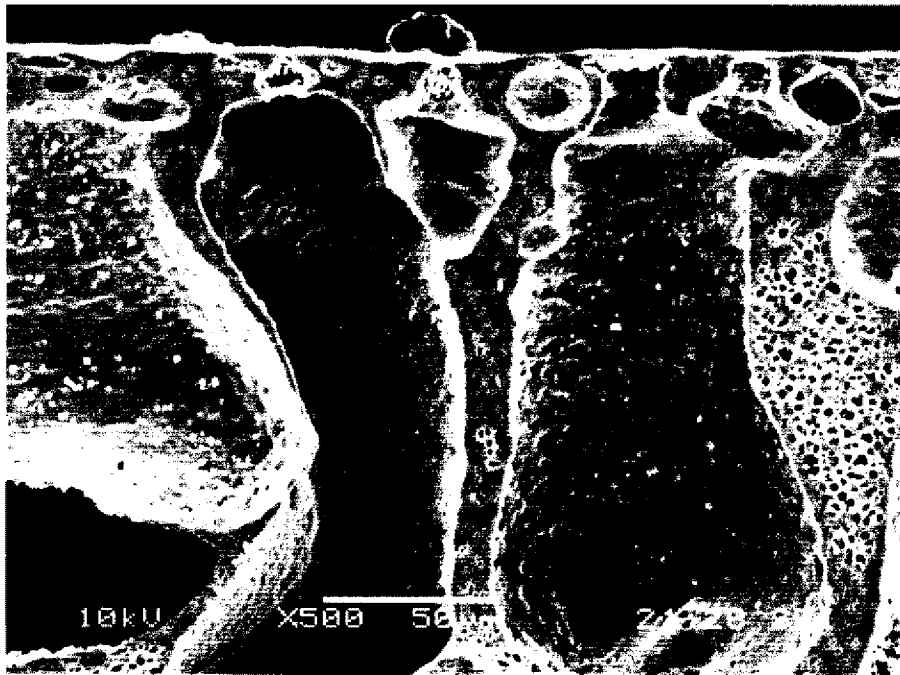


图 3

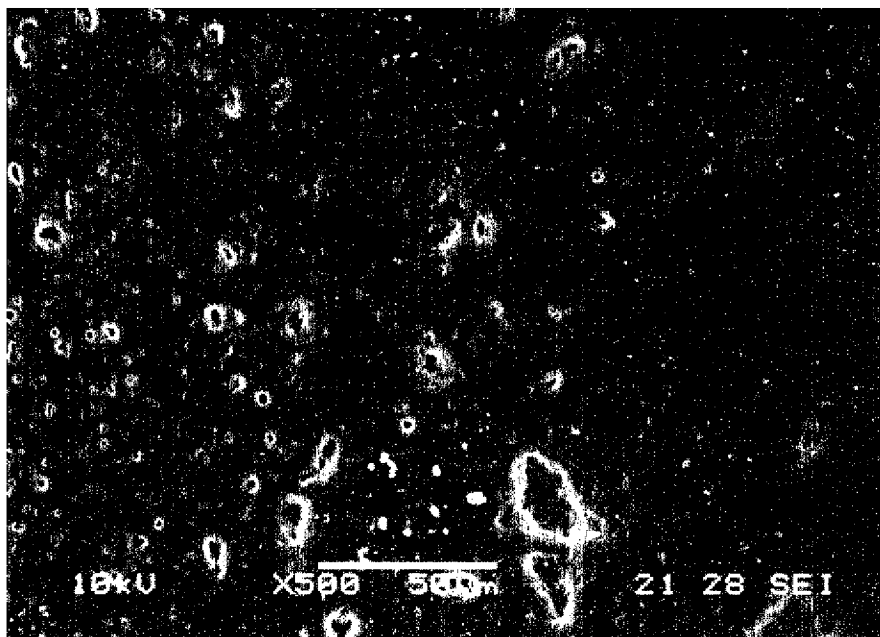


图 4