[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21F 3/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818688.2

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250812C

[22] 申请日 2001.11.7 [21] 申请号 01818688.2
[30] 优先权
[32] 2000.11.10 [33] JP [31] 343712/00
[86] 国际申请 PCT/JP2001/009757 2001.11.7
[87] 国际公布 WO2002/038859 日 2002.5.16
[85] 进入国家阶段日期 2003.5.12
[71] 专利权人 山内株式会社
地址 日本大阪府枚方市
[72] 发明人 渡边笃雄 疋田孝寿 渡边笃志
审查员 裴少波

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 胡 烨

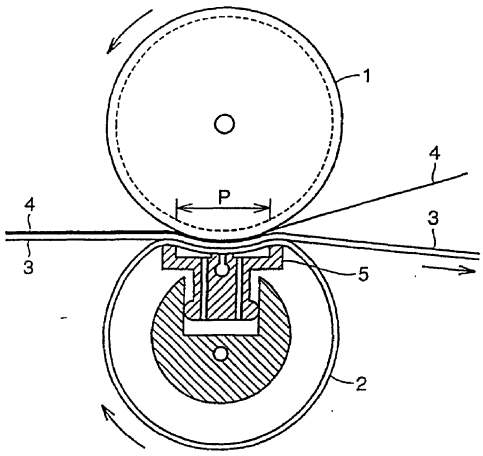
权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 7 页

[54] 发明名称

造纸用带及造纸用带的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及可防止裂纹发生、并可抑制裂纹成长的造纸用带。其中，增强基材（6）埋设于上述热固性聚氨酯（7）中，上述增强基材（6）和上述热固性聚氨酯（7）形成一体，带的外周面和内周面由聚氨酯层构成。上述造纸用带中，构成外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸胺盐基的聚氨酯预聚合物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成。



1、造纸用带，它是增强基材埋设在热固性聚氨酯中、外周面和内周面均由上述热固性聚氨酯构成的造纸用带，其特征在于，构成上述外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成。

2、如项权利要求 1 所述的造纸用带，其特征还在于，上述聚氨酯预聚物和上述固化剂以上述固化剂中的活性氢 H 和上述聚氨酯预聚物中的异氰酸酯基 NCO 的当量比 H/NCO 为 1＜H/NCO＜1.15 的比例进行混合。

3、如权利要求 1 所述的造纸用带，其特征还在于，上述聚氨酯在 120℃～140℃的温度下固化。

4、如权利要求 1 所述的造纸用带，其特征还在于，在外周表面开设排水槽。

5、造纸用带，它是增强基材埋设在热固性聚氨酯中、外周面和内周面均由上述热固性聚氨酯构成的造纸用带，其特征在于，构成上述外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂的组合物形成，上述聚氨酯预聚物和上述固化剂以上述固化剂的活性氢 H 和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基 NCO 的当量比 H/NCO 为 1＜H/NCO＜1.15 的比例进行混合。

6、如权利要求 5 所述的造纸用带，其特征还在于，上述聚氨酯在 120℃～140℃的温度下固化。

7、如权利要求 5 所述的造纸用带，其特征还在于，在外周表面开设排水槽。

8、造纸用带，它是增强基材埋设在热固性聚氨酯中、上述热固性聚氨酯包含内侧聚氨酯层和与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层的造纸用带，其特征在于，上述内侧聚氨酯层和上述外侧聚氨酯层分别由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂的组合物形成，形成上述内侧聚氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂以固化剂的活性氢 H 和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基 NCO 的当量比 H/NCO 为 0.85≤H/NCO＜1 的比例混合而成，形成上述外侧聚氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂以上述当量比 H/NCO 为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成。

9、如权利要求 8 所述的造纸用带，其特征还在于，上述内侧聚氨酯层和上述外侧聚氨酯层的粘接面位于上述增强基材的内部，上述内侧聚氨酯层的聚氨酯预聚物含有由多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯 反应而获得的聚氨酯预聚物，同时上述外侧聚氨酯层的聚氨酯预聚物含有由多元醇和甲苯二异氰酸酯 反应而获得的聚氨酯预聚物。

10、如权利要求 9 所述的造纸用带，其特征还在于，上述内侧聚氨酯层中的固化剂的 50%wt 以上为多元醇。

11、如权利要求 9 或 10 所述的造纸用带，其特征还在于，上述增强基材含有由多重织造的织布。

12、如权利要求 8～10 中任一项所述的造纸用带，其特征还在于，上述外侧聚氨酯层与上述内侧聚氨酯层的外周面粘接的同时构成造纸用带的外周面，而且，上述外侧聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成。

13、如权利要求 8～10 中任一项所述的造纸用带，其特征还在于，上述热固性聚氨酯包含内侧聚氨酯层、与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层及位于此外侧聚氨酯层的外侧构成造纸用带外周面的聚氨酯层，构成上述外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成。

14、如权利要求 13 所述的造纸用带，其特征还在于，构成上述外周面的聚氨酯层的组合物由上述聚氨酯预聚物和上述固化剂以上述固化剂的活性氢 H 和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基 NCO 的当量比 H/NCO 为 $1<H/NCO<1.15$ 的比例混合而成。

15、如权利要求 8 所述的造纸用带，其特征还在于，上述聚氨酯在 120℃～140℃的温度下固化。

16、如权利要求 8 所述的造纸用带，其特征还在于，在外周表面开设排水槽。

17、造纸用带的制造方法，它是通过将增强基材埋设在热固性聚氨酯中，使上述增强基材和上述热固性聚氨酯一体化，制得包含内侧聚氨酯层以及与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层的造纸用带的制造方法，其特征在于，包括以下 3 道工序：1)第 1 工序，使末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂按固化剂的活性氢 H 和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基

NCO 的当量比 H/NCO 为 0.85≤H/NCO＜1 的比例混合而成的混合液，在 70℃～100℃的温度下固化，形成上述内侧聚氨酯层；2)第 2 工序，使末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂按固化剂的活性氢 H 和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基 NCO 的当量比 H/NCO 为 1＜H/ NCO＜1.15 的比例混合而成的混合液，应用于上述内侧聚氨酯层外周面上；3)第 3 工序，将整体置于 120℃～140℃的温度下加热，使应用于内侧聚氨酯层外周面的混合液固化，形成外侧聚氨酯层，同时使内侧聚氨酯层和外侧聚氨酯层粘接成一体。

18、如权利要求 17 所述的造纸用带的制造方法，其特征还在于，上述内侧聚氨酯层从上述增强基材的一个面含浸至上述增强基材厚度的一半，同时上述外侧聚氨酯层从上述增强基材的另一个面含浸至上述内侧聚氨酯层含浸至上述增强基材的位置为止。

19、如权利要求 18 所述的造纸用带的制造方法，其特征还在于，上述增强基材含有多重织造的织布。

20、如权利要求 17 所述的造纸用带的制造方法，其特征还在于，还包括在上述内侧聚氨酯层固化前或固化后，将上述增强基材卷绕在上述内侧聚氨酯层外周面上的工序。

造纸用带及造纸用带的制造方法

技术领域

本发明涉及造纸用带。更详细涉及在增强基材和热固性聚氨酯成一体的造纸用带中的聚氨酯的改良。还涉及增强基材和热固性聚氨酯成一体的造纸用带的制造方法的改良。本发明特别适用于造纸工业使用的靴式压机用带(shoe pressing belt)、压光机用带和纸幅传送机用带。

背景技术

近年来，在抄纸工序的压机部件中，为了提高湿纸的脱水效果，正在普及一种所谓靴式压机。该压机采用压辊挤压载于高速运行毛毡的湿纸的一个面，采用加压靴通过无接头环带加压另一个面的方法来进行湿纸的脱水。在靴式压机中，以往都是使用增强基材和热固性聚氨酯一体化而形成的无接头环带。近年，在使纸的表面平滑化赋予其光泽的压光工序中，也使用上述弹性带。而且，特别是在高速抄纸的情况下，防止断纸和稳定运送湿纸用的纸幅传送机中也使用上述弹性带。这种造纸用带的典型结构是用弹性材料包覆基材两面而做成的带，已在实开昭 59-54598 号，专利第 2889341 号，专利第 3045975 号等中有所揭示。另外，专利第 2542250 号等还揭示了另一典型结构，即把增强丝埋设在弹性材料中的弹性带。

作为造纸用带的弹性材料，如专利第 2889341 号公报、特开平 6-287885 号公报、专利第 3045975 号公报、专利第 3053374 号公报、特开平 11-247086 号公报所揭示的那样，一般使用聚氨酯预聚物和固化剂混合，然后固化而形成的热固性聚氨酯，造纸用带中使用的热固性聚氨酯都使用 4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(以下称为“MOCA”)作为固化剂。

以前，在靴式压机中的压辊和加压靴间对弹性带反复进行严格的弯曲和加压处理，所以一直存在使构成弹性带的聚氨酯层产生裂纹这样一个大问题。这种裂纹主要在与毛毡或纸接触的带的外周面产生。另外，在压机部件使用的脱水压机用带中，为了提高脱水效率，一般都在其外周面形成排水槽，上述裂纹特别容易在排水槽的底部边缘和上部边缘产生。一经产生的裂纹，随

着带的使用，便会出现发展成大裂纹的趋势。在此情况下，带内周面和加压靴之间的润滑油就会漏到外部，对纸产生不良影响或者引起带的层间剥离。可见裂纹的产生和成长会造成弹性带的使用寿命缩短。因此，十分希望能够抑制在加压靴等使用的造纸用带的裂纹的产生和裂纹的成长。另外，除产生裂纹之外，由于基材和聚氨酯的粘接力差，也会引起层间剥离，所以非常希望能防止基材和聚氨酯的层间剥离。

发明的揭示

本发明可解决上述问题，其目的在于提供一种能够防止裂纹产生的由增强基材和热固性聚氨酯一体化形成的造纸用带。本发明的另一目的是提供一种即使裂纹已在造纸用带上产生但也能抑制其成长的由增强基材和热固性聚氨酯一体化形成的造纸用带。本发明的目的之三是提供一种能够抑制增强基材和热固性聚氨酯之间发生层间剥离的由增强基材和热固性聚氨酯一体化形成的造纸用带。另外，本发明还提供上述造纸用带的制造方法。

本发明的造纸用带是增强基材埋设在热固性聚氨酯中、其外周面和内周面由上述聚氨酯构成的造纸用带，构成外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成。

本发明的造纸用带是上述聚氨酯预聚物和上述固化剂以上述含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂中的活性氢(H)和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $1<H/NCO<1.15$ 的比例进行混合的造纸用带。

本发明的造纸用带是增强基材埋设在热固性聚氨酯中、其外周面和内周面由上述聚氨酯构成的造纸用带，构成外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂的组合物形成，上述组合物由聚氨酯预聚物和固化剂以上述固化剂的活性氢(H)和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)以当量比(H/NCO)为 $1<H/NCO<1.15$ 的比例混合而成。本发明中的所谓当量比是指化学计量学上的当量比。

本发明的造纸用带是增强基材埋设在热固性聚氨酯层中、上述聚氨酯包含内侧聚氨酯层和与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层的造纸用带，上述内侧聚氨酯层和上述外侧聚氨酯层分别由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂的组合物形成，形成上述内侧聚

氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂以固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 0.85≤H/NCO＜1 的比例混合而成，形成上述外侧聚氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂以上述当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1 .15 的比例混合而成。

本发明的造纸用带的上述内侧聚氨酯层和上述外侧聚氨酯层的粘接面位于上述增强基材的内部，上述内侧聚氨酯层的聚氨酯预聚物含有由多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应而获得的聚氨酯预聚物，同时，上述外侧聚氨酯层的聚氨酯预聚物含有由多元醇和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应而获得的聚氨酯预聚物。

本发明的造纸用带的上述内侧聚氨酯层中的固化剂的 50wt%以上最好为多元醇。

本发明的造纸用带的上述增强基材最好含有多重织造的织布。

本发明的造纸用带是上述外侧聚氨酯层与上述内侧聚氨酯层的外周面粘接的同时构成造纸用带外周面，而且上述外侧聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物所形成的造纸用带。

本发明的造纸用带是上述聚氨酯包含内侧聚氨酯层、与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层、位于该外侧聚氨酯层的外侧构成造纸用带外周面的聚氨酯层，构成上述外周面的聚氨酯层由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物所形成的造纸用带。

本发明的造纸用带的构成上述外周面的聚氨酯层的组合物最好由上述聚氨酯预聚物和上述固化剂以上述固化剂的活性氢(H)和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成。

本发明的造纸用带中的上述聚氨酯最好在 120℃～140℃的温度下进行固化。

本发明的造纸用带最好在其外周表面开设排水槽。

本发明的造纸用带的制造方法是通过将增强基材埋设在热固性聚氨酯中，使上述增强基材和上述热固性聚氨酯一体化，制得包含内侧聚氨酯层以及与此内侧聚氨酯层的外周面粘接的外侧聚氨酯层的造纸用带的制造方法，该方法包括以下 3 个工序：1)第 1 工序，使末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预

聚物和末端具有活性氢的固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 0.85≤H/NCO＜1 的比例混合而成的混合液，在 70℃～100℃的温度下固化，形成上述内侧聚氨酯层；2)第 2 工序，使末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢的固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成的混合液，应用于上述内侧聚氨酯层的外周面上；3)第 3 工序，将整体置于 120℃～140℃的温度下加热，使应用于内侧聚氨酯层外周面的混合液固化，形成外侧聚氨酯层，同时使内侧聚氨酯层和外侧聚氨酯层粘接成一体。

本发明的造纸用带的制造方法中，上述内侧聚氨酯层从上述增强基材的一个面含浸至上述增强基材厚度的一半为止，同时上述外侧聚氨酯层从上述增强基材的另一个面含浸至上述内侧聚氨酯层含浸至上述增强基材的位置为止。

本发明的造纸用带的制造方法中，上述增强基材以含有多重织造的织布为佳。

本发明的造纸用带的制造方法中，还包括在上述内侧聚氨酯层固化前或固化后，把上述增强基材卷绕在上述内侧聚氨酯层外周面上的工序。

附图的简单说明

图 1 是表示靴式压机装置的说明图。

图 2 是表示本发明的造纸用带的一例的局部剖面图。

图 3 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 4 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 5 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 6 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 7 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 8 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 9 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 10 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 11 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 12 是表示本发明的造纸用带的另一例的局部剖面图。

图 13 是表示本发明的实施例中使用的基材结构的局部剖面图。

图 14 是表示本发明的比较实验中所用的试样结构的局部剖面图。

图 15 是耐裂性试验装置的说明图。

实施发明的最佳方式

图 1 是表示抄纸工艺压机部件使用的靴式压机装置的一个例子。在图 1 中，压辊 1 的下方设置有可挠性圆筒状脱水压机用带 2。在带 2 和压辊 1 之间毛毡 3 和湿纸 4 相通。带 2 的外周面与毛毡 3 直接接触。在带 2 的内周面由加压靴 5 朝压辊方向压紧。在加压靴 5 和带 2 之间为使带 2 平滑运行使用了润滑油。带 2 由于和毛毡 3 之间的摩擦作用而在加压靴 5 上滑动运行。加压靴 5 的表面形成与压辊 1 表面相对应的凹状。在压辊 1 和加压靴 5 之间形成宽阔的加压脱水部 P。湿纸 4 的水在此加压脱水部脱除。

图 2 是表示带 2 的一例的局部剖面图。该带是无接头环带，作为增强基材的基材 6 和热固性聚氨酯 7 成为一体。基材 6 由聚酰胺、聚酯等有机纤维构成。基材 6 被单层的聚氨酯 7 含浸和覆盖。带的外周面和内周面由聚氨酯 7 构成。

为制造图 2 所示的带，作为增强基材使用液状聚氨酯能通过的目数比较大的无接头基材 6。作为目数比较大的基材 6，可以使用 10～100 目的平织基材。所谓目数是指每英寸宽度的织丝根数。将上述基材 6 配置在心轴上使基材与心轴之间具有一定的间隙，然后使聚氨酯 7 从上方流入，这样基材 6 和聚氨酯 7 就形成一体，制得基材 6 埋设在聚氨酯 7 中的造纸用带。

图 3 所示是不使用图 2 所示的基材 6 而使用增强丝 8 和 9 作为增强基材的例子。在图 3 所示的带中，增强丝 8 和 9 埋设在单层的热固性聚氨酯 7 中。增强基材由带运行方向(以下称为“MD 方向”)的丝 8 及与带运行方向垂直的方向(以下称为“CMD 方向”)的丝 9 所构成。MD 方向的丝 8 和 CMD 方向的丝 9 分别以多根并几乎等间隔配置。丝的材质可使用聚酰胺、芳香族聚酰胺、聚酯等。通过在心轴上将丝 8 和 9 沿纵横方向贴满并和心轴保持一定间隙，然后从上方流入聚氨酯 7 的方法制得图 3 所示的带。也就是说，使用了增强丝 8 和 9 的增强基材和聚氨酯 7 一体化，可以制得使用了增强丝 8 和 9 的增强基材埋设在聚氨酯 7 中的造纸用带。

图 4～图 6 表示由双层图 2 所示的带的聚氨酯 7 形成的造纸用带。

图 4 中，基材 6 埋设在构成内周面的聚氨酯层 10 中，在其上面覆盖构成外周面的聚氨酯层 11，使它们形成一体。要制造图 4 所示的带，可仿照图 2 所示的带的制造方法，在心轴上配制目数比较粗的基材 6 并使基材和心轴之间留有一定缝隙，然后使聚氨酯 10 从上方流入。通过从上方流入聚氨酯 10 使基材 6 和聚氨酯 10 形成一体，制得基材 6 埋设在聚氨酯 10 中的聚氨酯层。然后，在其上覆盖构成外周面的聚氨酯层 11 制得造纸用带。

通过从基材 6 的两面含浸和覆盖 2 层聚氨酯 12 和 13，使基材 6 和聚氨酯 12、13 形成一体，制得基材 6 埋设在聚氨酯 12 和 13 中的图 5 所示的造纸用带。制造这种造纸用带时，在表里反转的基材 6 上覆盖构成外周面的聚氨酯层 12，然后再次反转基材的表里，覆盖构成外周面的聚氨酯层 13。在此情况下，作为增强基材的基材 6 使用液状聚氨酯不能通过的细目基材。细目基材可以使用多重织造基材，其透气度为 200～20$cm^3/cm^2 \cdot s$。

另一制造方法是在心轴上成形构成内周面的聚氨酯层 12 之后，在表面卷绕基材 6，再在其上覆盖构成外周面的聚氨酯层 13，使基材 6、聚氨酯层 12 和 13 形成一体，得到基材 6 埋设在聚氨酯层 12 和 13 中的造纸用带。

图 6 是在埋设了基材 6 的构成外周面聚氨酯层 15 的下方覆盖构成内周面的聚氨酯层 14，使它们形成一体的。要制造这种造纸用带，可以仿效图 2 的带的制造方法，成形埋设了基材的构成外周面的聚氨酯层 15，在其内周面上从后方覆盖构成内周面的聚氨酯层 14。作为其他方法，预先在心轴上成形构成内周面的聚氨酯层 14，再仿效图 2 的带的制造方法从其上方成形埋设了基材的构成外周面的聚氨酯层 15。

图 7～图 9 是分别对应于图 4～图 6 所示的例子，表示采用增强丝 8 和 9 代替基材 6 作为增强基材的例子。

要制造图 7 所示的带，也可以仿效图 3 带的制造方法，先成形埋设了增强丝 8 和 9 并的构成内周面的聚氨酯层 16，再从其上方覆盖构成外周面的聚氨酯层 17。

要制造图 8 所示的带，可以先在心轴上成形构成内周面的聚氨酯层 18，然后在表面纵横方向上卷绕增强丝 8 和 9，再于其上方覆盖构成外周面的聚氨酯层 19。

要制造图 9 所示的带，也可以仿效图 3 的带的制造方法，先成形埋设了

增强丝 8 和 9 的构成外周面的聚氨酯层 21，再从后方在内周面上覆盖构成内周面的聚氨酯层 20。作为其他方法，预先在心轴上成形构成内周面的聚氨酯层 20，然后仿效图 3 的带的制造方法，在其上成形埋设了增强丝 8 和 9 的构成外周面的聚氨酯层 21。

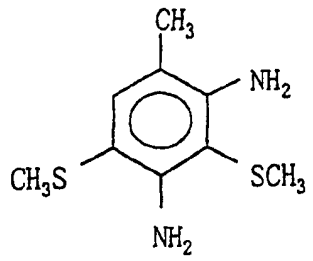
图 2～图 9 所示各带的外周面都由聚氨酯层形成。构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 都由包含末端具有异氰酸酯基(NCO)的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂的组合物形成。聚氨酯预聚物通过多元醇和苯二异氰酸酯衍生物反应而得到。

为制得构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的聚氨酯预聚物用的多元醇可选自聚醚多元醇以及聚酯多元醇。聚醚多元醇包括聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚丁二醇(PTMG)等。聚酯多元醇包括聚己内酯二醇、聚碳酸酯、聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚丁基酯、聚己二酸亚己基酯等。它们可以单独使用或 2 种以上混合或聚合使用，还可以使用它们的改性体。

为制得构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的聚氨酯预聚物用苯二异氰酸酯衍生物包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二异氰酸间二甲苯酯(m-XDI)、亚萘基二异氰酸酯(NDI)等。它们可以单独使用或 2 种以上混合使用。

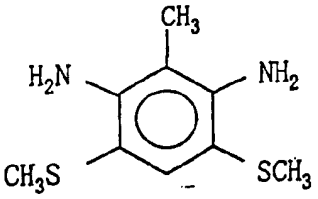
作为构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的固化剂，一般采用多元醇系、芳香族二元醇系和芳香族二胺系等固化剂。作为多元醇系的固化剂，可以使用聚丁二醇(PTMG)、聚丙二醇(PPG)等。作为芳香族二元醇系的固化剂，可以使用氢醌二(β-羟基乙)醚(HQEE)等。作为芳香族二胺系的固化剂，可以使用 4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(MOCA)、三亚甲基-双-(4-氨基苯甲酸酯)(CUA-4)、二乙基甲苯二胺(DETDA)、二甲基硫代甲苯二胺(DMTDA)等。其中，作为本发明的特征之一，最好使用含有作为芳香族二胺系固化剂的一种的二甲基硫代甲苯二胺的固化剂。二甲基硫代甲苯二胺可以使用式 1 表示的 3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺。

式 1



此外，二甲基硫代甲苯二胺可使用式 2 表示的 3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺。

式 2



另外，3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺或 3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺均可单独使用或作为混合物使用。特别理想的固化材是 ALBEMARLE 公司生产的商品名为“ETHACURE 300”的 3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺和 3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺的混合物。

构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的固化剂中含有上述二甲基硫代甲苯二胺的情况下，也可以将其与多元醇、芳香族二醇系、芳香族二胺系等中的 1 种或 2 种以上的固化剂混合使用。构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的固化剂中的上述二甲基硫代甲苯二胺的含量最好占固化剂的活性氢(H)的 50%以上。构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的固化剂由于含有二甲基硫代甲苯二胺，所以能够抑制构成带的外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 产生裂纹。

从另一观点来看，构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21，按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $1<H/NCO<1.15$ 的比例由聚氨酯预聚物和固化剂混合而成。采取这样的组成时，即使在构成带的外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 上产生了小裂纹，也可以抑制产生的裂纹成长为大裂纹。另外，构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 也可以当量比(H/NCO)为 $1.01\leqslant H/NCO\leqslant 1.14$ 的比例由聚氨酯预聚物和固化剂混合而成，在此情况下，即使产生了小裂纹，

也可以抑制确已形成的裂纹成长为大裂纹。构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的 H/NCO 的值如果在 1 以下，则在已形成裂纹的情况下更容易成长为大裂纹。另一方面，构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的 H/NCO 的值如果在 1.15 以上，则聚氨酯层会变脆，变得容易产生裂纹。

构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 的固化剂使用含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂，而且按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $1<H/NCO<1.15$ 的比例由聚氨酯预聚物和上述固化剂混合而成，籍此可以抑制构成外周面的聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 产生裂纹。而且，即使产生了小裂纹，也可以抑制确已形成的裂纹成长为大裂纹。另外，固化剂中的二甲基硫代甲苯二胺的含量最好占固化剂的活性氢(H)数的50%以上。而且，最好按 $1.01\leqslant H/NCO\leqslant 1.14$ 的当量比(H/NCO)混合聚氨酯预聚物和固化剂。

为了提高脱水效率，图 2～图 9 所示的带如图 10 所示，最好在其外周面沿带的运行方向形成多条排水槽 22。本发明因为采用上述构造，所以能够抑制造纸用带上裂纹的产生和成长，在带的外周面形成了排水槽 22 后，也可以抑制排水槽 22 的底部边缘和上部边缘产生裂纹。另外，也可在带的外周面设置多个盲孔代替排水槽 22 或同时设置盲孔和排水槽。

在图 4～图 9 中，除了构成外周面聚氨酯层 7、11、13、15、17、19、21 之外的聚氨酯层只有 1 层，但除了构成外周面的聚氨酯层之外的聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 还可以分割为多层。

另外，各带在整体上是无接头环状，但是各层不一定需要采取层的形状。例如，有的聚氨酯层只存在于带的宽度方向的一部分也没有关系。

增强基材 6、8、9 的位置，既可以是埋设在任何单一的聚氨酯层的形态，也可以是跨跃任意多个聚氨酯层的形态。

图 4～图 9 所示的带，包括内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 和外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21。

内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 与外侧聚氨酯层(上述构成外周面的聚氨酯层)11、13、15、17、19、21 同样，由含有末端具有异氰酸酯基(NCO)的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂的组合物形成。聚氨酯预聚物通过多元醇和苯二异氰酸酯衍生物反应而得。

为了得到内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 的聚氨酯层预聚物而使

用的多元醇和苯二异氰酸酯衍生物与外侧聚氨酯层(上述构成外周面的聚氨酯层)11、13、15、17、19、21 的情况相同。内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 的固化剂可以是选自一般能作为聚氨酯固化剂的多元醇系、芳香族二醇系、芳香族二胺系等固化剂中的 1 种或 2 种以上的混合物。

形成内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 的组合物由上述聚氨酯预聚物和固化剂以固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $0.85 \leqslant H/NCO < 1$ 的比例混合而成。另外，形成内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 的组合物还可以由聚氨酯预聚物和固化剂按当量比(H/NCO)为 $0.85 \leqslant H/NCO < 0.99$ 的比例混合而成。

另一方面，形成外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21 的组合物由上述聚氨酯预聚物和固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $1 < H/NCO < 1.15$ 的比例混合而成；还可以当量比(H/NCO)为 $1.01 \leqslant H/NCO \leqslant 1.14$ 的比例由聚氨酯预聚物和固化剂混合而成。

通过把固化剂和聚氨酯预聚物的混合比例设定成内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 为 $0.85 \leqslant H/NCO < 1$，外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21 为 $1 < H/NCO < 1.15$，可提高内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 和外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21 的粘接力，抑制层间剥离。其理由是因为内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 设定为 $0.85 \leqslant H/NCO < 1$，所以是在化学计量上残存 NCO 基的配方，该残存的异氰酸酯基(NCO)与设定为 $1 < H/NCO < 1.15$ 的外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21 的剩余活性氢(H)反应，牢固地粘接成一体。另外，把固化剂和聚氨酯预聚物的混合比例设定成内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20 为 $0.85 \leqslant H/NCO < 0.99$，外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21 为 $1.01 \leqslant H/NCO \leqslant 1.14$ 的情况下，可以更好地抑制层间剥离。

图 5 所示的带从基材 6 的两面含浸和覆盖 2 层聚氨酯形成一体。内侧聚氨酯层 12 和外侧聚氨酯层 13 的粘接面位于基材 6 的内部。因此，不仅能够获得良好的粘接力，基材 6 和 2 个聚氨酯层 12、13 之间还可以得到良好的固着效果，所以能得到牢固的粘接力，防止在带上发生层间剥离。

作为图 5 所示的带的较好例子，可以举出如下例子。内侧聚氨酯层 12 的聚氨酯预聚物包含由多元醇和二苯基甲烷二异氰酸酯基(MDI)反应得到的 MDI 系聚氨酯预聚物，同时外侧聚氨酯层 13 的聚氨酯预聚物包含由多元醇和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应得到的 TDI 系聚氨酯预聚物。

使用 MDI 系预聚物的聚氨酯反应速度比较快，固化时间短。因此，作为内侧聚氨酯层 12 的预聚物，通过以 MDI 系预聚物为主成分，在带的制造阶段，首先在基材 6 上覆盖内侧聚氨酯层 12，这样可以防止聚氨酯层 12 透过到基材 6 的另一面，使含浸的位置到达基材 6 的内部为止。另一方面，使用 TDI 系预聚物的聚氨酯反应速度比较慢，固化时间长。因此，作为外侧聚氨酯层 13 的预聚物，通过以 TDI 系预聚物为主成分，可以使外侧聚氨酯层 13 充分含浸到内侧聚氨酯层 12 含浸的位置，这样就可以使内侧聚氨酯层 12 和外侧聚氨酯层 13 的粘接面在基材 6 的内部形成。

另外，内侧聚氨酯层 12 对于 MDI 系聚氨酯预聚物来说，最好使固化剂的 50%wt 以上为多元醇。这样聚氨酯的固化时间容易调节，还能调整含浸到基材 6 的位置。多元醇系固化剂可以从聚醚多元醇和聚酯多元醇中选择。聚醚多元醇包括聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚丁二醇(PTMG)等。聚酯多元醇包括聚已内酯二醇、聚碳酸酯、聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚丁基酯、聚己二酸亚己基酯等。这些化合物可以单独使用或 2 种以上混合或聚合使用，还可以使用它们的改性体。内侧聚氨酯层 12 的固化剂的 50wt%以上为多元醇，在其中混合芳香族二醇或芳香族二胺的 1 种或 2 种以上。

图 5 所示的带的更好例子如图 11 所示。图 11 所示的带采用由多重织造的织布形成的基材 23。为了提高聚氨酯的含浸程度，这种基材 23 最好含有更多的空隙。采用多重织造的基材 23，不仅基材 23 本身的强度高，而且还能得到如下效果。即，采用多重织造的织布形成的基材 23，能够使聚氨酯充分浸透到基材 23 的内部，使内侧聚氨酯层 24 和外侧聚氨酯层 25 的粘接面得以在基材 23 内部形成。另外，在两旁的聚氨酯层 24、25 和基材 23 之间能得到充分的固着效果。因此，内侧聚氨酯层 24 和外侧聚氨酯层 25 之间能有牢固的粘接力，防止带产生层间剥离。作为多重织布的例子，包括竖 4 重织的织布和竖 3 重织的织布等。图 11 所示的带中使用的聚氨酯与图 5 所示相同。在图 11 所示的带的外周表面，为了提高脱水效率，沿着运行方向开设多个排水槽 26。

图 4～图 9 以及图 11 所示的带，都是外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21、25 粘接在内侧聚氨酯层 10、12、14、16、18、20、24 的外周面，形成造纸用带的外周面。在这些带中，外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21、25 如前所述，最好由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和以二甲基硫代

甲苯二胺为主成分的固化剂的组合物形成。如前所述，通过采用二甲基硫代甲苯二胺作为包括外周面在内的外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21、25 的固化剂的主成分，可以抑制带的外周面产生裂纹。

如前所述，图 4～图 9 以及图 11 所示的带中，形成包括外周面在内的外侧聚氨酯层 11、13、15、17、19、21、25 的组合物都是由聚氨酯预聚物和固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成的。因此，构成带的外周面的聚氨酯层 11、13、15、17、19、21、25 中即使产生了小裂纹，已产生的裂纹也能被抑制长大成大裂纹。另外，按当量比(H/NCO)为 1.01≤H/NCO≤1.14 的比例混合聚氨酯预聚物和固化剂，即使产生小的裂纹，也能防止已产生的裂纹长大成大裂纹。

其他的实施方式如图 12 所示。如图 12 所示的带，从由多重织布构成的基材的两面含浸和覆盖内侧聚氨酯层 27 和外侧聚氨酯层 28。然后在外侧聚氨酯层 28 的外侧覆盖构成外周面的聚氨酯层 29 形成一体。内侧聚氨酯层 27 和外侧聚氨酯层 28 的粘接面位于基材 23 内部。在外侧聚氨酯层 28 和构成外周面的聚氨酯层 29 之间再形成一层或多层聚氨酯层也没有关系。在图 12 所示的例子中，外侧聚氨酯层 28 和构成外周面的聚氨酯层 29 的界面的位置与基材 23 的表面一致。但是，外侧聚氨酯层 28 和构成外周面的聚氨酯层 29 的界面位置不限于此，从基材 23 的表面上下偏移一点也无妨。为了提高脱水效率，在图 12 所示的带的外周表面沿运行方向也开设了多条排水槽 26。

在图 12 所示的带中，构成外周面的聚氨酯层 29 是由含有末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和以二甲基硫代甲苯二胺为主成分的固化剂的组合物形成的。在此例中，构成外周面的聚氨酯层 29 的固化剂的主成分采用二甲基硫代甲苯二胺，如前所述可以抑制在带的外周面产生裂纹。

在图 12 所示的带中，构成外周面的聚氨酯层 29 最好由聚氨酯预聚物和固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成。采用这种结构，在构成带外周面的聚氨酯层 29 上即使产生了小裂纹，也能抑制它长大成大裂纹。如果由聚氨酯预聚物和固化剂按当量比(H/NCO)为 1.01≤H/NCO≤1.14 的比例混合则更好。

图 12 所示的带，因为在内侧聚氨酯层 27 和构成外周面的聚氨酯层 29 之

间存在外侧聚氨酯层 28，所以可以制成不含会造成破损和层间剥离的气泡的带。

制造带的时候，首先将基材 23 的表里反转。然后，从作为基材 23 里侧的面覆盖内侧聚氨酯层 27，使聚氨酯浸透到基材 23 的一半。接着，反转基材 23，覆盖外侧聚氨酯层 28，从表面浸透到基材 23 的剩余部分。再从其上面覆盖构成外周面的聚氨酯层 29。这样处理时，在覆盖外侧聚氨酯层 28 的时候，可以驱除残存于基材 23 内部的空气。因此，可以得到内部不含气泡的带。

图 12 所示的带的外侧聚氨酯层 28，既可以用与内侧聚氨酯层 27 或构成外周面的聚氨酯层 29 相同的组合物形成，也可以用别的组合物形成。

在图 12 的例中，聚氨酯层包括内侧聚氨酯层 27、外侧聚氨酯层 28 和构成外周面的聚氨酯层 29 等 3 层。但是，聚氨酯层的层数可以仅有 1 层、2 层或 4 层以上。例如，如果把外侧聚氨酯层 28 分成多个薄层来覆盖，可以更有效地驱除基材 23 内部的空气。另外，内侧聚氨酯层 27 也可以分多次覆盖。

本发明中，聚氨酯的固化最好在 120℃～140℃的温度下进行。这样可以提高带的耐龟裂性及耐龟裂成长性。

以下说明图 11 所示带的制造方法。作为第 1 工序，首先将多重织造的无接头织布形成的基材 23 的表里进行反转。然后，从基材里侧的面开始覆盖内侧聚氨酯层 24，使聚氨酯浸透到基材 23 的一半。该聚氨酯是由含有末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂按固化剂活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $0.85 \leqslant H/NCO < 1$ 的比例混合而成的混合液。更好的是聚氨酯预聚物和固化剂以当量比(H/NCO)为 $0.85 \leqslant H/NCO \leqslant 0.99$ 的比例混合而成的混合液。覆盖的聚氨酯在 70℃～100℃的温度下进行固化。

接着进入第 2 工序，反转基材 23，从表面侧覆盖外侧聚氨酯层 25，以浸透基材 23 的剩余部分。该聚氨酯是由含有末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂按固化剂活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 $1 < H/NCO < 1.15$ 的比例混合而成的混合液。更好的是聚氨酯预聚物和固化剂以当量比(H/NCO)为 $1.01 \leqslant H/NCO \leqslant 1.14$ 的比例混合而成的混合液。

接着进入第 3 工序，使整体在 120℃～140℃的温度下加热，将应用于内侧聚氨酯层 24 的外周面的混合液固化，在成形为外侧聚氨酯层 25 的同时，

把内侧聚氨酯层 24 和外侧聚氨酯层 25 粘接为一体。

然后，在带的外周面沿运行方向开设多个排水槽 26，即可得到图 11 所示的带。

采用该方法，在第 1 工序中，使按 0.85≤H/NCO＜1 这一在化学计量学上有 NCO 基残存的配方的聚氨酯在 70℃～100℃这一比较低的温度下制成半固化状态。然后，在第 2 工序，在半固化状态的内侧聚氨酯层 24 上按 1＜H/NCO＜1.15 这一含固化剂较多的配方覆盖外侧聚氨酯层 25。然后，在第 3 工序中，在 120℃～140℃这一比较高的温度下加热，使整体固化。这样可以提高内侧聚氨酯层 24 和外侧聚氨酯层 25 的粘接力，抑制层间剥离的发生。

另外，因为增强基材是由多重织布形成的基材 23，所以把内侧聚氨酯层 24 和外侧聚氨酯层 25 的粘接面设置在基材 23 内部就很容易。通过把粘接面设置在基材 23 内部，不仅可得到良好的粘接力，在基材 23 和聚氨酯层 24 及 25 之间还可得到良好的固着效果。因此，可以得到牢固的粘接力，并防止在带上产生层间剥离。

作为上述制造方法的变形例，在增强基材中，采用液状聚氨酯可充分透过的粗目基材和采用图 8 所示的丝 8 和 9 来代替多重织造的基材 23，按如下方法制造。现以图 8 所示的带为例，说明制造方法。作为第 1 工序，在心轴上涂布由含有末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 0.85≤H/NCO1.141＜1 的比例混合而成的混合液，然后在 70℃～100℃的温度下固化形成内侧聚氨酯层 18。如果按当量比(H/NCO)为 0.85≤H/NCO≤0.99 的比例混合聚氨酯预聚物和固化剂，则效果更好。接着，在内侧聚氨酯层的外周面上卷绕作为增强基材的 CMD 方向的丝 9 和 MD 方向的丝 8。作为第 2 工序，在增强基材 8 和 9 上涂布由含有末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜在 H/NCO＜1.15 的比例混合而成的混合液。如果涂布按当量比(H/NCO)值为 1.01≤H/NCO≤1.14 的比例混合聚氨酯预聚物和固化剂而形成的混合液则更好。其次，作为第 3 工序，使整体在 120℃～140℃的温度下加热，将应用于内侧聚氨酯层 18 的外周面的混合液固化形成外侧聚氨酯层 19，同时使内侧聚氨酯层 18 和外侧聚氨酯层 19 粘接成一体。

在制造图 12 所示的带的情况下，在上述图 11 所示的带制造方法中的第 2 工序和第 3 工序之间，还可以再追加一道在外侧聚氨酯层 28 上覆盖构成外周面的聚氨酯层 29 的覆盖工序。

以上，以靴式压机用带为例进行了说明，但本发明也能够应用于压光机用带和纸幅传送机用带。另外，压光机用带和纸幅传送机用带一般不在表面开设排水槽。

实施例

作为实施例，按以下的工序制造图 12 所示的造纸用带。作为增强基材，准备 4 重织的织布形成的无接头环带基材 23。该基材厚度为 2.3mm，内部留有空隙。基材的构造如图 13 所示，MD 方向的竖丝由从表面侧开始依次是直径 0.35mm 的聚酯单丝 30、3000d 的聚酯多丝 31、直径 0.35mm 的聚酯单丝 32、直径 0.35mm 的尼龙单丝 33 等 4 层组成，CMD 方向的横丝由直径 0.40mm 的聚酯单丝 34 组成。竖丝的根数为 68 根/英寸，横丝的根数为 56 根/英寸。

作为内侧聚氨酯层 27 的材料，将 100 重量份聚氨酯预聚物(PTMG 系 MDI 预聚物：NCO% = 5%)和 27.4 重量份固化剂(把 PTMG 和 ETHACURE 300 按 65/35 的比例混和，当量值=250)分别脱泡之后进行混合(H/NCO=0.92)。所谓的 NCO%是指聚氨酯预聚物中所含的异氰酸酯基的重量含有率。将内侧聚氨酯层覆盖在预先表里反转的基材 23 表面，在 80℃的温度下加热 10 小时，直到内侧聚氨酯层 27 含浸到基材 23 厚度的 50%为止。

然后，对覆盖在基材 23 上的聚氨酯层 27 进行切削和研磨，使其离基材 23 表面的厚度为 1.0mm。其后，反转基材 23，使覆盖后的面变成内侧。

其次，作为外侧聚氨酯层 28 的材料，将 100 重量份聚氨酯预聚物(PTMG 系 TDI 预聚物：NCO%=5%)和 13.8 重量份固化剂(ETHACURE 300：当量值=107)分别脱泡之后进行混合(H/NCO=1.08)，使其从基材 23 的另一面含浸到内侧聚氨酯层 27 的含浸面为止而覆盖基材 23 的另一面。覆盖过的表面使用刮刀进行平滑化处理，使之与基材 23 的表面位置几乎一致。

其次，作为构成外周面的聚氨酯层 29，将与上述外侧聚氨酯层 28 相同的材料覆盖在外侧聚氨酯层 28 上而形成。然后在 120℃的温度条件下加热 16 小时，使内侧聚氨酯层 27、外侧聚氨酯层 28、构成外周面的聚氨酯层 29 和基材 23 粘接成一体。

继而，切削研磨带表面，使构成外周面的聚氨酯层 29 的厚度达到 1.5mm。再于带的外表面上沿运行方向开设槽宽 0.8mm、深度 0.8mm、间隔 2.54mm 的多条排水槽。所得带的整体厚度为 4.8mm、表面的 JIS-A 硬度为 90°。

然后，如下所述，制作图 14 所示的试样 1～6。即，准备与上述基材所用相同的竖 4 重织布形成的基材 23 作为增强基材。作为构成内面的聚氨酯层 35，将 100 重量份聚氨酯预聚物(PTMG 系 MDI 预聚物：NCO%=5%)和 27.4 重量份固化剂(PTMG 和 ETHACURE 300 按 65/35 的比例混合：当量值=250)分别脱泡之后进行混合(H/NCO=0.92)。将其覆盖在基材 23 的里侧，在 80℃的温度条件下加热 10 小时。构成内面的聚氨酯层 35 含浸到基材 23 厚度的 50%。然后对覆盖在基材 23 上的聚氨酯层 35 进行切削研磨，使其离基材 23 表面的厚度达到 1.0mm。

其次，作为构成外面的聚氨酯层 36 的形成材料，聚氨酯预聚物使用的是 HIPRENE L-100 和 HIPRENE L-167(都是 PTMG 系 TDI 预聚物：三井化学株式会社制)，固化剂使用的是 ETHACURE 300 和 MOCA。使用这些材料按表 1 所示的各配方，将聚氨酯预聚物和固化剂各自脱泡后混合，使其从成为基材 23 的外侧的面含浸至构成内面的聚氨酯层 35 的含浸面并覆盖基材 23 的外侧面。

然后，在 120℃的温度条件下加热 16 小时，将构成内面的聚氨酯层 35、构成外面的聚氨酯层 36 及基材 23 粘接成一体。继而对带表面进行切削研磨加工，使构成外面的聚氨酯层 36 离基材 23 表面的厚度达到 1.5mm，得到试样 1～试样 6。

获得试样 1～6 的宽 20mm、长 420mm 的试验片。如图 15 所示，将试验片 37 的长度方向两端部用支撑部件 38 支撑，对顶在中间部内侧的直径 25mm、表面光滑的金属圆棒 39 施加张力 T。张力 T 设定为 9.8kN/m。保持张力 T 不变，利用喷嘴 40 在试验片 37 的内面和圆棒 39 之间供给润滑油，同时，将试验片 37 在 10cm 幅度内反复进行往返运动。测定试验片 37 表面到产生裂纹为止的往返次数，确定为耐久次数。其结果示于表 1 之中。另外，将各试样 1～6 的硬度也示于表 1。此外，表中的固化剂的混合量是指对应于 100 重量份预聚物的固化剂的重量份。

表　　1

	构成外面的聚氨酯							硬度（JIS A）	耐久次数（×万次）
	预聚物			固化剂			当量比（H/NCO）		
	L-100	L-167	NCO%	种类	混合量	当量值			
试样 1	100	0	4.2	DMTDA	11.1	107	1.04	89	2250
试样 2	50	50	5.3	DMTDA	14.0	107	1.04	91	750
试样 3	0	100	6.4	DMTDA	17.0	107	1.04	94	250
试样 4	100	0	4.2	MOCA	13.9	133.6	1.04	90	90
试样 5	50	50	5.3	MOCA	17.5	133.6	1.04	92	30
试样 6	0	100	6.4	MOCA	21.1	133.6	1.04	95	10

L-100：HIPRENE L-100(三井化学株式会社制)

L-167：HIPRENE L-167(三井化学株式会社制)

DMTDA：二甲基硫代甲苯二胺(“ETHACURE 300”：ALBEMARLE 公司制)

MOCA：4,4’-亚甲基-双-(2-氯苯胺)

如下所述，制作试样 7～30。增强基材 23 和构成内面的聚氨酯层 35 与上述试样 1～6 同样制作。构成外面的聚氨酯层 36 的材料中，聚氨酯预聚物使用 L-100 和 L-167，固化剂使用 ETHACURE 300。使用这些材料按表 2 所示不同的 H/NCO 当量比的配方，将聚氨酯预聚物和固化剂分别脱泡之后混合，使此混合物从成为基材 23 的外侧的面含浸至构成内面的聚氨酯层 35 的含浸面为止并覆盖基材 23 的外侧面。

然后，在 120℃的温度条件下加热 16 小时，将构成内面的聚氨酯层 35、构成外面的聚氨酯层 36 及基材 23 粘接成一体。在对带的表面进行切削研磨，使构成外面的聚氨酯层 36 离基材 23 表面的厚度达到 1.5mm，制得试样 7～30。

使用按 JIS K6260 定义的 de Mattia 式弯曲试验机对各试样 7～30，按如下的条件进行裂纹成长性能试验，试验片的尺寸为宽 20mm、长 150mm。往返运动的最大距离为 80.5mm、最小距离为 38.5mm、运动距离为 42.0mm。在试验片长度方向中央、宽度方向外面切出长 3mm、深 1.5mm 的切口。在此条件下，测定弯曲 1000 次后的龟裂程度。其结果列于表 2 的龟裂成长长度一项中。另外，采用图 15 所示的试验装置，使各试样 7～30 进行往返运动 100 万次之后，通过目视确认是否在试验片上产生裂纹。其结果列于表 2 中裂纹有无一项中。另外，表中的固化剂的混合量是指对应于 100 重量份预聚物的固化剂的重量份。

表　　2

	构成外面的聚氨酯							硬度(JISA)	龟裂成长长度(mm/1千次弯曲)	有无龟裂(100万次往返运动)
	预聚物			固化剂			当量比(H/NCO)			
	L-100	L-167	NCO%	种类	混合量	当量值				
试样 7	100	0	4.2	DMTDA	9.8	107	0.92	89	5	无
试样 8	100	0	4.2	DMTDA	10.3	107	0.96	89	2.9	无
试样 9	100	0	4.2	DMTDA	10.7	107	1	89	0.8	无
试样 10	100	0	4.2	DMTDA	10.8	107	1.01	89	0.5	无
试样 11	100	0	4.2	DMTDA	11.1	107	1.04	89	0.2	无
试样 12	100	0	4.2	DMTDA	11.6	107	1.08	89	0.01	无
试样 13	100	0	4.2	DMTDA	12.2	107	1.14	89	0.005	无
试样 14	100	0	4.2	DMTDA	12.3	107	1.15	89	0.001	有
试样 15	50	50	5.3	DMTDA	12.4	107	0.92	91	7	无
试样 16	50	50	5.3	DMTDA	13.0	107	0.96	91	4.1	无
试样 17	50	50	5.3	DMTDA	13.5	107	1	91	1.1	无
试样 18	50	50	5.3	DMTDA	13.6	107	1.01	91	0.7	无
试样 19	50	50	5.3	DMTDA	14.0	107	1.04	91	0.4	无
试样 20	50	50	5.3	DMTDA	14.6	107	1.08	91	0.1	无
试样 21	50	50	5.3	DMTDA	15.4	107	1.14	91	0.05	无
试样 22	50	50	5.3	DMTDA	15.5	107	1.15	91	0.005	有
试样 23	0	100	6.4	DMTDA	15.0	107	0.92	94	9	无
试样 24	0	100	6.4	DMTDA	15.7	107	0.96	94	5.1	无
试样 25	0	100	6.4	DMTDA	16.3	107	1	94	1.5	无
试样 26	0	100	6.4	DMTDA	16.5	107	1.01	94	0.9	无
试样 27	0	100	6.4	DMTDA	17.0	107	1.04	94	0.6	无
试样 28	0	100	6.4	DMTDA	17.6	107	1.08	94	0.3	无
试样 29	0	100	6.4	DMTDA	18.6	107	1.14	94	0.1	无
试样 30	0	100	6.4	DMTDA	18.8	107	1.15	94	0.01	有

L-100：HIPRENE L-100(三井化学株式会社制)
L-167：HIPRENE L-167(三井化学株式会社制)
DMTDA：二甲基硫代甲苯二胺(“ETHACURE 300”：ALBEMARLE 公司制)

由表 2 可知，构成外面的聚氨酯层的(H/NCO)当量比大于 1 的试样，龟裂成长长度可以控制在小于 1 的范围内。(H/NCO)的当量比越大，抑制龟裂成长长度的可能性越小。但是，如果(H/NCO)当量比大到 1.15，则在 100 万次往返试验中，可看到裂纹产生。

其次，变化构成内面的聚氨酯层的(H/NCO)当量比，如下所述制作图 14 所示构造的试样 31～36。增强基材 23 采用与试样 1～30 同样的材料。构成外面的聚氨酯层 36，采用 L-167 作为聚氨酯预聚物，采用 ETHACURE 300 作为固化剂，并采用与上述试样 27 相同的配比。构成内面的聚氨酯层 35，采用与试样 27 所用相同的材料，即，使用聚氨酯预聚物(PTMG 系 MDI 预聚物：NCO% =5%)和固化剂(PTMG 和 ETHACURE 300 以 65/36 的比例混合：当量值=250)。但是，改变预聚物和固化剂的配比形成构成内面的聚氨酯层 35，制得试样 31～36。其他的制造条件和各层的厚度与试样 1～36 相同。

获得试样 31～36 的宽 20mm、长 420mm 的试验片，与试样 1～6 同样，使用图 15 所示的试验装置进行耐久性试验。根据 250 万次往返试验后的状态对各试样进行评估，其结果示于表 3。表 3 中的预聚物和固化剂的数值表示重量份。

表　　3

	构成内面的聚氨酯			构成外面的聚氨酯			试料的状态（250 万次）
	预聚物*1	固化剂*2	当量比（H/NCO）	预聚物*3	固化剂*4	当量比（H/NCO）	
试样 31	100	30.4	1.02	100	17.0	1.04	含浸树脂的边界部剥离
试样 32	100	29.8	1.00	100	17.0	1.04	含浸树脂的边界部部分剥离
试样 33	100	29.2	0.98	100	17.0	1.04	没有问题
试样 34	100	27.4	0.92	100	17.0	1.04	没有问题
试样 35	100	25.3	0.85	100	17.0	1.04	没有问题
试样 36	100	23.8	0.80	100	17.0	1.04	构成内面的预聚物中有微小裂纹

*1　PTMG 系 MDI 预聚物：NCO%=5%

*2　PTMG/ETHACURE 300=65/35：当量值=250

*3　HIPRENE L-167(PTMG 系 TDI)：NCO%=6.4%

*4　ETHACURE 300：当量值=107

构成内面的聚氨酯层的 H/NCO 如果小于 0.85，则构成内面的聚氨酯层的强度降低，出现微小裂纹。构成内面的聚氨酯层的 H/NCO 如果在 1 以上，则产生层间剥离。

另一方面，构成外面的聚氨酯层的 H/NCO 最好为 1＜H/NCO＜1.15。如表 2 所示的试样 7～30，如果构成外面的聚氨酯层的 H/NCO 在 1 以下，则裂纹更容易变大，如果在 1.15 以上则容易产生裂纹。

以上揭示的实施方式和实施例对所有的发明点都是例示，但本发明并不限于此。本发明的范围不是上述说明的范围，而是权利要求书所揭示的范围，本发明还包括与权利要求书的范围具有同等意义和范围的所有变化。

产业上利用的可能性

本发明的造纸用带的构成外周面的聚氨酯层，由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和含有二甲基硫代甲苯二胺的固化剂的组合物形成，所以能够防止裂纹的产生。本发明的造纸用带的构成外周面的聚氨酯层，由包含末端具有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物和末端具有活性氢(H)的固化剂的组合物形成，上述组合物由上述聚氨酯预聚物和固化剂按上述固化剂的活性氢(H)和上述聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成，所以，即使在造纸用带上产生了裂纹，也能够抑制已产生的裂纹的成长。另外，本发明的造纸用带的形成内侧聚氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂按固化剂的活性氢(H)和聚氨酯预聚物的异氰酸酯基(NCO)的当量比(H/NCO)为 0.85≤H/NCO＜1 的比例混合而成，而且，形成外侧聚氨酯层的组合物由聚氨酯预聚物和固化剂按当量比(H/NCO)为 1＜H/NCO＜1.15 的比例混合而成，所以能够防止增强基材和聚氨酯之间出现层间剥离。

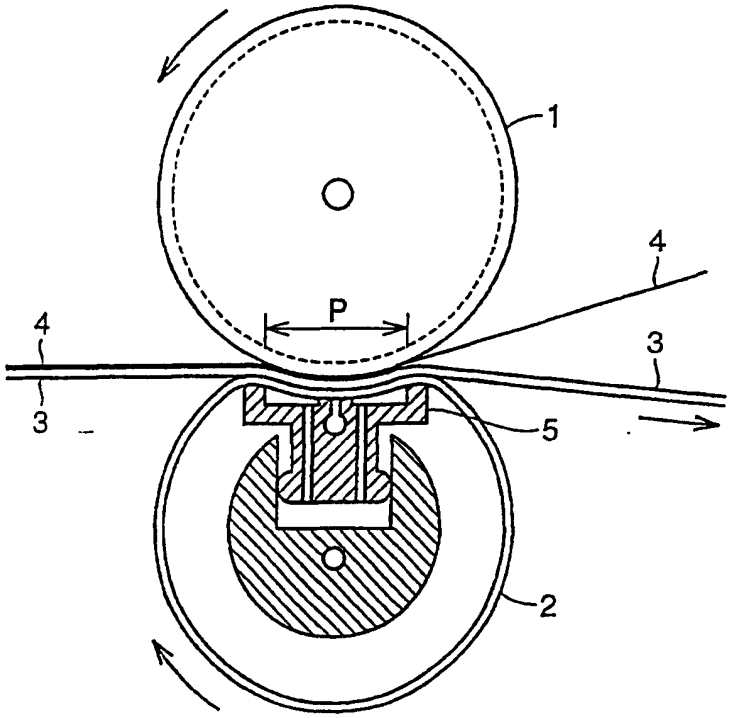


图 1

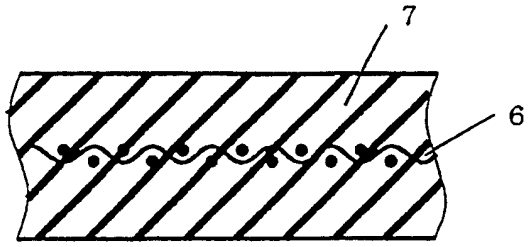


图 2

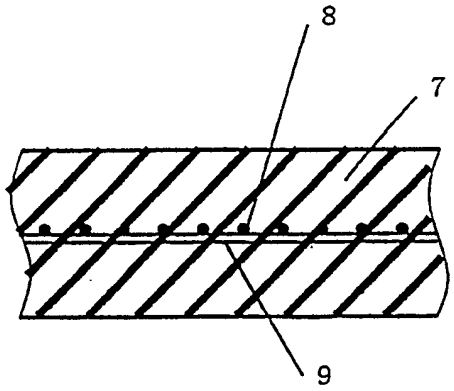


图 3

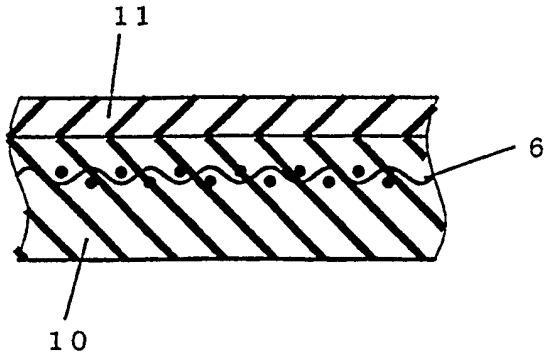


图 4

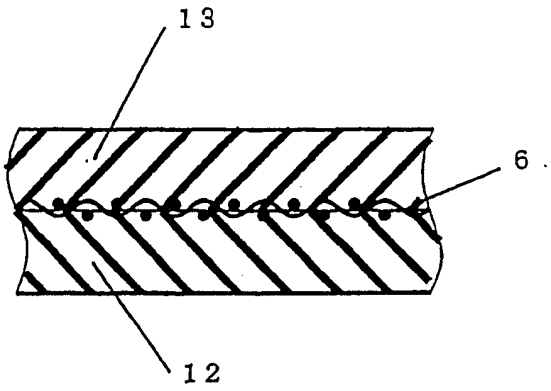


图 5

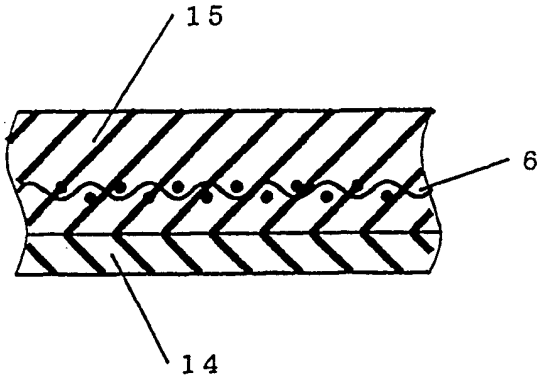


图 6

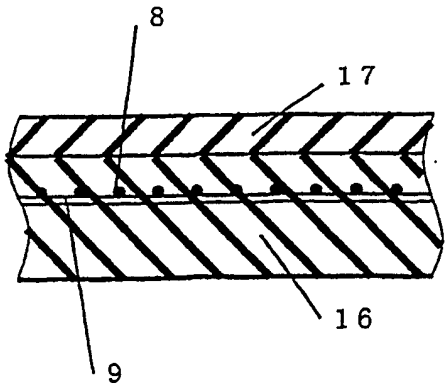


图 7

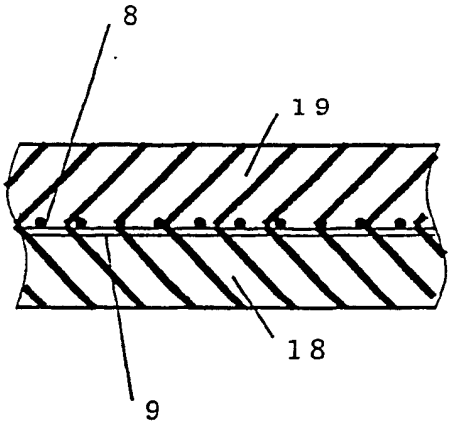


图 8

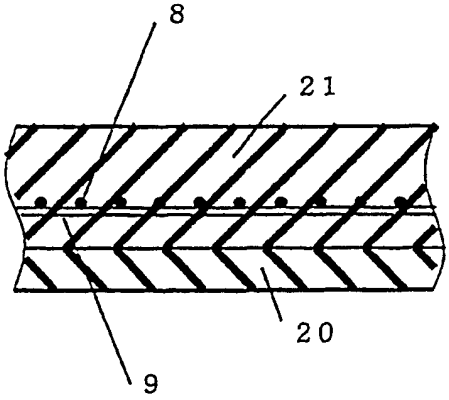


图 9

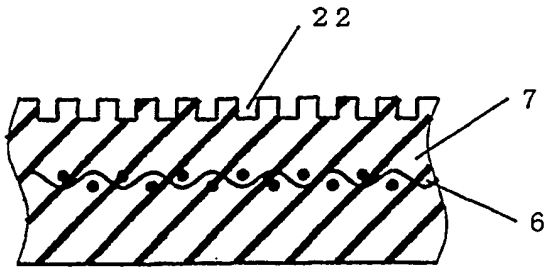


图 10

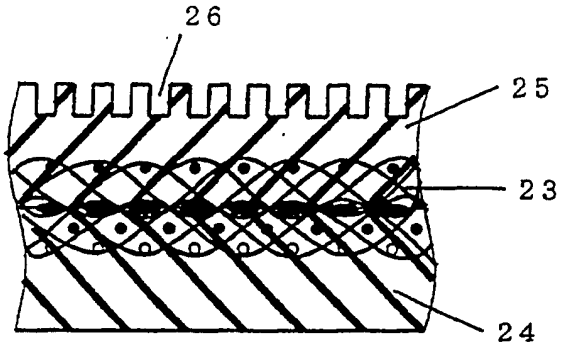


图 11

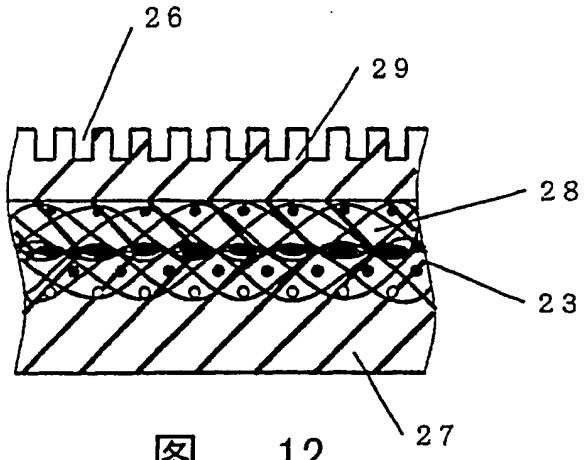


图 12

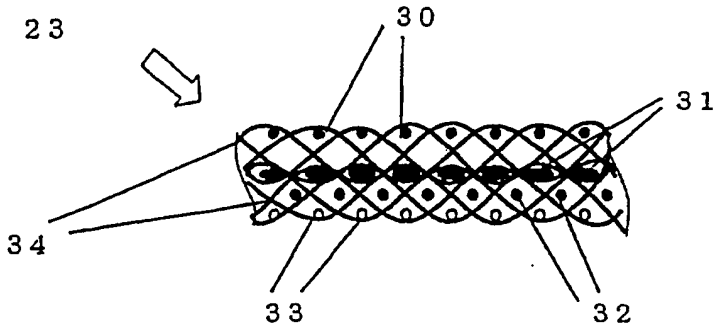


图 13

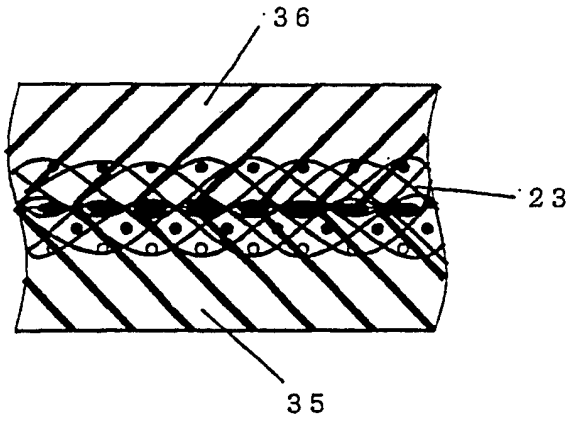


图 14

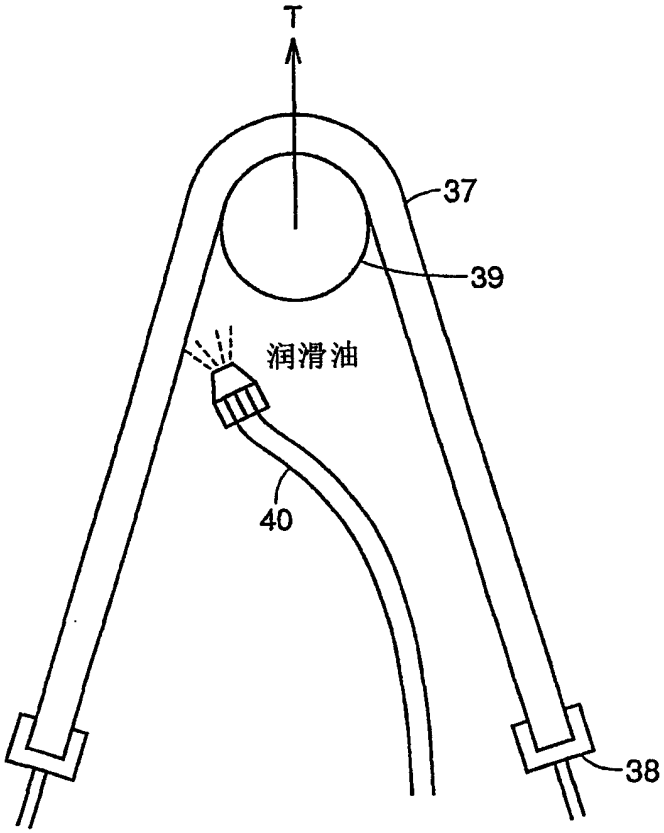


图 15