

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 394**

51 Int. Cl.:

D06N 3/14 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2018 PCT/JP2018/003928**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018 WO18159228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2018 E 18760649 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3591116**

54 Título: **Material similar a una lámina**

30 Prioridad:

28.02.2017 JP 2017036093

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.06.2021

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**SHIKURI, RYUJI;
NISHIMURA, MAKOTO;
MATSUZAKI, YUKIHIRO y
YANAGISAWA, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 837 394 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material similar a una lámina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material similar a una lámina, particular y preferentemente a un material similar a una lámina que tiene vello.

10 Antecedentes de la técnica

Los materiales similares a una lámina, en los que un material de base compuesto de fibras se impregna con una resina de poliuretano, que tienen un tacto de superficie similar a la gamuza o similar al nubuc y que tienen vello sobre una superficie de los mismos se conocen ampliamente.

15 Las propiedades deseadas de un material similar a una lámina se pueden diseñar de manera arbitraria y amplia mediante la combinación de un material de base compuesto de fibras y una resina de poliuretano y, particularmente, la selección de la resina de poliuretano resulta importante con el fin de obtener tanto una durabilidad como una
20 textura blanda capaz de resistir el uso práctico del material similar a una lámina. Por ejemplo, hasta ahora se ha conocido un problema en el que, cuando se aplica un policarbonato diol, tal como policarbonato diol de 1,6-hexanodiol, como componente de diol de polímero, la resistencia a la hidrólisis y la alterabilidad a la intemperie son excelentes, pero la textura se vuelve dura. Esto se causa debido a la alta cristalinidad del policarbonato diol compuesto de 1,6-hexanodiol. En el poliuretano que usa ese diol, un componente de segmento blando se cristaliza
25 para afectar a la elasticidad, lo que da como resultado, por tanto, la textura dura. Con el fin de presentar la durabilidad, incluyendo la resistencia a la hidrólisis, la resistencia a la luz y la resistencia al calor, capaz de resistir el uso práctico, por consiguiente, resulta importante aplicar un poliuretano basado en policarbonato que use un policarbonato diol, pero existe un problema en el que la textura del material similar a una lámina se vuelve dura. Por esa razón, con el fin de ablandar la textura, se han estudiado técnicas en las que se reduce la cristalinidad del
30 policarbonato diol.

Por ejemplo, se han propuesto un método en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado de un alcanodiol C6 y un alcanodiol C9 (véase el Documento de patente 1), un método en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado compuesto de un alcanodiol C5 y un alcanodiol C6 (véase el Documento de patente 2), un método
35 en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado de un alcanodiol C3-10 de cadena lateral y un alcanodiol C6 (véase el Documento de patente 3), un método en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado compuesto de un alcanodiol C9 lineal, un alcanodiol C9 ramificado y dimetanol de ciclohexano (véase el Documento de patente 4), un método en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado compuesto de un alcanodiol C4 y un alcanodiol C5 y un método en el Documento de patente 7 en el que se aplica un policarbonato diol copolimerizado compuesto de un alcanodiol C4 y un alcanodiol C6 (véanse los Documentos de patente 5 a 7).

40 Sin embargo, cuando la cristalinidad del policarbonato diol se reduce mediante estos métodos, problemáticamente, la resistencia mecánica resulta insuficiente y la resistencia a la abrasión se reduce, aunque la textura del material similar a una lámina se puede ablandar.

45 Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente**

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Sho 60-195117
50 Documento de patente 2: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 2-289616
Documento de patente 3: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 2-158617
Documento de patente 4: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 3-140318
Documento de patente 5: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 4-7327
Documento de patente 6: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 5-32754
55 Documento de patente 7: publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º Hei 5-51428. También se divulgan materiales similares a una lámina en los documentos EP-A-2940056 y EP-A-1688447.

Sumario de la invención**60 Problemas a resolver mediante la invención**

En vista de los antecedentes de la técnica anterior descrita anteriormente, el objeto de la presente invención es, por consiguiente, proporcionar un material similar a una lámina que tenga una textura blanda, una durabilidad capaz de resistir el uso práctico y una resistencia a la abrasión, particular y preferentemente un material similar a una lámina
65 velloso.

Soluciones a los problemas

Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, la presente invención tiene las siguientes características constitutivas: el material similar a una lámina de la presente invención es un material similar a una lámina que comprende un tejido no tejido compuesto de una fibra ultrafina que tiene un diámetro de fibra individual promedio de 0,3 a 7 μm ; y una resina elástica, donde la resina elástica es una resina de poliuretano (D), que contiene: como monómeros constituyentes esenciales, un policarbonato diol copolimerizado (A1) que contiene una unidad estructural derivada de alcanodiol C3-5 (a1) y una unidad estructural derivada de alcanodiol C8-12 (a2), siendo la relación molar del alcanodiol (a2) con respecto al número total de moles del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) del 50 al 95 % en moles; un policarbonato diol (A2) que contiene una unidad estructural derivada de un alcanodiol C4-6 (a3); un diisocianato orgánico (B); y un prolongador de cadena (C) y la resina de poliuretano (D) cumple las siguientes condiciones (1) a (3):

(1) el policarbonato diol copolimerizado (A1) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 40 a 100 J/g, estando la cantidad de calor de fusión (ΔH) determinada de acuerdo con un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987.

(2) El policarbonato diol (A2) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 0 J/g.

(3) La diferencia (ΔT_m) en el punto de fusión (T_m) entre una mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) y el policarbonato diol copolimerizado (A1) es de 1,5 °C o menos, estando el punto de fusión (T_m) determinado mediante un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987.

De acuerdo con una realización preferible del material similar a una lámina de la presente invención, la mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 10 a 55 J/g.

De acuerdo con una realización preferible del material similar a una lámina de la presente invención, el alcanodiol (a1) es un alcanodiol lineal y el alcanodiol (a2) es un alcanodiol lineal.

De acuerdo con una realización preferible del material similar a una lámina de la presente invención, la relación en masa del policarbonato diol copolimerizado (A1) con respecto a la masa total del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2) es del 30 al 80 % en masa.

De acuerdo con una realización preferible del material similar a una lámina de la presente invención, al menos uno del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) es un alcanodiol de base biológica.

De acuerdo con una realización preferible del material similar a una lámina de la presente invención, la resina de poliuretano (D) es una resina de poliuretano (D1) que contiene, como monómero constituyente esencial, un compuesto (A3) que tiene un grupo hidrófilo y un hidrógeno activo.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un material similar a una lámina que tenga una textura blanda, una durabilidad capaz de resistir el uso práctico y una resistencia a la abrasión, particular y preferentemente se puede obtener un material similar a una lámina veloso.

Realizaciones de la invención

El material similar a una lámina de la presente invención es un material similar a una lámina que contiene un tejido no tejido compuesto de fibras ultrafinas que tienen un diámetro de fibra individual promedio de 0,3 a 7 μm y una resina elástica.

Como material (materia prima) de la fibra ultrafina que forma el tejido no tejido, resulta posible el uso de poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de politrimetileno y ácido poliláctico, poliamidas, tales como nailon 6 y nailon 66, y resinas termoplásticas capaces de hilado en estado fundido. Resulta especialmente una realización preferible que el poliéster se use en términos de la resistencia, la estabilidad dimensional y la resistencia a la luz. El tejido no tejido se puede mezclar con fibras ultrafinas de diferentes materiales.

La forma de la sección transversal de la fibra puede ser una sección transversal circular y puede ser elíptica, plana o poligonal, tal como triangular. También se puede usar una sección transversal modificada, tal como una forma sectorial o en cruz.

Resulta importante que la fibra ultrafina, que forma el tejido no tejido, tenga un diámetro de fibra individual promedio de 7 μm o menos, en términos de la blandura y el aspecto de vello del material similar a una lámina. El diámetro de fibra individual promedio es preferentemente de 6 μm o menos, más preferentemente de 5 μm o menos. Por otro

lado, resulta importante que el diámetro de fibra individual promedio sea de 0,3 μm o más, en términos de la propiedad cromogénica después del teñido, la capacidad de dispersión de los haces de fibras durante el pulido y la facilidad de manipulación. El diámetro de fibra individual promedio es preferentemente de 0,7 μm o más, más preferentemente de 1 μm o más.

El diámetro de fibra individual promedio se refiere, en el presente documento, al valor obtenido mediante el corte del material similar a una lámina obtenido en la dirección de espesor, la observación de la sección transversal con un microscopio electrónico de barrido (SEM en inglés), la medición del diámetro de fibra de 50 fibras ultrafinas arbitrarias en 3 puntos y el cálculo del valor promedio de los diámetros de fibra de un total de 150 diámetros de fibra.

Como tejido no tejido, resulta posible usar un tejido en el que se entrelacen entre sí las fibras individuales de las fibras ultrafinas y un tejido en el que se entrelacen los haces de fibras de las fibras ultrafinas. Preferentemente, se usa el tejido no tejido en el que se entrelazan los haces de fibras de las fibras ultrafinas, en términos de la resistencia y la textura del material similar a una lámina. Particular y preferentemente, se usa un tejido no tejido que tiene huecos adecuados entre las fibras ultrafinas dentro del haz de fibras, en términos de la blandura y la textura.

El tejido no tejido en el que se entrelazan los haces de fibras de las fibras ultrafinas, tal como se ha descrito anteriormente, se puede obtener mediante, por ejemplo, el entrelazado previo de las fibras generadoras de fibras ultrafinas y, a continuación, la generación de las fibras ultrafinas. El tejido que tiene los huecos adecuados entre las fibras ultrafinas dentro del haz de fibras se puede obtener usando fibras de tipo islas en el mar, que pueden proporcionar huecos adecuados entre los componentes de tipo isla, es decir, entre las fibras ultrafinas dentro del haz de fibras, mediante la retirada del componente de tipo mar.

Como tejido no tejido, se pueden usar tanto un tejido no tejido de fibras cortadas como un tejido no tejido de fibras de filamento y, preferentemente, se usa el tejido no tejido de fibras cortadas en términos de la textura y el aspecto.

La fibra cortada en el tejido no tejido de fibras cortadas tiene preferentemente una longitud de fibra de 25 a 90 mm. Cuando la longitud de fibra se ajusta a 25 mm o más, se puede obtener el material similar a una lámina que tiene una excelente resistencia a la abrasión mediante entrelazado. Cuando la longitud de fibra se ajusta a 90 mm o menos, se puede obtener el material similar a una lámina que tiene una textura y un aspecto más excelentes.

Cuando las fibras ultrafinas o los haces de fibras de las mismas forman el tejido no tejido, se puede insertar un tejido no tejido o un tejido de punto en el tejido, con el fin de mejorar la resistencia interna. Las fibras individuales, que forman el tejido no tejido o el tejido de punto usado, tienen preferentemente un diámetro de fibra individual promedio de aproximadamente 0,3 a 10 μm .

Como material de una fibra que forma el tejido no tejido o el tejido de punto, resulta posible el uso de poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de politrimerileno y ácido poliláctico, poliamidas, tales como nailon 6 y nailon 66, polímeros basados en celulosa y fibras naturales, tales como algodón y cáñamo.

La resina elástica de la presente invención es una resina de poliuretano (D). La resina de poliuretano (D) contiene, como monómeros constituyentes esenciales, un policarbonato diol copolimerizado (A1), un policarbonato diol (A2), un diisocianato orgánico (B) y un prolongador de cadena (C).

El policarbonato diol copolimerizado (A1) es un policarbonato diol copolimerizado que contiene unidades estructurales derivadas de un alcanodiol C3-5 (a1) y unidades estructurales derivadas de un alcanodiol C8-12 (a2), donde la relación molar del alcanodiol (a2) con respecto al número total de moles del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) es del 50 al 95 % en moles, teniendo el policarbonato diol copolimerizado (A1) una cantidad de calor de fusión (ΔH), determinada mediante un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987, de 40 a 100 J/g.

La relación molar del alcanodiol (a2) con respecto al número total de moles del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) es del 50 al 95 % en moles, preferentemente del 55 al 90 % en moles, más preferentemente del 60 al 85 % en moles. Cuando la relación molar del alcanodiol (a2) es mayor del 95 % en moles, la cristalinidad de la resina de poliuretano es demasiado alta, lo que da como resultado, por tanto, la textura deficiente del material similar a una lámina. Cuando la relación molar del alcanodiol (a2) es menor del 50 % en moles, se pierde la cristalinidad de la resina de poliuretano y se reduce la resistencia a la abrasión del material similar a una lámina.

El alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) pueden ser de un tipo o múltiples tipos. El alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) pueden ser un alcanodiol lineal o un alcanodiol ramificado y, preferentemente, se usa el alcanodiol lineal en términos de la resistencia química, el comportamiento a baja temperatura y la durabilidad.

Cuando el alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) son alcanodiol ramificado, el número de puntos de ramificación de una cadena de carbono es preferentemente 1, en términos de la resistencia química, el comportamiento a baja temperatura y la durabilidad. En el diol que tiene la cadena ramificada, cuando el número de átomos de carbono es

menor, la resistencia química, el comportamiento a baja temperatura y la resistencia al calor son mejores y el número de átomos de carbono es preferentemente 2 o menos, más preferentemente 1 o menos.

El alcanodiol (a1) tiene de 3 a 5 átomos de carbono. Cuando el número de átomos de carbono es 2 o menos, la manipulación puede no ser fácil y, cuando el número de átomos de carbono es 6 o más, la durabilidad y la resistencia mecánica se ven afectadas. El número de átomos de carbono en el alcanodiol (a1) es preferentemente 3 o 4, debido a que este se obtiene fácilmente.

El alcanodiol (a1) puede incluir, por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y similares. Resultan preferibles el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol y el 1,5-pentanodiol y resulta más preferible el 1,4-butanodiol.

El alcanodiol (a2) tiene de 8 a 12 átomos de carbono. Cuando el número de átomos de carbono es 7 o menos, la cristalinidad del policarbonato diol copolimerizado (A1) es alta y, por tanto, la textura del material similar a una lámina es dura. Cuando el número de átomos de carbono es 13 o más, la cristalinidad del policarbonato diol copolimerizado (A1) es demasiado baja y la durabilidad y la resistencia a la abrasión del material similar a una lámina se ven afectadas.

El número de átomos de carbono del alcanodiol (a2) es preferentemente 8, 10 y 12, debido a que este se obtiene fácilmente. El alcanodiol (a2) puede incluir 5-metil-2,4-heptanodiol, 2-metil-1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol. El 1,8-octanodiol, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol, el 1,11-undecanodiol y el 1,12-dodecanodiol resultan más preferibles, el 1,9-nonanodiol, el 1,10-decanodiol y el 1,12-dodecanodiol resultan todavía más preferibles y el 1,10-decanodiol resulta particularmente preferible.

El alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) de base biológica resultan realizaciones preferibles en términos de la reducción de la carga medioambiental. El alcanodiol de base biológica (a1) puede incluir 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-propanodiol. El alcanodiol de base biológica (a2) puede incluir 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol y 1,12-octanodiol.

El alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) de base biológica abarcan todos los alcanodiolos producidos mediante los métodos de producción descritos a continuación.

Por ejemplo, cuando se produce 1,4-butanodiol, este se puede producir mediante una síntesis química a partir de ácido succínico, anhídrido succínico, éster de succinato, ácido maleico, anhídrido maleico, éster de maleato, tetrahidrofurano o γ -butirolactona, que se obtienen mediante un proceso de fermentación, o este se puede producir directamente mediante un proceso de fermentación. El 1,4-butanodiol también se puede producir a partir del 1,3-butadieno obtenido mediante un proceso de fermentación. De estos, el método en el que el 1,4-butanodiol se produce directamente mediante el proceso de fermentación y un método en el que se hidrogena ácido succínico mediante el uso de un catalizador de reducción para obtener 1,4-butanodiol resultan eficaces y preferibles.

En el caso del 1,3-propanodiol, este se puede producir mediante la producción de 3-hidroxi propionaldehído a partir de glicerol, glucosa u otro sacárido mediante un proceso de fermentación y, a continuación, la conversión del mismo en 1,3-propanodiol o se puede producir directamente a partir de glucosa u otro sacárido mediante un proceso de fermentación.

El 1,10-decanodiol se puede sintetizar en un método en el que se sintetiza ácido sebácico a partir de aceite de ricino mediante fusión alcalina y, a continuación, se realiza la hidrogenación directamente o después de una reacción de esterificación.

Se puede obtener la relación del componente de base biológica como valor teórico mediante la realización de un análisis de concentración de radiocarbono (C14) de acuerdo con una norma de ensayo de concentración de base biológica proporcionada en la ASTM D6866 para obtener la relación de carbonos de base biológica y carbonos basados en combustible fósil y la realización del cálculo.

El policarbonato diol copolimerizado (A1) es cristalino, lo que se puede expresar con una cantidad de calor de fusión (ΔH) de un pico de fusión, que se obtiene mediante un método de medición del punto de fusión que usa una calorimetría de barrido diferencial proporcionado en la JIS K7121-1987. La cantidad de calor de fusión es de 40 a 100 J/g, preferentemente de 45 a 90 J/g, más preferentemente de 50 a 75 J/g. Cuando la cantidad de calor de fusión (ΔH) es menor de 40 J/g, la durabilidad y la resistencia a la abrasión se ven afectadas y, cuando esta es mayor de 100 J/g, la textura se ve afectada.

El policarbonato diol (A2) usado en la presente invención es un policarbonato diol que contiene unidades estructurales derivadas de un alcanodiol C4-6 (a3) y que tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH), proporcionada tal como anteriormente, de 0 J/g. El policarbonato diol (A2) puede ser un copolímero o puede no ser un copolímero y resulta preferible el copolímero.

El alcanodiol (a3) tiene de 4 a 6 átomos de carbono. Cuando el número de átomos de carbono es 3 o menos, la cristalinidad del policarbonato diol (A2) es alta y, por tanto, la textura del material similar a una lámina es dura. Cuando el número de átomos de carbono es 7 o más, la cristalinidad del policarbonato diol copolimerizado (A2) es demasiado baja y, por tanto, se ven afectadas la durabilidad y la resistencia a la abrasión del material similar a una lámina. El alcanodiol (a3) puede ser de un tipo o múltiples tipos.

El alcanodiol C4-6 puede incluir 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y dioles mixtos de dos o más tipos de los mismos. El 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 3-metil-1,5-pentanodiol y los dioles mixtos de dos o más tipos de los mismos resultan más preferibles. Los alcanodiolos más preferibles son 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y los dioles mixtos de los mismos.

El policarbonato diol (A2) es amorfo, lo que se puede confirmar mediante la observación de ningún pico de fusión en un método de medición del punto de fusión que usa una calorimetría de barrido diferencial proporcionado en la JIS K7121-1987. Cuando el policarbonato diol (A2) es cristalino, la textura del material similar a una lámina se puede ver afectada.

La relación del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2) es una relación que no impide la cristalización del policarbonato diol copolimerizado (A1) y se define como relación del policarbonato diol (A2) amorfo. Específicamente, la diferencia (ΔT_m) en el punto de fusión (T_m), que se determina mediante un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987, entre el policarbonato diol copolimerizado (A1) y la mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) es de 1,5 °C o inferior, preferentemente de 1,0 °C o inferior, más preferentemente de 0,8 °C o inferior. Cuando la diferencia (ΔT_m) en el punto de fusión (T_m) es superior a 1,5 °C, la durabilidad y la resistencia a la abrasión se ven afectadas.

La relación del policarbonato diol copolimerizado (A1) respecto al policarbonato diol (A2) resulta preferible en un intervalo en el que la mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) tenga una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 10 a 55 J/g, en términos de la textura, la durabilidad y la resistencia a la abrasión. El intervalo es más preferentemente de 20 a 50 J/g, todavía más preferentemente de 25 a 45 J/g.

La relación molar del policarbonato diol copolimerizado (A1) con respecto al número total de moles del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2) es preferentemente del 30 al 80 % en moles, más preferentemente del 40 al 70 % en moles. Cuando la relación molar del policarbonato diol copolimerizado (A1) es del 30 % en moles o más, la durabilidad del material similar a una lámina es buena y, cuando esta es del 80 % en moles o menos, la textura del material similar a una lámina es buena.

Resulta preferible que el policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2) tengan un peso molecular promedio en número de 500 o más, más preferentemente de 700 o más, todavía más preferentemente de 1.000 o más, en términos de la textura. En términos de la resistencia, el peso molecular promedio en número es preferentemente de 5.000 o menos, más preferentemente de 4.500 o menos, todavía más preferentemente de 4.000 o menos.

El peso molecular promedio en número del policarbonato diol copolimerizado (A1) o el policarbonato diol (A2) se puede obtener a partir del índice de hidroxilo. El índice de hidroxilo se mide de acuerdo con un método proporcionado en la JIS K 0070-1992 (un método de titulación por diferencia de potencial).

Un método para la producción del policarbonato diol copolimerizado (A1) o el policarbonato diol (A2) puede incluir, por ejemplo, una transesterificación de un carbonato, tal como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo, con un diol. De manera detallada, el método puede incluir diversos métodos descritos en, por ejemplo, el documento USP 4013702, el documento USP 4105641 y las Reseñas de polímeros escritas por Schnell, vol. 9, páginas 9-20 (1964). Los documentos USP 4013702 y USP 4105641 describen la síntesis de policarbonato dioles copolimerizados de 1,6-hexanodiol con 1,4-butanodiol. Todos ellos divulgan el método para la producción del policarbonato diol copolimerizado.

Los ejemplos del policarbonato diol copolimerizado (A1) pueden incluir policarbonato diol copolimerizado con 1,8-octanodiol/1,3-propanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,8-octanodiol/1,4-butanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,8-octanodiol/1,5-pentanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,9-nonanodiol/1,3-propanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,9-nonanodiol/1,4-butanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,9-nonanodiol/1,5-pentanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,10-decanodiol/1,3-propanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,10-decanodiol/1,4-butanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,10-decanodiol/1,5-pentanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,12-dodecanodiol/1,3-propanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,12-dodecanodiol/1,4-butanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,12-dodecanodiol/1,5-pentanodiol y policarbonato dioles copolimerizados mixtos de dos o más tipos de los mismos.

De estos, los policarbonato dioles copolimerizados (A1) preferibles son el policarbonato diol copolimerizado con 1,8-octanodiol/1,4-butanodiol, el policarbonato diol copolimerizado con 1,9-nonanodiol/1,4-butanodiol, el policarbonato

diol copolimerizado con 1,10-decanodiol/1,4-butanodiol, el policarbonato diol copolimerizado con 1,12-dodecanodiol/1,4-butanodiol y los policarbonato dioles copolimerizados mixtos de dos o más tipos de los mismos. El policarbonato diol copolimerizado (A1) particularmente preferible es el policarbonato diol copolimerizado con 1,10-decanodiol/1,4-butanodiol.

5 Los ejemplos de un homopolímero del policarbonato diol (A2) pueden incluir policarbonato diol de 2-metil-1,3-propanodiol, policarbonato diol de neopentil glicol, policarbonato diol de 2-etil-1,3-propanodiol, policarbonato diol de 3-metil-1,5-pentanodiol y policarbonato dioles mixtos de dos o más tipos de los mismos.

10 Los ejemplos de un copolímero pueden incluir policarbonato diol copolimerizado con 1,4-butanodiol/1,5-pentanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,4-butanodiol/1,6-hexanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 2-metil-1,3-propanodiol/1,6-hexanodiol, policarbonato diol copolimerizado con neopentil glicol/1,6-hexanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 3-metil-1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol, policarbonato diol copolimerizado con 2-etil-1,3-propanodiol/1,6-hexanodiol y
15 policarbonato dioles copolimerizados mixtos de dos o más tipos de los mismos.

De estos, los policarbonato dioles (A2) preferibles son el policarbonato diol copolimerizado con 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol, el policarbonato diol copolimerizado con neopentil glicol/1,6-hexanodiol, el policarbonato diol copolimerizado con 2-etil-1,3-propanodiol/1,6-hexanodiol, el policarbonato diol copolimerizado con 3-metil-1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol y los policarbonato dioles copolimerizados mixtos de dos o más tipos de los mismos y,
20 particular y preferentemente, el policarbonato diol copolimerizado con 3-metil-1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol.

Como componente de diol de la resina de poliuretano (D) usada en la presente invención, se puede usar otro diol de polímero (A3), además del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2), dentro de un intervalo,
25 de modo que las propiedades no se vean afectadas negativamente. El otro diol de polímero (A3) se puede usar en una cantidad de preferentemente el 0 al 40 % en masa, más preferentemente del 5 al 35 % en masa, con respecto a la masa total del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2).

30 El diol de polímero (A3) puede incluir poliéter dioles y poliéster dioles que tienen un peso molecular promedio en número preferentemente de 500 a 5.000, más preferentemente de 1.000 a 4.000.

El poliéter diol puede incluir, por ejemplo, compuestos que tienen una estructura en la que se añade un óxido de alquileo (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "OA") a un diol de peso molecular bajo y mezclas de dos o más tipos de los mismos.

35 El diol de peso molecular bajo puede incluir etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol; dioles de peso molecular bajo que tienen una estructura de anillo [bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroxietil)benceno, aducto de óxido de etileno de bisfenol A y similares] y mezclas de dos o más tipos de los mismos.

40 El OA puede incluir óxido de etileno (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "OE"), óxido de propileno (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "OP"), tetrahidrofurano (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "THF") y 3-metil-tetrahidrofurano (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "3-M-THF").

45 El OA se puede usar solo o como una mezcla de dos o más tipos. En el último caso, estos se pueden usar como producto de adición de bloques, producto de adición aleatoria o mezcla de los mismos. Entre los mismos, el OA preferible es el OE solo, el OP solo, el THF solo, el 3-M-THF solo, las mezclas de OP y OE, las mezclas OP y/o OE con THF o las mezclas de THF y 3-M-THF (cuando estos se usan como mezcla, se usan en un sistema aleatorio, de bloques o de mezcla).
50

Los ejemplos concretos del poliéter diol pueden incluir polietilen glicol, polipropilen glicol, politetrametilen éter glicol (en lo sucesivo en el presente documento, denominado "PTMG"), poli-3-metil-tetrametilen éter glicol, diol copolimerizado con THF/OE y diol copolimerizado con THF/3-M-THF. De estos, resulta preferible el PTMG.

55 La adición de OA al diol de peso molecular bajo se puede realizar mediante un método habitual, que se realiza en presencia o ausencia de un catalizador (un catalizador alcalino, un catalizador basado en amina o un catalizador ácido) (en particular, en una fase posterior de la adición de OA) a una presión normal o una presión aumentada en una fase o múltiples fases.

60 El poliéster diol puede incluir poliéster dioles obtenidos mediante la reacción de un diol de peso molecular bajo y/o un poliéter diol que tiene un peso molecular de 1.000 o menos con un ácido dicarboxílico o dioles de polilactona obtenidos mediante la polimerización con apertura de anillo de una lactona.

65 El diol de peso molecular bajo puede incluir etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol; dioles de peso molecular bajo que tienen una estructura de

anillo [bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroxietil)benceno, productos de adición de óxido de etileno de bisfenol A y similares] y mezclas de dos o más tipos de los mismos.

5 El ácido dicarboxílico puede incluir ácidos dicarboxílicos alifáticos (ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares), ácidos dicarboxílicos aromáticos (ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico y similares), derivados capaces de formar ésteres de estos ácidos dicarboxílicos [anhídrido de ácido, éster de alquilo inferior (el número de átomos de carbono es de 1 a 4) y similares] y mezclas de dos o más tipos de los mismos. La lactona puede incluir ϵ -caprolactona, γ -butirolactona, γ -valerolactona y mezclas de dos o más tipos de las mismas.

10 La poliesterificación se puede realizar mediante un método habitual, por ejemplo, se hace reaccionar (se condensa) un diol de peso molecular bajo con un ácido dicarboxílico o se añade una lactona a un iniciador (un diol de peso molecular bajo), mediante lo que se puede producir el poliéster.

15 Los ejemplos concretos del poliéster diol pueden incluir adipato diol de polietileno, adipato diol de polibutileno, adipato diol de polineopentilo, adipato diol de polihexametileno, adipato diol de polietilen butileno, adipato diol de polidietileno, sebacato diol de polibutileno y diol de policaprolactona.

20 El diisocianato orgánico (B) puede incluir diisocianatos aromáticos C6-20 (excluyendo un átomo de carbono en el grupo NCO, en lo sucesivo en el presente documento, el mismo), diisocianatos alifáticos C2-18, diisocianatos alicíclicos C4-15, diisocianatos aromático-alifáticos C8-15, diisocianatos modificados de los mismos (diisocianatos modificados con carbodiimida, uretano, uretdiona) y mezclas de dos o más tipos de los mismos.

25 Los ejemplos concretos del diisocianato aromático pueden incluir diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolileno, diisocianato de 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (en lo sucesivo en el presente documento, denominado "MDI"), 4,4'-diisocianatobifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatobifenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano y diisocianato de 1,5-naftileno.

30 Los ejemplos concretos del diisocianato alifático pueden incluir diisocianato de etileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de lisina, 2,6-diisocianatometilcaproato, bis(2-isocianatoetil)carbonato y 2-isocianatoetil-2,6-diisocianatohexanoato.

35 Los ejemplos concretos del diisocianato alicíclico pueden incluir diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de metilciclohexileno, bis(2-isocianatoetil)-4-ciclohexileno-1,2-dicarboxilato y diisocianato de 2,5- y/o 2,6-norbornano.

Los ejemplos concretos del diisocianato aromático-alifático pueden incluir diisocianato de m- y/o p-xilileno y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilileno.

40 De estos, resultan preferibles los diisocianatos aromáticos y resulta particularmente preferible el MDI.

45 El prolongador de cadena (C) puede incluir agua, dioles de peso molecular bajo (por ejemplo, etilen glicol, propilen glicol, 1,3-butilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilen glicol, neopentil glicol), dioles alicíclicos [1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano], dioles aromáticos [1,4-bis(hidroxietil)benceno], diaminas alifáticas (etilen diamina), diaminas alicíclicas (isoforona diamina), diaminas aromáticas (4,4-diaminodifenil metano), diaminas aromático-alifáticas (xilen diamina), alcohol aminas (etanol amina), hidrazina, dihidrazida (dihidrazida de ácido adípico) y mezclas de dos o más tipos de los mismos. De estos, los prolongadores de cadena preferibles (C) son el agua, los dioles de peso molecular bajo y las diaminas aromáticas, más preferentemente el agua, el etilen glicol, el 1,4-butanodiol, el 4,4'-diaminodifenil metano y las mezclas de dos o más tipos de los mismos.

50 El prolongador de cadena (C) descrito anteriormente tiene preferentemente un peso molecular promedio en número de 250 o menos.

55 La resina de poliuretano (D), usada en la presente invención, tiene preferentemente una relación del diisocianato orgánico (B) de, como relación equivalente, 0,95 o más y 1,1 o menos, más preferentemente de 0,97 o más y 1,05 o menos, con respecto a la cantidad total de grupos hidrógeno activo en el policarbonato diol copolimerizado (A1), el policarbonato diol (A2) y el prolongador de cadena (C), debido a que la resina de poliuretano producida tiene un alto grado de polimerización.

60 La relación del número de grupos hidrógeno activo en el prolongador de cadena (C) es preferentemente de 0,2 o más y 10 o menos, más preferentemente de 0,5 o más y 0,5 o menos, con respecto al número total de los grupos hidrógeno activo en el policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2).

65 La producción de la resina de poliuretano (D) usada en la presente invención puede incluir preferentemente, por ejemplo, un método de una sola vez en el que el diol de polímero (A), el diisocianato orgánico (B) y el prolongador de cadena (C) se hacen reaccionar al mismo tiempo, un método de prepolímero en el que el diol de polímero (A) y el

diisocianato orgánico (B) se hacen reaccionar previamente para obtener un prepolímero de uretano y, a continuación, el prolongador de cadena (C) se hace reaccionar con el mismo.

La temperatura de reacción en la poliuretanicación es preferentemente de 20 a 160 °C, más preferentemente de 40 a 80 °C. Si resulta necesario, se puede usar un terminador de polimerización, tal como un monoalcohol (metanol, etanol, butanol, ciclohexanol) y una monoamina (dietil amina, dibutil amina, ciclohexil amina).

Con el fin de promover la reacción, si resulta necesario, se puede usar un catalizador, que se usa preferentemente en la reacción de poliuretano [por ejemplo, catalizadores basados en amina (trietilamina, trietilen diamina) y catalizadores basados en estaño (dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño)]. El catalizador se usa en una cantidad de preferentemente el 1 % en masa o menos con respecto a la resina de poliuretano.

La producción de la resina de poliuretano (D) usada en la presente invención se realiza en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. Cuando la producción se realiza en ausencia del disolvente orgánico, resulta posible que el disolvente orgánico se añada más tarde o que se produzca de una vez una resina sólida y, a continuación, esta se disuelva en un disolvente.

El disolvente orgánico (G) usado en la producción de la resina de poliuretano (D) puede incluir, por ejemplo, disolventes basados en amida [N,N-dimetilformamida (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "DMF"), N,N-dimetil acetamida, N-metil pirrolidona]; disolventes basados en sulfóxido [dimetilsulfóxido (que se puede denominar, a veces, en lo sucesivo en el presente documento, "DMSO")]; disolventes basados en cetona (metil etil cetona); disolventes basados en éter (dioxano, THF); disolventes basados en éster (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo); disolventes aromáticos (tolueno, xileno) y mezclas de dos o más tipos de los mismos. De estos, los disolventes orgánicos preferibles son los disolventes basados en amida y el disolvente orgánico particularmente preferible es la DMF.

A la resina de poliuretano (D) se le puede añadir, si resulta necesario, un agente colorante, tal como óxido de titanio, diversos estabilizantes, tales como un absorbente de ultravioleta (un absorbente basado en benzofenona o benzotriazol o similares) o un antioxidante [un fenol impedido, tal como 4,4-butiliden-bis(3-metil-6-1-butil fenol); un fosfito orgánico, tal como trifenil fosfito o tricloroetil fosfito], una carga inorgánica (carbonato de calcio) o un modificador de la coagulación conocido [un alcohol superior; alcohol cetílico, alcohol estearílico (publicación de patente japonesa examinada n.º Sho 42-22719), un compuesto orgánico cristalino; alcohol octadecílico purificado, alcohol estearílico purificado (publicación de patente japonesa examinada n.º Sho 56-41652), un tensioactivo no iónico hidrófobo; monoestearato de sorbitán, palmitato de sorbitán (publicación de patente japonesa examinada n.º Sho 45-39634 y Sho 45-39635)]. Los aditivos se pueden añadir en una cantidad total (un contenido) del 10 % en peso o menos, más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a la resina de poliuretano (D).

La resina de poliuretano (D) usada en la presente invención tiene preferentemente un índice de coagulación de 2 ml o más, más preferentemente de 2,3 ml o más, todavía más preferentemente de 2,5 ml o más, en términos de la velocidad de coagulación. El índice de coagulación también es preferentemente de 5 ml o menos, más preferentemente de 4,7 ml o menos, todavía más preferentemente de 4,5 ml o menos.

El índice de coagulación se determina mediante la preparación de una solución de DMF al 1 % en masa que incluye una resina de poliuretano y la adición de un agua que tiene una temperatura de 25 °C a 100 g de la solución anterior, al tiempo que la temperatura se mantiene a 25 °C y la solución se agita con un agitador. El índice de coagulación se refiere a una cantidad (ml) de agua añadida gota a gota que es necesaria para enturbiar la solución (que es transparente) en ese momento.

El índice de coagulación muestra el grado de hidrofilia de la resina de poliuretano y es un indicador de la velocidad de coagulación de la resina de poliuretano cuando la solución que incluye la resina de poliuretano se administra a un material de base para provocar la coagulación en húmedo. Por ejemplo, cuando se usa un diol de polímero que tiene una gran hidrofobicidad, el índice de coagulación de la resina de poliuretano se vuelve pequeño y, cuando se usa un diol de polímero que tiene una gran hidrofilia, el índice de coagulación de la resina de poliuretano se vuelve grande.

La resina de poliuretano (D) tiene un peso molecular promedio en número de preferentemente 20.000 o más en términos de la resistencia de la resina y preferentemente de 500.000 o menos en términos de la estabilidad de viscosidad y trabajabilidad. El peso molecular promedio en número es más preferentemente de 30.000 o más y 150.000 o menos.

El peso molecular promedio en número de la resina de poliuretano (D) se puede obtener a partir de una cromatografía de permeación en gel y la medición se realiza, por ejemplo, en las siguientes condiciones:

- aparato: HLC-8220, fabricado por Tosoh
- columna: TSK gel α-M, fabricada por Tosoh
- disolvente: DMF
- temperatura: 40 °C

- calibración: poliestireno

<Dispersión acuosa (P) de resina de poliuretano>

- 5 En la resina de poliuretano (D), la resina de poliuretano (D1) que contiene, además, un compuesto (A3) que tiene un grupo hidrófilo e hidrógeno activo como monómero constituyente esencial se usa preferentemente como dispersión acuosa (P) de resina de poliuretano que contiene la resina de poliuretano (D1) y agua.

- 10 La relación en masa del compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo es preferentemente del 0,5 al 14 % en masa, más preferentemente del 0,8 al 10 % en masa, particular y preferentemente del 1 al 7 % en masa, con respecto a la masa total del policarbonato diol copolimerizado (A1), el policarbonato diol (A2) y el compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo.

- 15 En la presente invención, el grupo hidrófilo en el compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo se refiere a un grupo carboxilo, un grupo carboxilato, un grupo sulfo o un grupo sulfonato. El hidrógeno activo se refiere al hidrógeno activo distinto del grupo carboxilo y el grupo sulfo.

- 20 El compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo puede incluir, por ejemplo, compuestos C2-10 que tienen un grupo carboxilo [ácidos dialquilol alcanóicos (por ejemplo, ácido 2,2-dimetilol propiónico, ácido 2,2-dimetilol butanoico, ácido 2,2-dimetilol heptanoico y ácido 2,2-dimetilol octanoico), ácido tartárico y aminoácido (por ejemplo, glicina, alanina y valina)], compuestos C2-16 que tienen un grupo sulfo [ácido 3-(2,3-dihidroxipropoxi)-1-propanosulfónico, éster de di(etilen glicol) éster de ácido sulfoisoftálico], compuestos C2-10 que tienen un grupo ácido sulfámico [ácido N,N-bis(2-hidroxietil)sulfámico] y las sales obtenidas mediante la neutralización de los compuestos anteriores con un agente neutralizante descrito a continuación.

- 25 De estos, los compuestos (A3) preferibles que tienen el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo son los compuestos que tienen el grupo carboxilo y el grupo carboxilato y, especialmente, se usan particular y preferentemente el ácido 2,2-dimetilol propiónico y el ácido 2,2-dimetilol butanoico.

- 30 El contenido total de los grupos carboxilo y los grupos carboxilato en la resina de poliuretano (D1) es de 0,09 a 0,27 mmol/g, más preferentemente de 0,14 a 0,25 mmol/g, basándose en la masa de la resina de poliuretano (D), en términos de la estabilidad de la dispersión acuosa y la resistencia al calor y la alterabilidad a la intemperie de la película obtenida.

- 35 Con el fin de ajustar el contenido total de los grupos carboxilo y los grupos carboxilato en la resina de poliuretano (D1) a un intervalo de 0,09 a 0,27 mmol/g, por ejemplo, cuando se usa ácido 2,2-dimetilol propiónico como compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo, resulta preferible que la resina de poliuretano (D) se sintetice de modo que la relación en masa del compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo sea de aproximadamente el 1,0 al 10,0 % en masa con respecto a la masa total del policarbonato diol copolimerizado (A1), el policarbonato diol (A2) y el compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo.

- 40 El contenido total de los grupos carboxilo y los grupos carboxilato en la resina de poliuretano en la presente invención se puede calcular a partir del índice de ácido obtenido mediante el secado térmico de 3 a 10 g de una dispersión acuosa (P) de la resina de poliuretano a una temperatura de 130 °C durante 45 minutos para obtener un residuo, el lavado del residuo con agua, el secado térmico del mismo a una temperatura de 130 °C durante 45 minutos de nuevo, la disolución del producto resultante en dimetilformamida y la realización de una medición mediante un método (titulación potenciométrica) descrito en la JIS K 0070:1992.

- 50 El agente neutralizante usado para obtener una sal neutralizada del compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo puede incluir, por ejemplo, amoníaco, compuestos de amina C1-20 e hidróxidos de un metal alcalino (sodio, potasio, litio).

- 55 Los compuestos de amina C1-20 pueden incluir aminas primarias, tales como monometil amina, monoetil amina, monobutil amina, monoetanol amina y 2-amino-2-metil-1-propanol, aminas secundarias, tales como dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dietanol amina y N-metil-dietanol amina, y aminas terciarias, tales como trimetil amina, trietil amina, dimetiletil amina y trietanol amina. De estos, los compuestos de amina preferibles son los compuestos que tienen una presión de vapor baja a una temperatura de 25 °C, a partir del olor de la dispersión acuosa y la resistencia al agua de la película obtenida, y los compuestos de amina más preferibles son trietil amina, monoetanol amina, dietanol amina y N-metildietanol amina.

- 60 La dispersión acuosa (P) de la resina de poliuretano contiene la resina de poliuretano (D1) y agua y puede contener, si resulta necesario, un tensioactivo (E), un agente de reticulación (F) y un estabilizante resistente a la intemperie.

- 65 El tensioactivo (E) puede incluir tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfólicos y otros dispersantes en emulsión. Estos se pueden usar solos o como mezcla de dos o más tipos.

El contenido del tensioactivo (E) es preferentemente del 0 al 20 % en masa, más preferentemente del 0,1 al 10 % en masa, particular y preferentemente del 0,2 al 5 % en masa, basándose en la masa de la resina de poliuretano (D) en términos de la resistencia al agua de la película secada.

5 El agente de reticulación (F) se refiere a compuestos solubles en agua o dispersables en agua que tienen dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con un grupo carboxilo en la estructura de poliuretano de su molécula. El grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo carboxilo puede incluir un grupo carbodiimida, un grupo oxazolina, un grupo epoxi, un grupo ciclocarbonato y un grupo aziridina.

10 El agente de reticulación (F) se puede usar solo o como mezcla de dos o más tipos. El agente de reticulación se usa en una cantidad de preferentemente el 1,0 al 20 % en masa, más preferentemente del 1,5 al 10 % en masa, basándose en la masa de la resina de poliuretano (D).

15 El estabilizante resistente a la intemperie puede incluir antioxidantes (antioxidantes basados en fenol, basados en azufre y basados en fósforo impedidos), absorbentes de UV (absorbentes basados en benzotriazol, basados en triazina, basados en benzofenona y basados en benzoato) y estabilizantes de luz basados en amina impedidos. El estabilizante resistente a la intemperie se usa en una cantidad de preferentemente el 0,1 al 10 % en masa, más preferentemente del 0,2 al 5 % en masa, basándose en la masa de la resina de poliuretano (D).

20 La dispersión acuosa (P) de la resina de poliuretano tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de preferentemente 0,01 a 1 μm , más preferentemente de 0,02 a 0,7 μm , particular y preferentemente de 0,03 a 0,5 μm , en términos de la estabilidad en almacenamiento y la viscosidad.

25 La dispersión acuosa (P) usada en la presente invención tiene una concentración de sólidos de preferentemente el 20 al 70 % en masa, más preferentemente del 30 al 60 % en masa.

<Método para la producción de la dispersión acuosa (P) de resina de poliuretano>

30 El método para la producción de la dispersión acuosa (P) de la resina de poliuretano puede incluir, por ejemplo, los métodos [1] y [2] descritos a continuación.

[1] Método en el que se cargan un policarbonato diol copolimerizado (A1), un policarbonato diol (A2), un compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo y un poliisocianato alifático (B) y, si resulta necesario, un disolvente orgánico, se forma un prepolímero de uretano en una fase o múltiples fases, a continuación, se neutralizan los grupos hidrófilos, introducidos a partir del compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo, con un agente neutralizante, a continuación, se dispersa el producto resultante en un medio acuoso en presencia de un disolvente orgánico y un prolongador de cadena (C) y, si resulta necesario, un terminador de reacción, se continúa la reacción hasta que desaparecen sustancialmente los grupos isocianato y se retira por destilación el disolvente orgánico.

40 En el método de producción [1] descrito anteriormente, cuando el alargamiento de la cadena se realiza usando el prolongador de cadena (C) y, si resulta necesario, el alargamiento de cadena se detiene, resulta una realización preferible que el prepolímero se disperse en el medio acuoso y, a continuación, el prolongador de cadena (C) y, si resulta necesario, el terminador de reacción se añadan al mismo, en términos de la estabilidad de la dispersión acuosa.

45 [2] Método en el que se cargan un policarbonato diol copolimerizado (A1), un policarbonato diol (A2), un compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo y un poliisocianato alifático (B) y, si resulta necesario, un disolvente orgánico, se forma una resina de poliuretano (D) en una fase o múltiples fases, se neutralizan los grupos hidrófilos, introducidos a partir del compuesto (A3) que tiene el grupo hidrófilo y el hidrógeno activo, con un agente neutralizante, a continuación, se dispersa el producto resultante en un medio acuoso en presencia o ausencia de un disolvente orgánico y, si resulta necesario, se retira por destilación el disolvente orgánico.

50 El prepolímero se forma mediante la reacción de los grupos isocianato/grupos que contienen hidrógeno activo en una relación equivalente de, normalmente, 1,01 a 2,0. El prepolímero se forma a una temperatura de normalmente 20 °C a 150 °C, preferentemente de 60 °C a 110 °C, y el tiempo de reacción es normalmente de 2 a 15 horas. El prepolímero se puede formar en presencia o ausencia de un disolvente orgánico que no se puede hacer reaccionar sustancialmente con grupos isocianato. Después de la reacción, el prepolímero tiene normalmente un contenido de grupo isocianato libre del 0,5 al 5 %.

60 El disolvente orgánico usado en la reacción descrita anteriormente puede incluir disolventes que tengan un punto de ebullición inferior a 100 °C y no se puedan hacer reaccionar sustancialmente con un grupo isocianato (por ejemplo, cetonas, tales como etil metil cetona y acetona, ésteres, tales como acetato de metilo y acetato de etilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano). Cuando se usa un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición superior a 100 °C, resulta difícil retirar completamente el disolvente orgánico solo, este permanece en la dispersión acuosa y el disolvente orgánico se genera durante el procesamiento. Además, el disolvente orgánico permanece fácilmente en la película

obtenida y, por tanto, las propiedades de la película se modifican con el tiempo.

En la reacción de uretanización, con el fin de promover la reacción, se puede usar un catalizador, que se usa en una reacción de uretanización habitual, si resulta necesario. El catalizador puede incluir catalizadores de amina, por ejemplo, trietilamina, N-etil morfolina, trietilen diamina y cicloamidinas, que se describen en el documento USP 4524104 [1,8-diaza-biciclo(5,4,0)undeceno-7 (DBU, fabricado por San-Apro Ltd.); catalizadores basados en estaño, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y octilato de estaño; catalizadores basados en titanio, tales como titanato de tetrabutilo; catalizadores basados en bismuto, por ejemplo, trioctilato de bismuto.

10 A continuación, se indica un método para la producción del material similar a una lámina de la presente invención.

Como método para la obtención de la fibra ultrafina de la presente invención, resulta posible usar fibra generadora de fibras ultrafinas o hilado directo, pero especialmente resulta una realización preferible el uso de la fibra generadora de fibras ultrafinas. Como fibra generadora de fibras ultrafinas, se puede adoptar una fibra de tipo islas en el mar que tiene un componente de tipo mar y un componente de tipo isla, siendo los componentes dos componentes de resina termoplástica que tienen una solubilidad en un disolvente diferente entre sí, siendo las fibras ultrafinas del componente de tipo isla obtenidas mediante la disolución de únicamente el componente de tipo isla en un disolvente para retirar el mismo; y también se pueden adoptar una fibra de material compuesto liberable y una fibra de material compuesto de múltiples capas en las que dos componentes de resina termoplástica se disponen de manera alterna en un patrón radial de una sección transversal de fibra o en un patrón de capas, siendo las fibras ultrafinas obtenidas mediante la liberación y división de cada componente para separar la fibra de material compuesto en fibras ultrafinas. La fibra de tipo islas en el mar se usa más preferentemente porque el aspecto del producto puede ser uniforme.

25 El componente de tipo mar de la fibra de tipo islas en el mar puede incluir, por ejemplo, poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, poliestireno, poliésteres copolimerizados, tales como aquellos copolimerizados con sulfoisofталato de sodio o polietilen glicol, ácido poliláctico, alcohol polivinílico y copolímeros de los mismos.

30 El tratamiento para la conversión en una fibra ultrafina (tratamiento para la retirada del componente de tipo mar) de la fibra de tipo islas en el mar se puede realizar mediante la inmersión de las fibras de tipo islas en el mar en un disolvente y la extracción de líquido. Como disolvente capaz de disolver el componente de tipo mar, se pueden usar disolventes orgánicos, tales como tolueno y tricloroetileno, una solución acuosa alcalina, tal como una solución que contiene hidróxido de sodio, y agua caliente.

35 A fin de realizar el tratamiento de conversión en una fibra ultrafina, se pueden usar máquinas, tales como una máquina de teñido continuo, un extractor de componentes de tipo mar de tipo lavadora vibrante (*vibrowasher*), una máquina de teñido por chorro, una máquina de teñido por torno y una máquina de teñido por aparejo (*jigger*).

40 La solución y retirada del componente de tipo mar se puede realizar en cualquier momento antes y después de proporcionar el polímero elástico. Cuando el tratamiento para la retirada del componente de tipo mar se realiza antes de proporcionar el polímero elástico, las fibras ultrafinas se pueden retener fuertemente, debido a que se crea una estructura en la que el polímero elástico se adhiere directamente a la fibra ultrafina, y, por tanto, la resistencia a la abrasión del material similar a una lámina es mejor. Por otro lado, cuando el tratamiento para la retirada del componente de tipo mar se realiza después de proporcionar el polímero elástico, se generan huecos, que resultan del componente de tipo mar que se retira, entre el polímero elástico y la fibra ultrafina y, por tanto, el polímero elástico no retiene directamente la fibra ultrafina y, por tanto, la textura del material similar a una lámina es blanda.

50 En la fibra de tipo islas en el mar usada en la presente invención, la relación en masa del componente de tipo mar respecto al componente de tipo isla se encuentra preferentemente en un intervalo del componente de tipo mar:el componente de tipo isla = 10:90 a 80:20. Cuando la relación en masa del componente de tipo mar es menor del 10 % en masa, esta resulta insuficiente para convertir el componente de tipo isla en fibras ultrafinas. Cuando la relación en masa del componente de tipo mar es mayor del 80 % en masa, la relación de un componente de elusión es alta y, por tanto, la productividad es baja. La relación en masa del componente de tipo mar respecto al componente de tipo isla se encuentra más preferentemente dentro de un intervalo del componente de tipo mar:el componente de tipo isla = 20:80 a 70:30.

60 En la presente invención, cuando se estira la fibra generadora de fibras ultrafinas, representada mediante la fibra de tipo islas en el mar, se puede adoptar cualquier método, se enrolla una vez y, a continuación, se estira por separado el hilo no estirado o se toma y se estira continuamente el hilo no estirado tal cual. El estiramiento se puede realizar adecuadamente mediante un método de calentamiento en húmedo, un método de calentamiento en seco o una combinación de los mismos en 1 a 3 fases. A continuación, la fibra de tipo islas en el mar estirada se somete preferentemente a un proceso de engarzado y esta se corta en una longitud predeterminada para obtener un material en rama del tejido no tejido. El procesamiento de engarzado y el procesamiento de corte se pueden realizar mediante métodos habituales.

65

Resulta preferible que se proporcione deformación-engarzado a la fibra de material compuesto usada en la presente invención. La razón es que la propiedad de entrelazado entre las fibras se aumenta mediante la deformación-engarzado, cuando se forma el tejido no tejido de fibra cortada, mediante lo que resulta posible aumentar la densidad y aumentar el entrelazado. Con el fin de proporcionar la deformación-engarzado a la fibra de material compuesto, se usan preferentemente herramientas para engarzar de tipo caja de empaquetadura, normalmente usadas. Con el fin de obtener el coeficiente de retención de engarzado preferible en la presente invención, resulta preferible controlar adecuadamente la finura del tratamiento, la temperatura de la herramienta para engarzar, el peso de la herramienta para engarzar aplicado y la presión de precarga.

Las fibras generadoras de fibras ultrafinas deformadas y engarzadas tienen un coeficiente de retención de engarzado en un intervalo de preferentemente 3,5 a 15, más preferentemente de 4 a 10. Cuando el coeficiente de retención de engarzado es de 3,5 o más, se aumenta la rigidez en la dirección de espesor del tejido no tejido, cuando se forma el tejido no tejido, y se puede mantener la propiedad de entrelazado en las etapas de entrelazado, tales como una etapa de punzonado con aguja. Cuando el coeficiente de retención de engarzado se ajusta a 15 o menos, la propiedad de apertura de fibra de las bandas de fibra es excelente en cuanto al cardado, al tiempo que las fibras no se engarzan demasiado.

El coeficiente de retención de engarzado en el presente documento se refiere al valor expresado mediante la siguiente Fórmula:

$$\text{Coeficiente de retención de engarzado} = (W/L-L_0) / L_0$$

donde

W: la carga de extinción de engarzado (la carga en el momento en el que el engarzado se alarga completamente: mg/dtex)

L: la longitud de fibra en una carga de extinción de engarzado (cm)

L₀: la longitud de fibra en una carga de 6 mg/dtex (cm). El marcado se realiza a 30,0 cm.

En cuanto a la medición, en primer lugar, se aplica una carga de 100 mg/dtex a una muestra, a continuación, se aumenta la carga en unidades de 10 mg/dtex y se observa el estado de engarzado. La carga se aplica hasta que el engarzado se alarga completamente y se mide la longitud del marcado (un alargamiento de 30,0 cm) en el estado en el que el engarzado está completamente alargado.

La fibra de material compuesto usada en la presente invención tiene una finura de fibra individual dentro de un intervalo de preferentemente 2 a 10 dtex, más preferentemente de 3 a 9 dtex, en términos de la propiedad de entrelazado en la etapa de punzonado con aguja y similares.

La fibra de material compuesto, usada en la producción del material similar a una lámina de la presente invención, tiene una contracción de preferentemente el 5 al 40 %, más preferentemente del 10 al 35 %, a una temperatura de 98 °C. Cuando la contracción se ajusta al intervalo descrito anteriormente, la densidad de fibra se puede aumentar mediante un tratamiento con agua caliente y se puede obtener la fibra que resulta satisfactoria, como el cuero auténtico.

Un método para la medición de la contracción es, específicamente, un método en el que, en primer lugar, se aplica una carga de 50 mg/dtex a los haces de la fibra de material compuesto y se realiza el marcado a 30,0 cm (L₀). Después de eso, los haces se tratan en un agua caliente que tiene una temperatura de 98 °C durante 10 minutos y se mide la longitud (L₁) después del tratamiento. A partir de las longitudes, se calcula (L₀-L₁)/L₀×100. La medición se realiza 3 veces y el valor promedio se define como contracción.

En la presente invención, el número de fibras en un haz de fibras ultrafinas es preferentemente de 8 a 1.000 fibras/haz, más preferentemente de 10 a 800 fibras/haz. Cuando el número de fibras es menor de 8 fibras/haz, la compactación de la fibra ultrafina es deficiente y, por ejemplo, las propiedades mecánicas, tales como la abrasividad, tienden a reducirse. Cuando el número de fibras es mayor de 19.000 fibras/haz, la propiedad de apertura de fibra se reduce durante el pulido y la distribución de fibra sobre la superficie vellosa no es uniforme y no se obtiene un buen aspecto del producto.

Como método para la obtención del tejido no tejido, que son fibras entrelazadas que forman el material similar a una lámina de la presente invención, se puede adoptar un método en el que las bandas de fibra de material compuesto se entrelazan con un punzón de aguja o punzón de chorro de agua, un método de unión por hilado, un método de soplado en estado fundido y un método de fabricación de papel. De estos, se usa preferentemente el método que usa el punzón de aguja, el punzón de chorro de agua o similares, cuando se adopta la realización de haces de fibras ultrafinas, tal como se ha descrito anteriormente.

El tejido no tejido puede ser un laminado en el que el tejido no tejido se integra con el tejido no tejido o de punto, tal como se ha descrito anteriormente, y preferentemente se usa un método en el que estos se integran entre sí usando

el punzón de aguja, el punzón de chorro de agua o similares.

En la aguja usada en el tratamiento de punzonado con aguja, el número de púas de aguja (muescas) es preferentemente de 1 a 9 púas. Cuando el número de las púas de aguja se ajusta preferentemente a una púa o más, las fibras se pueden entrelazar de manera eficaz. Por otro lado, cuando el número de las púas de aguja se ajusta preferentemente a 9 púas o menos, se puede suprimir el daño de la fibra.

El número de fibras de material compuesto que se enganchan en las púas depende de la forma de la púa y del diámetro de la fibra de material compuesto. Por esa razón, en cuanto a la aguja usada en la etapa de punzonado con aguja, se usa preferentemente una aguja que tiene púas con una forma en la que la curvatura es de 0 a 50 μm , el ángulo de socavado es de 0 a 40°, la profundidad de garganta es de 40 a 80 μm y la longitud de garganta es de 0,5 a 1,0 mm.

El número de punzonados es preferentemente de 1.000 a 8.000 punzonados/cm². Cuando el número de punzonados se ajusta preferentemente a 1.000 punzonados/cm² o más, se puede obtener un acabado de alta precisión capaz de proporcionar una gran compactación. Por otro lado, cuando el número de punzonados se ajusta preferentemente a 8.000 punzonados/cm² o menos, se pueden prevenir el deterioro de la procesabilidad, el daño de la fibra y la reducción de la resistencia.

Cuando se realiza el tratamiento de punzonado con chorro de agua, resulta preferible que el agua esté en el estado de un flujo conformado en columna. Específicamente, resulta una realización preferible que el agua se chorree a partir de una boquilla que tenga un diámetro de 0,05 a 1,0 mm a una presión de 1 a 60 MPa.

Después del tratamiento de punzonado con aguja o el tratamiento de punzonado con chorro de agua, el tejido no tejido tiene una densidad aparente de preferentemente 0,15 a 0,45 g/cm³. Cuando la densidad aparente se ajusta preferentemente a 0,15 g/cm³ o más, el material similar a una lámina puede obtener la suficiente estabilidad morfológica y la estabilidad dimensional. Por otro lado, cuando la densidad aparente se ajusta preferentemente a 0,45 g/cm³ o menos, se pueden mantener espacios suficientes para la provisión del polímero elástico.

Resulta una realización preferible que el tejido no tejido así obtenido se someta a calentamiento en seco, calentamiento en húmedo o una combinación de los mismos para contraerlo y, además, aumentar la densidad, en términos del refinamiento. El tejido no tejido también se puede comprimir en la dirección de espesor mediante un tratamiento con calandria.

En la presente invención, el poliuretano, que es el polímero elástico, se proporciona al tejido no tejido y, cuando se proporciona el poliuretano, el tejido puede ser el tejido no tejido compuesto de la fibra de material compuesto o el tejido no tejido en el que las fibras se convierten en fibras ultrafinas.

Cuando el disolvente orgánico se usa como disolvente del poliuretano, la coagulación se puede realizar mediante una coagulación por calentamiento en seco, una coagulación en húmedo o una combinación de las mismas. De estas, se usa preferentemente la coagulación en húmedo en la que se sumerge el poliuretano en agua para coagularlo. Cuando se realiza la coagulación en húmedo, el poliuretano no se concentra en los puntos entrelazados de las fibras ultrafinas y el propio poliuretano se vuelve poroso y, por tanto, se aumenta el grado de libertad de las fibras ultrafinas entre sí y se puede obtener el material similar a una lámina blando. Cuando el medio de dispersión del poliuretano es agua, la coagulación se puede realizar mediante coagulación por calentamiento en seco, coagulación por calentamiento en húmedo o una combinación de las mismas.

Resulta una realización preferible de producción eficaz que, después de que el polímero elástico se proporcione a las fibras entrelazadas (tejido no tejido), el material similar a una lámina obtenido, al que se proporciona el polímero elástico, se corte por la mitad o en varias secciones en la dirección de espesor de la lámina.

El material similar a una lámina de la presente invención puede tener vello sobre al menos una superficie del material similar a una lámina.

El tratamiento de pulido en el que se forma el vello de la fibra ultrafina sobre la superficie del material similar a una lámina de la presente invención se puede realizar mediante el uso de un papel de lija o una lijadora de rodillos para pulimentar la superficie. Se puede aplicar un lubricante, tal como una emulsión de silicona, al material similar a una lámina antes del tratamiento de pulido.

Resulta una realización preferible que se aplique un agente antiestático al material antes del tratamiento de pulido, debido a que las partículas trituradas, generadas a partir del material similar a una lámina mediante la trituración, tienden a acumularse difícilmente sobre el papel de lija.

El material similar a una lámina se puede teñir de acuerdo con el uso. Como método para el teñido del material similar a una lámina, resulta preferible usar una máquina de teñido por chorro, debido a que el material similar a una lámina se tiñe y, al mismo tiempo, se proporciona un efecto de frotamiento para ablandar el material similar a una

lámina. Cuando la temperatura de teñido del material similar a una lámina es demasiado alta, el elastómero de polímero se puede deteriorar y, cuando la temperatura es demasiado baja, las fibras se tiñen de manera insuficiente y, por tanto, resulta preferible que la temperatura se ajuste dependiendo del tipo de la fibra. En general, la temperatura de teñido es preferentemente de 80 a 150 °C, más preferentemente de 110 a 130 °C.

Se puede seleccionar un tinte dependiendo del tipo de la fibra que forme el material similar a una lámina. Por ejemplo, cuando se usa la fibra basada en poliéster, se usa un tinte disperso, cuando se usa la fibra basada en poliamida, se puede usar un tinte ácido, un tinte premetalizado o una mezcla de los mismos.

Cuando se tiñe el material similar a una lámina, resulta preferible usar un adyuvante de teñido. Cuando se usa el adyuvante de teñido, se puede mejorar la uniformidad del teñido y la reproducibilidad. Además, un tratamiento con agente de acabado que usa un ablandador, tal como silicona, un antiestático, un repelente de agua, un retardante de llama, un agente resistente a la luz, un agente antibacteriano, se puede realizar en el baño que se usa para el teñido o después del teñido.

De acuerdo con la presente invención, resulta posible obtener el material similar a una lámina que tiene la textura blanda, la durabilidad capaz de resistir el uso práctico y la resistencia a la abrasión.

El material similar a una lámina de la presente invención se puede usar preferentemente como materiales de recubrimiento usados en muebles, sillas, revestimiento de paredes y asientos, techos y acabados interiores del interior de un vehículo, tal como un automóvil, un tren o un avión, materiales interiores que tienen un aspecto muy elegante, materiales de recubrimiento de telas, materiales industriales y similares.

[Ejemplos]

El material similar a una lámina de la presente invención se explica más específicamente por medio de los siguientes Ejemplos.

[Método de evaluación]

[1] Punto de fusión (T_m) y cantidad de calor de fusión (ΔH):

La medición de una muestra (policarbonato diol) se realizó usando un calorímetro de barrido diferencial [fabricante: TA Instruments Japan Inc., número de modelo: Q20] de acuerdo con un método proporcionado en la JIS K7121-1987. El punto de fusión (T_m) y la cantidad de calor de fusión (ΔH) se determinaron de acuerdo con un método proporcionado en la JIS K7121-1987 en procedimientos en los que la temperatura se elevó de 20 °C a 80 °C a una velocidad de 10 °C/minuto, se mantuvo a 80 °C durante 10 minutos, a continuación, se disminuyó hasta 20 °C a una velocidad de 10 °C/minuto, se mantuvo a 20 °C durante 10 minutos y se elevó de nuevo hasta 80 °C a una velocidad de 10 °C/minuto. El punto de fusión se obtuvo a partir de un pico de fusión en la segunda elevación de temperatura y la cantidad de calor de fusión se obtuvo a partir de un equilibrio térmico del pico de fusión.

[2] Viscosidad:

La viscosidad se midió mediante el uso de un viscosímetro de tipo B [viscosímetro de tipo BH fabricado por TOKI SANGYO CO., LTD] y un rotor n.º 7 con el número de rotaciones de 20 rpm, después de controlarse la temperatura de una muestra (una solución de resina de poliuretano) en un baño de agua termostático que tenía una temperatura de 20 °C durante 5 horas.

[3] Diámetro de fibra individual promedio del material similar a una lámina:

Una sección transversal de un tejido no tejido que contenía fibras de un material similar a una lámina, vertical respecto la dirección de espesor del tejido, se observó a 3.000 aumentos usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, tipo VE-7800, fabricado por Keyence Corporation) y los diámetros de 50 fibras individuales, que se extrajeron aleatoriamente de un campo visual de 30 μm x 30 μm , se midieron en una unidad de μm hasta el primer lugar decimal. La medición se realizó en 3 puntos, es decir, se midieron un total de 150 diámetros de fibra individual y se calculó el valor promedio hasta el primer decimal. Cuando había fibras que tenían un diámetro de fibra de más de 50 μm , se consideró que aquellas fibras no se correspondían con la fibra ultrafina y estas se excluyeron de los objetos a medir para determinar el diámetro de fibra promedio. Cuando la fibra ultrafina tenía una sección transversal modificada, se midió, en primer lugar, una sección transversal de la fibra individual y, suponiendo que la sección transversal era un círculo, se calculó el diámetro de la misma para obtener el diámetro de la fibra individual. Se calculó el valor promedio considerando los valores anteriores como población, que se definió como diámetro de fibra individual promedio.

[4] Blandura del material similar a una lámina:

Se prepararon cinco muestras para ensayo que tenían un tamaño de 2 x 15 cm (una dirección vertical x una dirección horizontal) de acuerdo con el método A (método de voladizo a 45°) descrito en 8.21.1 en 8.21 "Bending Stiffness" en la JIS L 1096:2010 "Testing Methods for Woven and Knitted Fabrics". Las muestras para ensayo se colocaron en una mesa horizontal que tenía una pendiente con un ángulo de 45°. Las muestras para ensayo se deslizaron y se leyeron las escalas cuando el punto central en un extremo de la muestra para ensayo se puso en contacto con la pendiente. Se obtuvo el valor promedio de las 5 muestras para ensayo.

[5] Evaluación de la abrasión del material similar a una lámina:

El modelo 406, fabricado por James H. Heal y Co., se usó como dispositivo de ensayo de la abrasión Martindale y ABRASTIVE CLOTH SM25, que estaba disponible a través de la misma empresa, se usó como tela de abrasión convencional. Se aplicó una carga de 12 kPa al material similar a una lámina y se realizó una abrasión 20.000 veces. Se observó visualmente el aspecto del material similar a una lámina y se realizó una evaluación sobre la formación de motas. El criterio fue que cuando el aspecto del material similar a una lámina no se modificaba de ninguna manera en comparación con el anterior a la abrasión, entonces el material se puntuaba como 5, cuando se generaban varias motas, entonces el material se puntuaba como 1 y, entre 5 y 1, se puntuaba a intervalos de 0,5.

Mediante el uso de las masas del material similar a una lámina antes y después de la abrasión, se calculó la pérdida de masa por abrasión mediante la siguiente Fórmula:

$$\text{Pérdida de masa por abrasión (mg)} = \text{una masa antes de la abrasión (mg)} - \text{una masa después de la abrasión (mg)}$$

[Anotación de las sustancias químicas]

Las abreviaturas de las sustancias químicas usadas en los Ejemplos de referencia tienen los siguientes significados:

- EG: etilen glicol
- BG: 1,4-butanodiol
- MDI: diisocianato de 4,4'-difenilmetano
- HDI: diisocianato de hexametileno
- DMF: N,N-dimetilformamida
- DMPA: ácido 2,2-dimetilol propiónico

[Ejemplo de referencia 1: síntesis de resina de poliuretano (D-1)]

En un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador y un termómetro, se pusieron 100 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-1) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 91/9) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 56,7), 100 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A2-1) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 50/50) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.000 (índice de hidroxilo = 56,1), 7,6 partes de EG (C-1), 61,6 partes de MDI (B-1) y 628 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-1) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 80.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 3,8.

[Ejemplo de referencia 2: síntesis de resina de poliuretano (D-2)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 140 partes de policarbonato diol copolimerizado (A1-2) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 81/19) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.018 (un índice de hidroxilo de 55,6), 60 partes de policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5), 9,6 partes de EG (C-1), 73,1 partes de MDI (B-1) y 660 partes de DMF y la reacción se realizó a 65 °C durante 20 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-2) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 95.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 3,4.

[Ejemplo de referencia 3: síntesis de resina de poliuretano (D-3)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 120 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-3) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 71/29) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.989 (un índice de hidroxilo de 56,4), 80 partes de policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5) y 59,3 partes de MDI (B-1) y la reacción se realizó a 80 °C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener un prepolímero de uretano que tenía terminales de NCO (% de NCO = 5,43 %). El prepolímero de uretano se enfrió hasta temperatura ambiente, a continuación, se añadieron 610 partes de DMF al mismo y se disolvieron uniformemente para obtener

una solución de prepolímero de uretano que tenía un % de NCO = 1,29 %. A continuación, se añadieron 2,3 partes de agua a las mismas y la reacción se realizó a 55 °C durante 6 horas. Después de eso, se añadieron 10 partes de metanol a las mismas para detener la reacción y se obtuvo una solución de una resina de poliuretano (D-3) que tenía una concentración de resina del 25 % en peso, una viscosidad de 20.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 3,6.

[Ejemplo de referencia 4: síntesis de la dispersión acuosa de resina de poliuretano (P-1)]

En un recipiente presurizable equipado con un agitador y un termómetro, se pusieron 120 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-3) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 71/29) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.989 (un índice de hidroxilo de 56,4), 80 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5), 0,01 partes de EG (C-1), 5,02 partes de DMPA (A3-1), 56,0 partes de HDI (B-2) y 112 partes de acetona y el sistema de reacción se substituyó por gas de nitrógeno. Después de eso, la reacción se realizó con agitación a 80 °C durante 12 horas para obtener una solución en acetona de un prepolímero de uretano que tenía grupos isocianato terminales. La solución de acetona obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 742,9 partes de acetona como disolvente de dilución, y 7,1 partes de trietilamina como agente neutralizante y 583,3 partes de agua a la solución de acetona y la mezcla se agitó durante un minuto en un homomezclador para emulsionarla. A continuación, la acetona se retiró por destilación a presión reducida y el producto resultante se enfrió hasta temperatura ambiente, al que se añadió agua para ajustar el contenido de sólidos al 40 % en peso, obteniendo, de ese modo, una dispersión acuosa de resina de poliuretano (P-1).

[Ejemplo de referencia 5: síntesis de resina de poliuretano (D-4)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 200 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-2) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 81/19) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.018 (un índice de hidroxilo de 55,6), 12,5 partes de BG (C-2), 65,4 partes de MDI (B-1) y 648 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-4) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 90.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 2,6.

[Ejemplo de referencia 6: síntesis de resina de poliuretano (D-5)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 200 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5), 12,8 partes de BG (C-2), 67,1 partes de MDI (B-1) y 653 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-5) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 82.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 6,0.

[Ejemplo de referencia 7: síntesis de resina de poliuretano (D-6)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 120 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-2) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 81/19) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.018 (un índice de hidroxilo de 55,6), 80 partes de un policarbonato diol (A2'-1) de 1,6-hexanodiol (a3-2) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.000 (un índice de hidroxilo de 56,1), 12,6 partes de BG (C-2), 66,0 partes de MDI (B-1) y 650 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-6) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 82.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 3,3.

[Ejemplo de referencia 8: síntesis de resina de poliuretano (D-7)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 120 partes de un policarbonato tiol (A1'-2) de 1,10-decanodiol (a2-1) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.036 (un índice de hidroxilo de 55,1), 80 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5), 12,6 partes de BG (C-2), 66,0 partes de MDI (B-1) y 650 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-7) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 82.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 3,0.

[Ejemplo de referencia 9: síntesis de resina de poliuretano (D-8)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 1, se pusieron 120 partes de un policarbonato diol (A1'-5) de 1,6-hexanodiol (a2'-2) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.000 (un índice de hidroxilo de 56,1), 80 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A2-2) con 3-metil-pentanodiol (a3-1)/1,6-hexanodiol (a3-2) (% de relación molar: 85/15) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.979 (un índice de hidroxilo de 57,5), 12,7 partes de BG (C-2), 66,5 partes de MDI (B-1) y 652 partes de DMF y la reacción se realizó a 70 °C durante 15 horas en una atmósfera de nitrógeno seco para obtener una solución de una resina de poliuretano (D-8) que tenía una concentración de resina del 30 % en peso, una viscosidad de 86.000 mPa·s/20 °C y un índice de coagulación de 5,4.

[Ejemplo de referencia 10: síntesis de resina de poliuretano (P-2)]

En el mismo recipiente de reacción usado en el Ejemplo de referencia 4, se pusieron 120 partes de un policarbonato diol copolimerizado (A1-3) con 1,10-decanodiol (a2-1)/1,4-butanodiol (a1-1) (% de relación molar: 71/29) que tenía un peso molecular promedio en número de 1.989 (un índice de hidroxilo de 56,4), 80 partes de un policarbonato diol (A2'-1) de 1,6-hexanodiol (a3-2) que tenía un peso molecular promedio en número de 2.000 (un índice de hidroxilo de 56,1), 8,9 partes de EG (C-1), 5,02 partes de DMPA (A3-1), 56,0 partes de HDI (B-2) y 112 partes de acetona y el sistema de reacción se sustituyó por gas de nitrógeno. Después de eso, la reacción se realizó con agitación a 80 °C durante 12 horas para obtener una solución en acetona de un prepolímero de uretano que tenía grupos isocianato en los terminales. La solución de acetona obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 742,9 partes de acetona como disolvente de dilución y 7,1 partes de trietilamina como agente neutralizante. A la solución de acetona se le añadieron 583,3 partes de agua y la mezcla se agitó durante un minuto en un homomezclador para emulsionarla. A continuación, la acetona se retiró por destilación a presión reducida y el producto resultante se enfrió hasta temperatura ambiente, al que se añadió agua para ajustar el contenido de sólidos al 40 % en peso, obteniendo, de ese modo, una dispersión acuosa de resina de poliuretano (P-2).

Las resinas de poliuretano de los Ejemplos de referencia 1 a 10 se muestran colectivamente en la Tabla 1. El 1,10-decanodiol (a2-1) usado en los Ejemplos de referencia era una materia prima de base biológica. Se calculó la relación de un componente de base biológica en la resina de poliuretano basándose en la relación de un componente de base biológica en la materia prima y los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 1]

(Tejido no tejido)

Una fibra de tipo islas en el mar que tenía una relación de material compuesto del 20 % en masa de un componente de tipo mar y el 80 % en masa de un componente de tipo isla, un número de islas de 16 islas/filamento y un diámetro de fibra individual promedio de 20 µm se obtuvo usando un poliestireno como componente de tipo mar y un tereftalato de polietileno como componente de tipo isla. Las fibras de tipo islas en el mar obtenidas se cortaron hasta dar fibras cortadas que tenían una longitud de fibra de 51 mm y estas se hicieron pasar a través de una carda y una arrolladora para tejidos transversal para formar bandas de fibras. Las bandas se sometieron a un tratamiento de punzonado con aguja para obtener un tejido no tejido que tenía un peso total de 750 g/m² y un espesor de 3,2 mm.

(Conversión de fibra en fibra ultrafina)

El tejido no tejido descrito anteriormente se sumergió en tricloroetileno y se extrajo en una máquina de calandrar y los procedimientos se repitieron 5 veces para obtener una lámina compuesta de las fibras ultrafinas en la que el componente de tipo mar se retiró de la fibra de tipo islas en el mar.

(Provisión de resina de poliuretano)

La lámina compuesta de las fibras ultrafinas, obtenida tal como anteriormente, se sumergió en una solución de la resina de poliuretano (D-1) cuya concentración de sólidos se ajustó hasta el 12 % en peso y, a continuación, se coaguló la resina de poliuretano en una solución acuosa que tenía una concentración de DMF del 30 % en peso. Después de eso, la lámina se secó con un viento caliente que tenía una temperatura de 110 °C durante 10 minutos para obtener una lámina, a la que se proporcionó la resina de poliuretano, que tenía un espesor de 1,9 mm.

(Corte por la mitad y pulido)

La lámina, a la que se proporcionó la resina de poliuretano, obtenida tal como anteriormente, se cortó por la mitad verticalmente en la dirección de espesor en dos secciones y la superficie de corte se pulimentó con un papel de lija continuo con un n.º de recuento de hilos de 240 para obtener un material similar a una lámina vellosa que tenía un espesor de 0,75 mm.

(Teñido y acabado)

El material similar a una lámina veloso obtenido tal como anteriormente se tiñó con un tinte de color negro usando una máquina de teñido por chorro en una condición de temperatura de 120 °C y, a continuación, se secó en una máquina de secado para obtener un material similar a una lámina cuyo diámetro de fibra individual promedio de la fibra ultrafina fue de 4,4 µm. El material similar a una lámina obtenido tenía la textura blanda y la buena resistencia a la abrasión.

[Ejemplos 2 y 3]

Se obtuvo un material similar a una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó D-2 o D-3 en lugar de la resina de poliuretano usada en el Ejemplo 1. El material similar a una lámina obtenido tenía la textura blanda y la buena resistencia a la abrasión.

[Ejemplo 4]

(Tejido no tejido)

Una fibra de tipo islas en el mar que tenía una relación de material compuesto del 20 % en masa de un componente de tipo mar y el 80 % en masa de un componente de tipo isla, un número de islas de 16 islas/filamento y un diámetro de fibra individual promedio de 20 µm se obtuvo usando un tereftalato de polietileno copolimerizado con el 8 % en moles de 5-sulfoisofthalato de sodio como componente de tipo mar y un tereftalato de polietileno como componente de tipo isla. Las fibras de tipo islas en el mar obtenidas se cortaron hasta dar fibras cortadas que tenían una longitud de fibra de 51 mm y estas se hicieron pasar a través de una carda y una arrolladora para tejidos transversal para formar bandas de fibras. Las bandas se sometieron a un tratamiento de punzonado con aguja para obtener un tejido no tejido que tenía un peso total de 730 g/m² y un espesor de 3,0 mm.

(Conversión de fibra en fibra ultrafina)

El tejido no tejido descrito anteriormente se sumergió en una solución de hidróxido de sodio acuosa que tenía una temperatura de 95 °C y una concentración de 10 g/l durante 30 minutos para obtener una lámina compuesta de fibras ultrafinas en la que el componente de tipo mar se retiró de la fibra de tipo islas en el mar.

(Provisión de resina de poliuretano)

La lámina compuesta de las fibras ultrafinas, obtenida tal como anteriormente, se sumergió en una dispersión acuosa de resina de poliuretano P-1 cuya concentración de sólidos se ajustó al 10 % en peso y, a continuación, la lámina se secó con un viento caliente que tenía una temperatura de 110 °C durante 15 minutos para obtener una lámina, a la que se proporcionó la resina de poliuretano, que tenía un espesor de 1,8 mm.

(Corte por la mitad y pulido)

La lámina, a la que se proporcionó la resina de poliuretano, obtenida tal como anteriormente, se cortó por la mitad verticalmente en la dirección de espesor en dos secciones y la superficie de corte se pulimentó con un papel de lija continuo con un n.º de recuento de hilos de 240 para obtener un material similar a una lámina veloso que tenía un espesor de 0,7 mm.

(Teñido y acabado)

El material similar a una lámina veloso obtenido tal como anteriormente se tiñó con un tinte de color negro usando una máquina de teñido por chorro en una condición de temperatura de 120 °C y, a continuación, se secó en una máquina de secado para obtener un material similar a una lámina cuyo diámetro de fibra individual promedio de la fibra ultrafina fue de 4,4 µm. El material similar a una lámina obtenido tenía la textura blanda y la buena resistencia a la abrasión.

[Ejemplos comparativos 1 a 5]

Se obtuvo un material similar a una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó cada uno de D-4 a D-8 en lugar de la resina de poliuretano usada en el Ejemplo 1. El material similar a una lámina obtenido no tenía ni la textura blanda ni la buena resistencia a la abrasión.

[Ejemplo comparativo 6]

Se obtuvo un material similar a una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 4, con la excepción de que se usó P-2 en lugar de la resina de poliuretano usada en el Ejemplo 4. El material similar a una lámina obtenido no tenía ni la textura blanda ni la buena resistencia a la abrasión.

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 1-1]

			Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4	Ejemplo de referencia 5
Resina de poliuretano (D)			D-1	D-2	D-3	P-1	D-4
Policarbonato diol (A1)	Alcanodiol (a1)	-	1,4-butano diol	1,4-butano diol	1,4-butano diol	1,4-butano diol	1,4-butano diol
	Alcanodiol (a2)	-	1,10-decanodiol	1,10-decanodiol	1,10-decanodiol	1,10-decanodiol	1,10-decanodiol
	Punto de fusión (Tm)	°C	51,2	47,2	43,8	43,8	47,2
	Cantidad de calor de fusión (ΔH)	J/g	68,1	61,5	54,8	54,8	61,5
	Relación molar de (a2) con respecto al total de (a1) y (a2)	% en moles	91	81	71	71	81
Policarbonato diol (A2)	Alcanodiol (a3)		3-metil-pentanodiol	3-metil-pentanodiol	3-metil-pentanodiol	3-metil-pentanodiol	
			1,6-hexano diol	1,6-hexano diol	1,6-hexano diol	1,6-hexano diol	
	Punto de fusión (Tm)	°C	Sin observación	Sin observación	Sin observación	Sin observación	-
	Cantidad de calor de fusión (ΔH)	J/g	0	0	0	0	-
Relación en masa de (A1) con respecto a la mezcla (A12)		%	50	70	50	60	-
ΔT_m entre la mezcla (A12) y (A1)		°C	0,8	0,9	0	0	-
ΔH de la mezcla (A12)		J/g	36,4	31,5	31,5	31,5	-
Compuesto (A3) que tiene grupo hidrófilo e hidrógeno activo		-	-	-	-	DMPA	-
Diisocianato orgánico (B)		-	MDI	MDI	MDI	HDI	MDI
Prolongador de cadena (C)		-	EG	EG	agua	EG	BG
Relación en masa del componente de base biológica en la resina de uretano		%	33	41	35	35	60

[Tabla 1-2]

			Ejemplo de referencia 6	Ejemplo de referencia 7	Ejemplo de referencia 8	Ejemplo de referencia 9	Ejemplo de referencia 10
Resina de poliuretano (D)			D-5	D-6	D-7	D-8	P-2
Policarbonato diol (A1)	Alcanodiol (a1)	-	-	1,4-butano diol	-	1,6-hexano diol	1,4-butano diol
	Alcanodiol (a2)	-	-	1,10-decanodiol	1,10-decanodiol	-	1,10-decanodiol
	Punto de fusión (Tm)	°C	-	47,2	55,7	50,7	47,2
	Cantidad de calor de fusión (ΔH)	J/g	-	61,5	78,9	39,8	61,5
	Relación molar de (a2) con respecto al total de (a1) y (a2)	% en moles	-	81	100	-	-

(continuación)

			Ejemplo de referencia 6	Ejemplo de referencia 7	Ejemplo de referencia 8	Ejemplo de referencia 9	Ejemplo de referencia 10
Resina de poliuretano (D)			D-5	D-6	D-7	D-8	P-2
Policarbonato diol (A2)	Alcanodiol (a3)	-	3-metil-pentanodiol 1,6-hexano diol	1,6-hexano diol	3-metil-pentanodiol 1,6-hexano diol	3-metil-pentanodiol 1,6-hexano diol	1,6-hexano diol
	Punto de fusión (Tm)	°C	Sin observación	50,7	Sin observación	Sin observación	50,7
	Cantidad de calor de fusión (ΔH)	J/g	0	39,8	0	0	39,8
	Relación en masa de (A1) con respecto a la mezcla (A12)	%	-	60	-	60	60
ΔT_m entre la mezcla (A12) y (A1)		°C	-	0,2	0,2	3,4	0,2
ΔH de la mezcla (A12)		J/g	-	58,4	43,4	24,1	58,4
Compuesto (A3) que tiene grupo hidrófilo e hidrógeno activo		-	-	-	-	-	DMPA
Diisocianato orgánico (B)		-	MDI	MDI	MDI	MDI	HDI
Prolongador de cadena (C)		-	BG	BG	BG	BG	EG
Relación en masa del componente de base biológica en la resina de uretano		%	0	36	0	0	37

[Tabla 2-1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Poliuretano (D)		D-1	D-2	D-3	P-1	D-4	D-5
Diámetro de fibra	μm	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Blandura	mm	26	28	32	38	44	52
Pérdida de masa por abrasión	mg	4,2	4,6	5,0	4,3	6,3	7,1
Evaluación de formación de motas	Puntuación	4,5	4	3	4	2	2

5

[Tabla 2-2]

		Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Poliuretano (D)		D-6	D-7	D-8	P-2
Diámetro de fibra	μm	4,4	4,4	4,4	4,4
Blandura	mm	55	54	68	72
Pérdida de masa por abrasión	mg	4,8	4,7	6,6	4,6
Evaluación de formación de motas	Puntuación	3	3	2	4

REIVINDICACIONES

1. Un material similar a una lámina que comprende un tejido no tejido compuesto de una fibra ultrafina que tiene un diámetro de fibra individual promedio de 0,3 a 7 μm ; y una resina elástica, donde la resina elástica es una resina de poliuretano (D), que contiene: como monómeros constituyentes esenciales, un policarbonato diol copolimerizado (A1) que contiene una unidad estructural derivada de alcanodiol C3-5 (a1) y una unidad estructural derivada de alcanodiol C8-12 (a2), siendo la relación molar del alcanodiol (a2) con respecto al número total de moles del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) del 50 al 95 % en moles; un policarbonato diol (A2) que contiene una unidad estructural derivada de un alcanodiol C4-6 (a3); un diisocianato orgánico (B); y un prolongador de cadena (C) y la resina de poliuretano (D) cumple las siguientes condiciones (1) a (3):
 - (1) el policarbonato diol copolimerizado (A1) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 40 a 100 J/g, estando la cantidad de calor de fusión (ΔH) determinada de acuerdo con un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987.
 - (2) El policarbonato diol (A2) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 0 J/g.
 - (3) La diferencia (ΔT_m) en el punto de fusión (T_m) entre una mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) y el policarbonato diol copolimerizado (A1) es de 1,5 °C o menos, estando el punto de fusión (T_m) determinado mediante un método de medición del punto de fusión proporcionado en la JIS K7121-1987.
2. El material similar a una lámina de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla (A12) del policarbonato diol copolimerizado (A1) con el policarbonato diol (A2) tiene una cantidad de calor de fusión (ΔH) de 10 a 55 J/g.
3. El material similar a una lámina de acuerdo con la reivindicación 1, donde el alcanodiol (a1) es un alcanodiol lineal y el alcanodiol (a2) es un alcanodiol lineal.
4. El material similar a una lámina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la relación en masa del policarbonato diol copolimerizado (A1) con respecto a la masa total del policarbonato diol copolimerizado (A1) y el policarbonato diol (A2) es del 30 al 80 % en masa.
5. El material similar a una lámina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos uno del alcanodiol (a1) y el alcanodiol (a2) es un alcanodiol de base biológica.
6. El material similar a una lámina de acuerdo con la reivindicación 1, donde la resina de poliuretano (D) es una resina de poliuretano (D1) que contiene, como monómero constituyente esencial, un compuesto (A3) que tiene un grupo hidrófilo y un hidrógeno activo.