

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2000/02/28 2000-102841

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

「技術領域」

本發明是，有關適於人工皮革的多孔體以不使用有機溶劑的以非溶劑系工程而成型為特徵的多孔體製造方法。

「技術背景」

原來的人工皮革是，纖維製品含浸在並塗抹胺甲酸乙酯樹脂之二甲基甲醯胺(DMF)等之有機溶劑混合含有色料的各種添加劑的處理液，所使用的有機溶劑以水抽取而形成多孔體的濕式法人工皮革製造方法，或者活用有機溶劑持有的揮發性而成形的乾式人工皮革製造方法所製造。

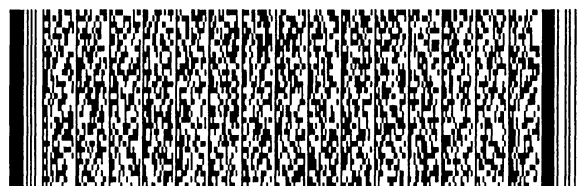
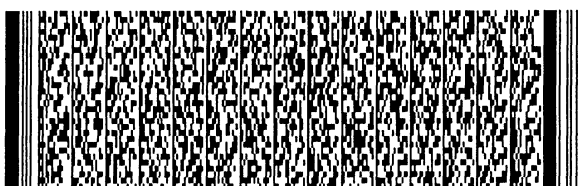
此製造方法當生產時大量使用有機溶劑產生其作業環境與環境污染等問題，更必要從所生產的人工皮革完全去除有機溶劑，若有機溶劑的去除不完全時不但要考慮業者，使用者等之影響，對水質污濁，大氣污染的防止，更要為防止對作業者，穿著者影響要費很大的能力和勞力、費用。

相對的，使用胺甲酸乙酯樹脂乳膠液之製造方法因不使用有機溶劑不必回收有機溶劑，作業環境被改善，也不產生水質污濁或大氣污染，更具備無因有機溶劑的殘留對作業者，使用者，穿著者的影響有顯著的減少等特徵。

但，使用胺甲酸乙酯樹脂乳膠液的原來的發泡製造方法，只能產生其空氣泡為多孔體的獨立泡多孔體。

這種多孔體不適用於人工皮革，且必須借發泡法才能得多孔體等，對以使用胺甲酸乙酯樹脂乳膠液製成人工皮革之用途，產生限制。

在日本專利特開平11-335975號公報，揭示當使用分子內



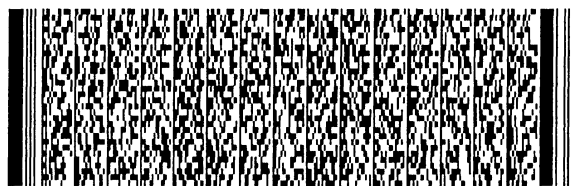
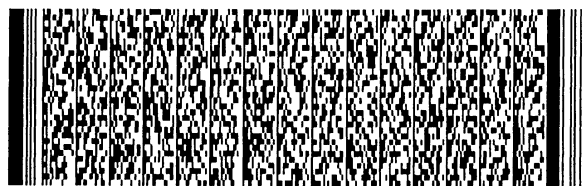
五、發明說明 (2)

含有羧基之胺甲酸乙酯樹脂，無機鹽及具有始凝點(白濁點)非離子活性劑所形成的水系樹脂組成物，胺甲酸乙酯樹脂形成均勻的微多孔體，且手感柔軟的纖維薄紙狀物之製造方法，但是，這是分子內含有適當量的羧基和無機鹽特別是氯化鋁，氯化鈣的多價金屬離子的離子架橋成為水不溶性之核而形成結晶構造過程當中成型微多孔體構造，羧基之含有量，則胺甲酸乙酯樹脂固體成份中酸價影響微多孔體構造與水系樹脂組成物的配合安定性有關，因此要充分作用微小極體，則造成水系樹脂組成物之配合安定性，被迫使用限定羧基之含有量的胺甲酸乙酯樹脂等問題。

本發明是，使用特定的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液形成適合於具連續泡多孔的人工皮革的多孔體，解決如前述使用有機溶劑系胺甲酸乙酯樹脂製造方法造成環境污染，或因有機溶劑之殘留對人之惡影響，而且，還解決原來使用水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液所形成多孔狀態差異問題等，同時提供與原來使用有機溶劑系胺甲酸乙酯樹脂溶液製造適合於人工皮革多孔體無損色的多孔體。

「發明之揭示」

本發明等，發現在使用胺甲酸乙酯樹脂乳膠液製造具連續泡多孔之多孔體為目的經銳意研究結果，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液添加二苯基甲烷二異氰酸酯，二環己基甲烷異氰酸酯，二異氰酸異佛爾酮等二異氰酸酯和乙二醇，四甲基二醇等低分子二醇而成的高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，或者是使用前述的高結晶性物質為核而

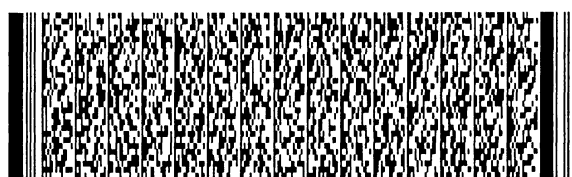


五、發明說明 (3)

予重聚合而成的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，在續下濕熱加熱凝固時該高結晶性物質為核而形成結晶構造，此際氧化矽、膠矽、矽酸及矽酸鹽等之微粒子，特別是疏水化物，當濕熱加熱凝固時能有效的作用使水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液為穩定膠化狀態下存在的多孔劑，繼而，加熱乾燥除去水分，把原水份存在部分成為連續泡多孔的人工皮革所適用多孔體之製造方法就可達成目的，由此知見而完成本發明。

亦就是，本發明提供，不織布，布料或膠片等含浸於水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，塗抹等處理，再加以濕熱加熱凝固處理之後，加熱乾燥除去水份而製造適於人工皮革的多孔體製作方法，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加以前述高結晶性物質或者聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，與前記多孔化劑同時濕熱加熱凝固，而繼續加熱乾燥之際，高結晶性物質為核而凝固的胺甲酸乙酯樹脂乳膠液中的核部份把水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液從水可溶性水膠狀態成為水不溶性膠狀態，水份存在部分與胺甲酸乙酯樹脂部份絕緣隔離，水份存在部加熱乾燥之後成為連續泡多孔適合於人工皮革得多孔體的製造方法。

另外，本發明人等也發現使用添加任何至少一種氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽群等特別是疏水化物的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，在濕熱加熱凝固時，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液原水份存在部分與胺甲酸乙酯樹脂部分形成絕緣隔離穩定的膠化狀態，繼而，加熱乾燥除去水分，把原水份



五、發明說明 (4)

存在部分成為連續泡多孔，而製造的適用於人工皮革的多孔體，由此而完成本發明。

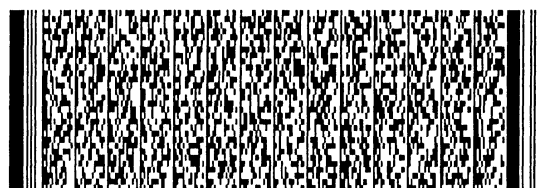
亦就是，本發明提供，不織布、布料或膠片等含浸於水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，塗抹等處理，再加以濕熱加熱凝固處理之後，加熱乾燥除去水份而製造適用於人工皮革的多孔體製作方法，是使用添加任何至少一種氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽群等特別是疏水化物的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，在濕熱加熱凝固時，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液原水份存在部分與胺甲酸乙酯樹脂部分形成絕緣隔離成穩定的膠化狀態，繼而，加熱乾燥除去水分，把原水份存在部分成為連續泡多孔，而形成適用於人工皮革多孔體的製造方法。

再者本發明提供水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，添加較佳的多孔劑如氧化矽，矽膠，矽酸及矽酸鹽等，特別是疏水化的矽酸及矽酸鹽，與對水具高親和性的聚伸烷基乙二醇類等安定劑併用之結果，在溫熱凝固過程和加熱乾燥過程當中胺甲酸乙酯樹脂的膠化狀態物質與胺甲酸乙酯樹脂部分未十分完成前，前記安定劑顯示為形成連續泡多孔而蒸發水份的抑止作用，水份存在部分，經加熱乾燥後，確實成為連續泡多孔的適合於人工皮革多孔體的製造方法。

「發明之最佳實施形態」

以下，例示本發明較佳的實施形態，唯本發明並不限定於以下實施形態。

為要達成前述課題，本發明是，水系胺甲酸乙酯樹脂乳



五、發明說明 (5)

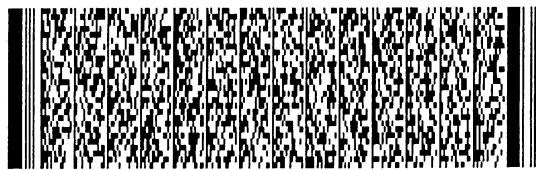
膠液添加由二異氰酸酯與低分子二醇而成的高結晶性物質，或者是，前記高結晶性物質包括在聚合鏈的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液與，濕熱加熱凝固過程當中把前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成穩定的膠化狀態為目的的多孔化劑的存在下施行濕熱加熱凝固，而後，前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加熱乾燥，原水份存在部分為多孔的，多孔體製造方法(第一發明)。

又為了達成前記課題，本發明把水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液與，濕熱加熱凝固過程當中把前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成穩定的膠化狀態為目的，選擇任何至少一種氧化氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽群等存在下，施行濕熱加熱凝固，而後，前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加熱乾燥，原水份存在部分為多孔的，多孔體製造方法(第二發明)。

「第一發明」

先說明第一發明所使用的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液。

使用水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液於人工皮革用多孔體的製造方法，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液添加二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，二環己基甲烷異氰酸酯，二異氰酸異佛爾酮(IPDI)等二異氰酸酯和乙二醇，四甲基二醇等低分子二醇而成的高結晶物質，較佳者與胺甲酸乙酯樹脂優於併用性的添加相對胺甲酸乙酯樹脂5~55重量%的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，或者在聚合鏈含有前述的高結晶性物質5~50重量%的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液等被使用，而該



五、發明說明 (6)

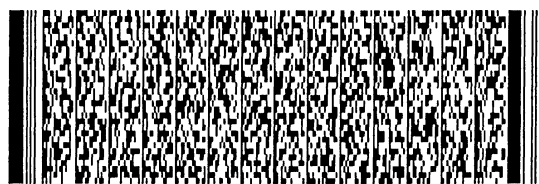
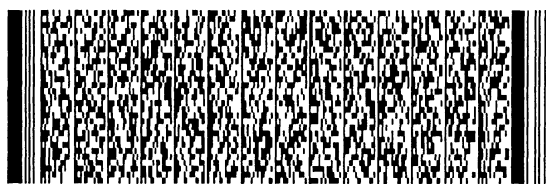
水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液中的胺甲酸乙酯樹脂含有量以10~35重量%為較佳。

而，本說明書中，「二異氰酸酯與低分子二醇二醇所成的高結晶性物質」是，結晶性高的二異氰酸酯與低分子二醇反應所得到的結晶性高的物質謂之，而所謂「聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液」就是，前記高結晶性物質為構成聚合鏈(胺甲酸乙酯樹脂鏈)一部分的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液。

其中特別較佳者，二異氰酸酯為結晶性高的二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，二環己基甲烷異氰酸酯及二異氰酸異佛爾酮(IPDI)，而低分子二醇為優於與乳化劑併用性的乙二醇，而低分子二醇的分子量以62~200的範圍較佳。當高結晶性物質的添加量未滿胺甲酸乙酯樹脂5%時，較難獲得作用效果的目的，當超過55重量%時，所添加的高結晶性物質的性質浮現容易失去胺甲酸乙酯樹脂的特性。含有聚合鏈時，胺甲酸乙酯樹脂中在重量比，該高結晶性物質為5重量%未滿時，較難獲得作用效果的目的，當超過50重量%時，所添加的高結晶性物質的性質浮現容易失去胺甲酸乙酯樹脂的特性。

第一發明的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，所添加較佳的多孔劑有氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽以胺甲酸乙酯樹脂重相對量1~20%使用，另有關矽酸鹽使用鹼性金屬鹽較佳。

特別是，優於形成具有連續泡多孔的多孔體矽系化合物



五、發明說明 (7)

，有表面疏水化的氧化氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等。

疏水化是氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等與有機矽化合物化學反應所得到(反應型)，要反應的有機矽化合物有，置換syran類，例如三甲基氯矽烷，二甲基二氯矽烷，甲基三氯矽烷等可使用。由經濟的理由二甲基二氯矽烷為最有用。

另外，疏水化，例如氧化矽、矽懸浮液和有機矽化合物混合，而後混合液加有機溶劑，然後從液相分離矽亦可得(吸收型)。

反應有機矽化合物者，比吸收者較優於多孔化且形成孔徑均勻的多孔體，較佳。

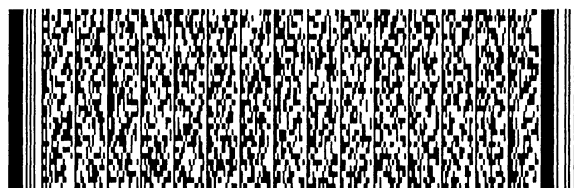
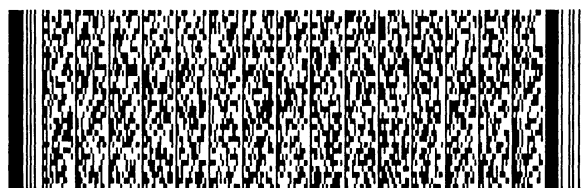
又，疏水化，甲醇水溶液開始濕時的甲醇vol%值(以下稱M值)來評價，該M值，以多孔形成之點而言，20%以上為較佳，而45%以上疏水化者特佳。

多孔化物的添加量未滿相對胺甲酸乙酯樹脂1%重量時難以得到目的效果，而超過20重量%時所添加的矽酸及矽酸鹽在胺甲酸乙酯樹脂內部晶出容易損害本來特徵。

「第二發明」

本發明的第二發明，如前所述，把水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液與，濕熱加熱凝固過程當中把前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成穩定的膠化狀態為目的，選擇任何至少一種氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽群等存在下，施行濕熱加熱凝固，而後，前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加熱乾燥，原水份存在部分為多孔的，多孔體製造方法。

在此，氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽雖為疏水性，但使



五、發明說明 (8)

用與有機矽化合物反應而成的疏水化物比較優於形成具連續泡多孔的多孔體，此等氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等與前述「第一發明」中所例示者相同。

本發明所使用的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液中胺甲酸乙酯樹脂含量以10~35重量%為佳。

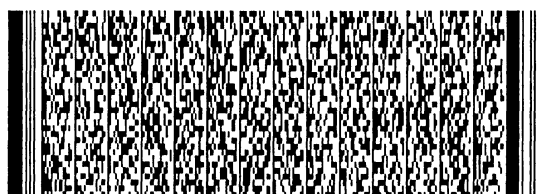
另，擇自氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等群任何一種物質的對胺甲酸乙酯樹脂含量，以1~20重量%為佳。

「第一發明及第二發明之共同事項」

第一發明及第二發明的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，對水親和性高的聚伸烷基乙二醇等安定劑對胺甲酸乙酯樹脂0.1~10重量%比例使用，併使用氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽結果，能抑止加熱乾燥時的水份急速蒸發，形成安定的連續泡多孔。

安定劑較佳者，1重量%水溶液且始凝點在55℃以上，當加熱乾燥時不顯示始凝點而降低與水的親和性之聚羥基丙烯·聚羥基乙烯·Block聚合物，當添加量相對胺甲酸乙酯樹脂未滿0.1重量%時難以得到目的所預期效果，當超過10重量%時所形成具連續泡多孔的多孔體表面親水化而有傾向降低其品位。

本發明所使用水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液可使用陰離子性，非離子性的胺甲酸乙酯樹脂，均可選擇合乎要求的人工皮革的適性，另外，聚合鏈含有高結晶物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，同樣的，可以使用陰離子性，非離子性的胺甲酸乙酯樹脂。



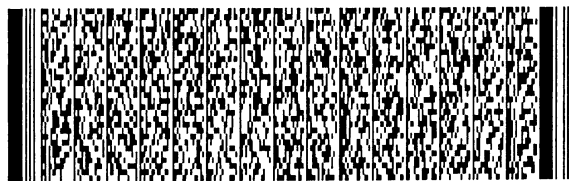
五、發明說明 (9)

「多孔體之製造方法」

本發明的多孔體之製造方法所使用的人工皮革基布可使用原本所使用的不織布，織布或者是編織布等，而水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液之基布等含浸，塗抹則可使用原本生產設備所使用同樣的機械裝置。

於第一發明，添加高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，添加二異氰酸酯二異氰酸脂與低分子二醇所形成的結晶性物質於水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液之後，再添加多孔化劑例如疏水化的矽酸，較佳者，添加聚羥基丙烯·聚羥基乙烯·段連聚合物二異氰酸酯，以恰當的混合機成為均勻狀態而製成之。

又，有關聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，先，同樣在二甲基甲醯胺(DMF)或乙二醇二乙醚，乙二醇乙醚乙酸酯等對胺甲酸乙酯樹脂良溶媒的有機溶劑中，聚合前述的二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，二環己基甲烷異氰酸酯，二異氰酸異佛爾酮(IPDI)等異氰酸酯與乙二醇或是四甲基二醇等低分子二醇形成高結晶性物質之後，再聚合聚羥基丙烯·聚羥基乙烯·隨機聚合物，聚羥基二醇(聚四乙二醇)，聚伸烷基乙二醇聚合物等之多元醇，與先前使用於高結晶性物質合成的二異氰酸酯以外的二異氰酸酯，如有必要在二鹽基酸的二聚羥基二醇酯共存下聚合，形成胺甲酸乙酯樹脂，而後加水再把前述有機溶劑蒸餾去除而形成乳膠液，該聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液添加多孔劑例如疏水化的氧化矽、矽膠



五、發明說明 (10)

、矽酸及矽酸鹽等，更佳者，添加聚羥基丙烯·聚羥基乙烯·段連聚合物，以恰當的混合機成為均勻狀態，可製造聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，另，聚合鏈含有高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液的形成時可添加適當的界面活性劑。

於第二發明，水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液添加疏水化的氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等，更佳者，添加聚羥基丙烯·聚羥基乙烯·段連聚合物，適當的混合機成為均勻狀態而可製成。

以上第一發明及第二發明所使用水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液為使適合於含浸，塗抹的黏度為目的，可適當使用聚丙烯系增黏劑，界面活性劑系增量劑。

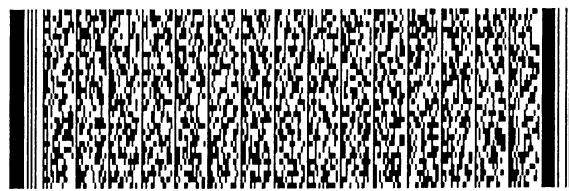
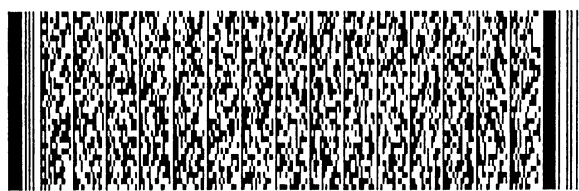
濕熱加熱凝固處理的常壓蒸汽之條件，例如可在60~100℃的飽和水蒸氣壓的環境下施行，往下的加熱乾燥過程可在一般針展布基等乾熱乾燥，使用遠紅外線的乾燥(加熱溫度是，70~120℃較佳)可施行。

實施例

以下，舉實施例來詳細說明本發明，惟本發明並不限定於任何實施例，且，特別是實施例中之「部」，除非特記，表示重量部。

評價所使用的聚酯不織布，使用厚：1.3，密度：0.27g/cm²，而本發明特性值的測定採用以下的方法。

電子顯微鏡照片；由實施例、比較例得到的人工皮革的表皮部分多孔狀態以電子顯微鏡照片(SEM照片)來評價，在



五、發明說明 (11)

圖1～圖6所表示的SEM照片是，人工皮革部分150倍的擴大照片。

由肉眼判定多孔狀態；定以人工皮革最適合者為「◎」，略可者為「○」，可以考慮最低限度的使用者為「△」，而不適用者為「X」。

厚度；使用尾崎製作所股份有限公司製Peacock厚度計H型(最小度數：0.01mm)。

密度；依據JIS-K-6505之規定。

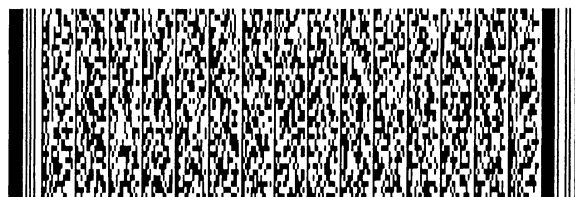
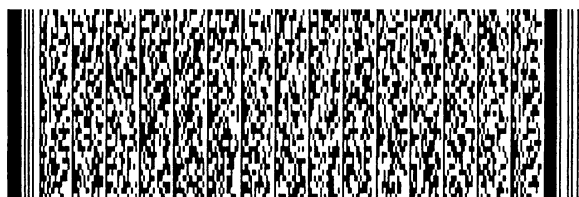
剛軟度；依據JIS-L-1079之規定。(數據愈小愈軟)

實施例1

附設還流冷卻裝置，攪拌裝置，溫度測試裝置，滴下裝置等的反應器二甲基甲醯胺(DMF)500ml和乙二醇乙醚300ml，在氮氣流中加二苯基甲烷二異氰酸酯(375g·1.5摩爾)在40℃以下攪拌溶解於有機溶劑成均勻狀態，然後由滴下裝置滴下乙二醇(62g·1.0摩爾)以80℃的反應溫度與二苯基甲烷二異氰酸酯反應。

當發熱反應完，冷卻至40℃後由滴下裝置滴下重亞硫酸鈉(83g·0.52摩爾)和含有POE烷基醚型界面活性劑備有HLB為12以上有適宜的乳化分散性(10.4g·對樹脂份2重量%)的水溶液封鎖未反應的異氰酸酯基，然後離子交換水800ml保持50℃以下溫度範圍由滴下裝置滴下。

當滴下完，維持攪拌成均勻狀態後，以減壓蒸餾由反應生成物去除有機溶劑，再把調整前記減壓蒸餾操作所共沸的水，形成本發明的第一發明所要使用的高結晶物質之水系



五、發明說明 (12)

分散物。

實施例2

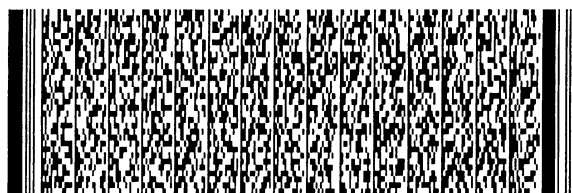
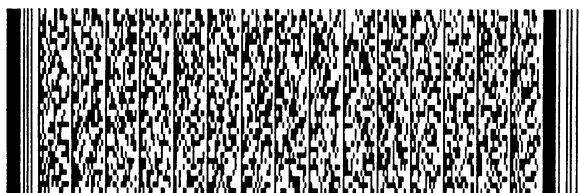
實施例1同樣的反應器取二甲基甲醯胺(DMF)500ml和乙二醇乙醚300ml,在氮氣流加二苯基甲烷二異氰酸酯(276g · 1.1 摩爾),在40℃以下攪拌溶解於有機溶劑成均勻狀態,然後由滴下裝置滴下乙二醇(62g · 1.0 摩爾)以80℃的反應溫度與二苯基甲烷二異氰酸酯反應。

當發熱反應完,冷卻至40℃後,二苯基甲烷二異氰酸酯以外的二異氰酸酯化合物就是二異氰酸異佛爾酮(244.5g · 1.1 摩爾),分子量1000的聚四甲基二醇(500g · 0.5 摩爾),分子量600的聚乙二醇(54g · 0.09 摩爾),三羥甲基丙烷(8g · 0.13 摩爾),四甲基二醇(11.8g · 0.13 摩爾)以辛酸錫為觸媒維持70~90℃的反應溫度繼續反應,形成末端殘留異氰酸酯的含有高結晶性物質的氨基甲酸酯pre聚合物。

然後加含有乙二醇(10g)和哌嗪酐(10g)等鏈伸長劑及POE(18)苯乙烯化酚乙醚(40.2g · 對樹脂分5重量%)的水溶液(1885g)在60℃以下混合,與鏈伸長劑一起施行預先乳化製成氨基甲酸酯聚合物/有機溶劑混合液,然後使用乳化攪拌器施行機械式強制乳化成為均勻的乳化分散狀態。

然後以減壓蒸餾操作去除有機溶劑,再把調整前記減壓蒸餾操作所共沸的水,形成本發明的含有高結晶性物質於聚合鏈的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液。

實施例3~10, 比較例1



五、發明說明 (13)

要確認膠片狀態的連續泡多孔體為目的把表1所記載處方的原液以間隔=1.0mm塗抹於厚度100 μ 的聚酯樹脂膠片,在90℃飽和水蒸氣壓之環境下施行30分鐘的濕熱加熱凝固處理形成積層多孔體的膠片。



五、發明說明 (14)

表 1

(膠 片 試 驗)

配合成份(重量部)和多孔體之評價	比較例 1	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
Superflex E-2000	80	80	56		80	56		80	80
實施例 1 之有效成份 40% 的高結晶性物質分散物			30			30			
實施例 2 含有高結晶性物質於聚會鏈有效成份 40% 的氨基甲酯樹脂乳交液				100			100		
矽膠		10	10	10					
疏水化矽酸 (反應型)					2	2	2		
疏水化氧化矽 (反應型)								2	
疏水化氧化矽 (吸收型)									2
聚氧基乙二醇類		5	5	5	5	5	5	5	5
SDK	5	5	5	5	5	5	5	5	5
水	120	120	114	100	120	114	100	100	100
多孔狀態	非多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
() 內是 SEM 照片的圖號	X(圖 2)	△(圖 1)	○	○	⊗(圖 3)	◎	◎	◎	◎
厚度 (mm)	0.28	0.52	0.75	0.77	0.68	0.77	0.78	0.80	0.64
密度 (g/cm ³)	0.779	0.659	0.472	0.472	0.474	0.468	0.462	0.465	0.470
圓形度 (mg)	77	56	59	54	63	52	53	52	53



五、發明說明 (15)

有關表1及後記表2至表4所記載的配合成份如下。

Superflex E-2000；第一工業製藥股份有限公司製強制乳化型胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，有效成份；50%，離子性；非離子，pH；6～8，100%係數；7Mpa

本發明實施例1的高結晶性物質，有效成份(高結晶性物質的成份)；40%

本發明實施例2含有高結晶性物質於聚合鏈的胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，有效成份(胺甲酸乙酯樹脂的成份)；40%，矽膠；日產化學工業股份有限公司・商品名；Snowtex，M值0%

疏水化矽酸；松本油脂製藥股份有限公司製・矽酸H，M值45%

疏水化氧化矽(反應型)；日本Silica工業股份有限公司製・NipsilSS-178B，M值60%

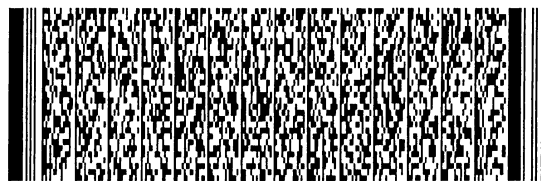
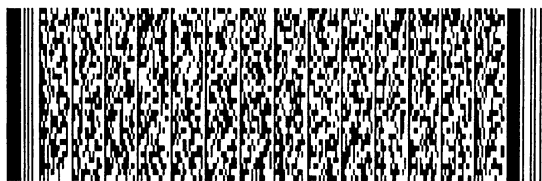
疏水化氧化矽(吸收型)；松本油脂製藥股份有限公司製・SilicaSS，M值40%

聚羥基乙二醇類；於聚羥基丙烯乙二醇(分子量；2000)附加反應全重量80%的氧化乙烯形成Block型聚羥基乙二醇，1重量%水溶液的始凝點；100℃以上，有效成份；100%，離子性；非離子

SDK；松本油脂製藥股份有限公司製增黏劑，有效成份100%的非離子性增黏劑

實施例11～17，比較例2

聚酯樹脂不織布(厚：1.3mm，密度：0.27cm²)浸漬在甲

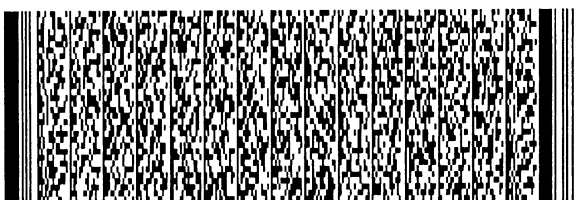


五、發明說明 (16)

基氫聚矽氧烷乳化物類(松本油脂製藥股份有限公司製品；GeranexS-3)與其觸媒鋅系化合物的乳化分散物(松本油脂製藥股份有限公司製品；觸媒TSC-450)和水各3%,1%重量比的濃度溶解的溶液,軋布機搾出過剩溶液,以120℃加熱乾燥前經處理的不織布(矽處理不織布)。

以軋布機搾出水溶液的附著量為不織布重量比的130%,即不織布100g附著水溶液130g。

然後此經處理不織布按表2記載的處方原液以間隙=1.0mm塗抹,在90℃飽和水蒸氣壓環境下施以30分鐘的濕熱加熱凝固處理,再以95℃乾熱環境下以120℃施以乾燥處理形成人工皮革狀物。



五、發明說明 (17)

表2(矽處理不織布試驗結果)

配合成份(重量部)與 多孔體評價	比較例 2	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17
Superflex E-2000	80	80	56		80	56		80
實施例 1 有效成份 40%的高結晶性物質分散物			30			30		
實施例 2 含有高結晶性物質於聚合鏈有效成份 40% 的胺甲酸乙酯樹脂乳交液				100			100	
矽膠		10	10	10				
疏水化矽酸 (反應型)					2	2	2	
疏水化氧化矽 (反應型)								2
聚羥基乙二醇類		5	5	5	5	5	5	5
SDK	5	5	5	5	5	5	5	5
水	120	120	114	100	120	114	100	100
多孔狀態 () 內是 SEM 照片的圖號	非多孔 X(圖 5)	多孔 △(圖 4)	多孔 ○	多孔 ○	多孔 ◎(圖 6)	多孔 ◎	多孔 ◎	多孔 ◎
厚度 (mm)	1.37	1.83	2.08	2.01	2.11	2.23	2.27	2.25
密度 (g/cm ³)	0.435	0.396	0.388	0.379	0.378	0.376	0.376	0.374
剛軟度 (mg)	490	510	520	510	510	510	520	510



五、發明說明 (18)

實施例18～20，比較例4

聚酯樹脂不織布(厚：1.3mm，密度：0.27cm²)浸漬在甲基氫聚矽氧烷乳化物類(松本油脂製藥股份有限公司製品；GeranexS-3)與其觸媒鋅系化合物的乳化分散物(松本油脂製藥股份有限公司製品；觸媒TSC-450)和水各3%，1%重量濃度比溶解的溶液，軋布機搾出過剩溶液，以120℃加熱乾燥前經處理的不織布(矽處理不織布)。

以軋布機搾出水溶液的附著量為不織布重量比的130%，即不織布100g附著水溶液130g。

然後此經處理不織布含浸表3記載的處方原液之後在90℃飽和水蒸氣壓環境下施以30分鐘的濕熱加熱凝固處理，再以95℃乾熱環境下以120℃施以乾燥處理形成不織布內部含有胺甲酸乙酯樹脂的試驗布。

實施例21～27，比較例4

前記比較例3之內部含有胺甲酸乙酯樹脂的不織布以間隙=1.0mm塗抹表4所記載處方的原液，然後在90℃飽和水蒸氣壓環境下施以30分鐘的濕熱加熱凝固處理，再以95℃乾熱環境下以120℃施以乾燥處理形成人工皮革狀物。



五、發明說明 (19)

表3 (不織布含浸胺甲酸乙酯樹脂試驗)

配合成份(重量部)	比較例 3	實施例 18	實施例 19	實施例 20
Superflex E-2000	80	80	56	
實施例 1 有效成份 40%的高結晶性物質分散物			30	
實施例 2 含有高結晶性物質於聚合鏈有效成份 40% 的胺甲酸乙酯樹脂乳交液				100
矽膠		10	10	10
聚羥基乙二醇類		5	5	5
SDK	5	5	5	5
水	170	170	164	150

表4 (不織布含浸胺甲酸乙酯樹脂試驗)

配合成份(重量部)與 多孔體評價	比較例 4	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
所使用的含浸不織布	比較例 3	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 18
Superflex E-2000	80	80	56		80	56		80
實施例 1 有效成份 40%的高結晶性物質分散物			30			30		
實施例 2 含有高結晶性物質於聚合鏈有效成份 40% 的胺甲酸乙酯樹脂乳交液				100			100	
矽膠		10	10	10				
疏水化矽酸 (反應型)					2	2	2	
疏水化氧化矽 (反應型)								2
聚羥基乙二醇類		5	5	5	5	5	5	5
SDK	5	5	5	5	5	5	5	5
水	120	120	114	100	120	114	100	100
多孔狀態	非多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
() 內是 SEM 照片的圖號	X	△	○	○	◎	◎	◎	◎
厚度 (mm)	1.49	1.97	2.16	2.11	2.19	2.22	2.21	2.20
密度 (g/cm ³)	0.491	0.469	0.428	0.446	0.435	0.428	0.430	0.431
剛軟度 (mg)	760	730	740	740	740	740	750	740



五、發明說明 (20)

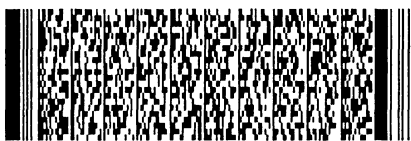
「產業上之利用可能性」

依據本發明方法，因上述胺甲酸乙酯樹脂乳膠液為水性，不但能解決使用有機溶劑系胺甲酸乙酯樹脂溶液時所產生的不足，還可形成良好的多孔體，厚度好密度低的適用於人工皮革的具連續泡多孔的多孔體，比較不依本發明可獲得較輕又柔軟的多孔體。



圖式簡單說明

圖1是實施例3之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。
圖2是比較例1之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。
圖3是實施例6之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。
圖4是實施例11之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。
圖5是比較例2之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。
圖6是實施例14之表示多孔狀態的電子顯微鏡之照片。



1

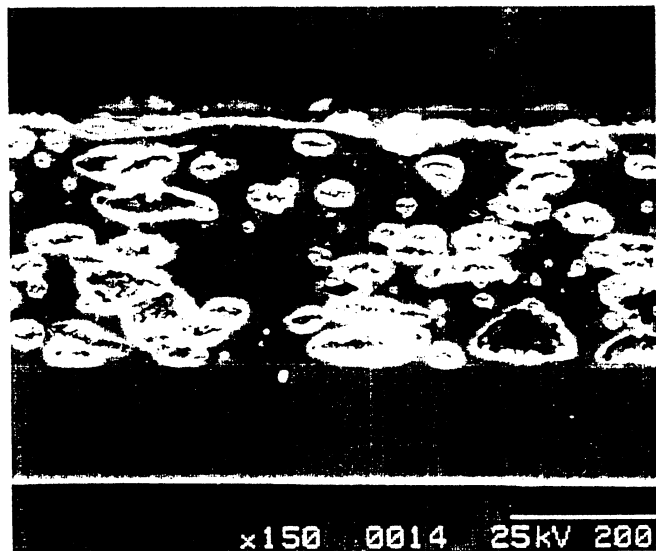
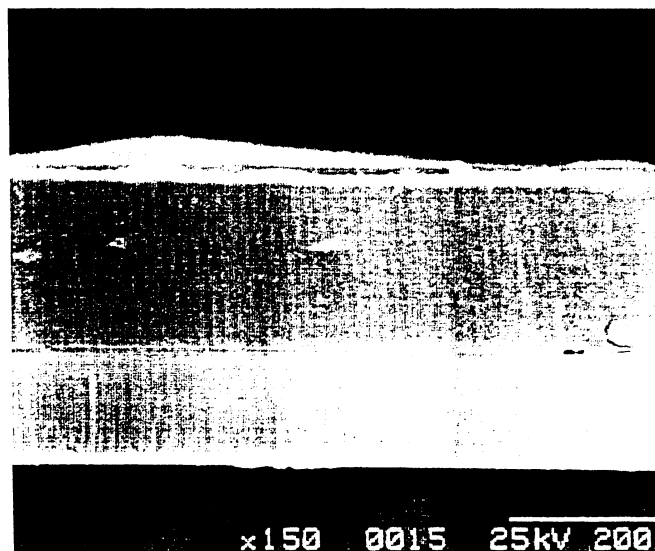


圖 2



3

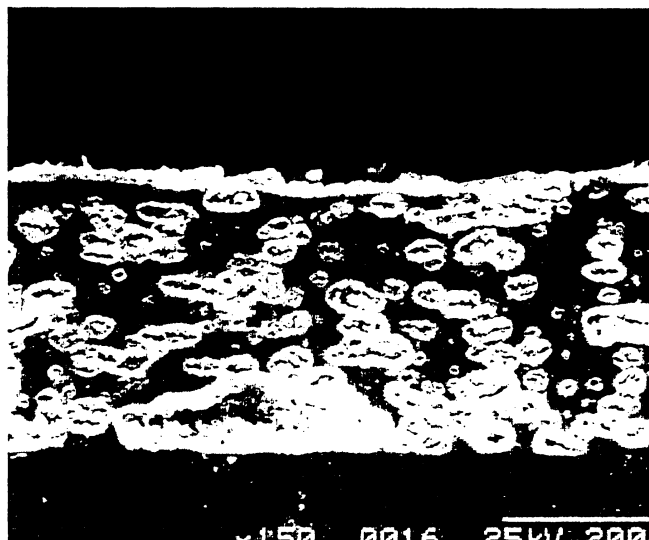


圖 4

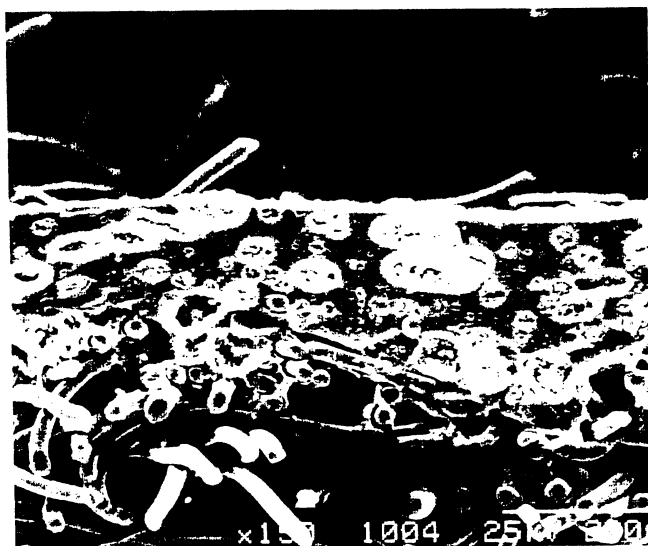
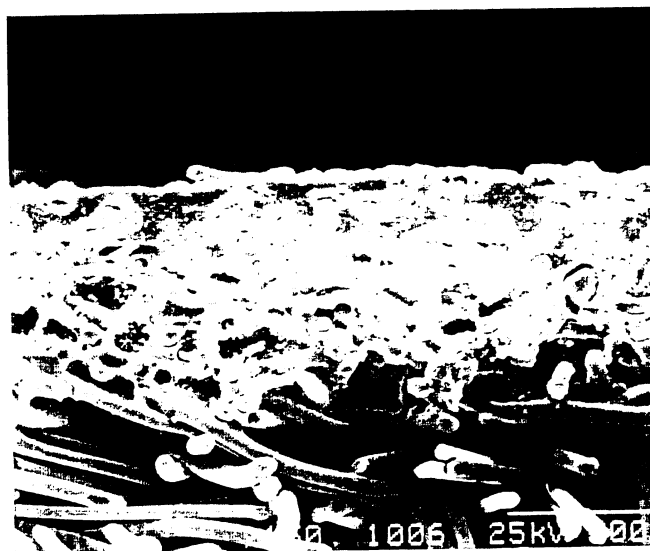


圖 5



圖 6



申請日期： 90.2.13

案號：90103102

類別： C08J 9/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	以胺甲酸乙酯樹脂製造多孔體之方法
	英 文	Process for producing porous structure with urethane resin
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 本庄章
	姓 名 (英文)	1.
	國 籍	1. 日本
	住、居所	1. 日本國大阪府八尾市涉川町2丁目1番3號 松本油脂製藥株式會社內
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 松本油脂製藥股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. 松本油脂製藥株式會社
	國 籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府八尾市涉川町2丁目1番3號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 木村直樹
	代表人 姓 名 (英文)	1.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：以胺甲酸乙酯樹脂製造多孔體之方法)

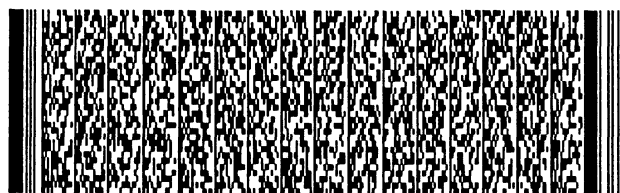
本發明提供形成與原來使用有機溶劑系胺甲酸乙酯樹脂溶液適用於人工皮革的多孔體並無遜色多孔體的製造方法，且能解決因使用有機溶劑系胺甲酸乙酯樹脂溶液的製造方法所產生的環境污染問題，有機溶劑殘留而造成對人的惡影響，也能解決使用胺甲酸乙酯樹脂乳膠液而造成多孔狀態的差異問題。

本發明提供二異氰酸酯與低分子二醇所形成的高結晶性物質添加於水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，或者，聚合鏈含有前記高結晶性物質的水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液一起，在濕熱加熱凝固過程當中，為使前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成為安定的膠化狀態的多孔劑存在下，施於濕熱加熱凝固處理，而後，前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液經加

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for producing porous structure with urethane resin)

The present invention provides a process for producing porous structure having similar properties to that of the porous structure produced with conventional urethane resin solution in organic solvent and suitable for artificial leather, wherein the environmental pollution in the production process with a urethane resin solution in organic solvent and adverse effect on human health caused from remained organic solvent are solved and the problems caused from nonuniform pores produced with urethane resin emulsion are solved.

The present invention also provides a production process for porous structure wherein an aqueous urethane resin emulsion to which a highly crystalline substance comprising of a diisocyanate and low molecular weight diol is added, or an aqueous emulsion of urethane resin containing the said highly crystalline substance in its polymer chain is heated and gelled with steam with the presence of a pore-forming



四、中文發明摘要 (發明之名稱：以胺甲酸乙酯樹脂製造多孔體之方法)

熱乾燥，原水份存在部份為多孔的，多孔體製造方法，及，係水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液與，濕熱加熱凝固過程當中把前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成穩定的膠化狀態為目的，選擇任何至少一種氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽群等存在下，施行濕熱加熱凝固，而後，前記水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加熱乾燥，原水份存在部分為多孔的多孔體製造方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for producing porous structure with urethane resin)

agent for stabilizing the gel of the said aqueous urethane resin emulsion in the heating and gelling process, and then the gelled aqueous urethane resin emulsion is heated and dried for forming the space of the water into porous structure. In addition, the present invention also provides a process for producing porous structure wherein an aqueous urethane resin emulsion is heated and gelled with steam with the presence of at least one of those selected from the group comprising silica, colloidal silica, silicic acid and silicate for stabilizing the gel of the said aqueous urethane resin emulsion in heating and gelling, and is heated and dried for forming the space of the water into porous structure.



六、申請專利範圍

1. 一種多孔體之製造方法，係水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液與，在濕熱加熱凝固過程中，為使該水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液呈穩定膠化狀態，在選自氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽等群之至少一種的存在下，進行濕熱加熱凝固，而後，將該水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液加熱乾燥，原水份存在之部分係為多孔。

2. 如申請專利範圍第1項之多孔體之製造方法，其中，係由二異氰酸酯與低分子二醇所形成之高結晶性物質添加於水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液，或係與聚合鏈含有該高結晶性物質之水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液一起，在濕熱加熱凝固過程當中，為使該水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液成為穩定膠化狀態之氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽中之至少一種之多孔劑存在下，進行濕熱加熱凝固處理，而後，該水系胺甲酸乙酯樹脂乳膠液經加熱乾燥，原水份存在之部分係為多孔。

3. 如申請專利範圍第1或2項之多孔體之製造方法，其中，該氧化矽、矽膠、矽酸及矽酸鹽是疏水性。

