

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4564700号
(P4564700)

(45) 発行日 平成22年10月20日 (2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010.8.6)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 N 3/14 (2006.01)

D O 6 N 3/14 D A F

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2001-563679 (P2001-563679)	(73) 特許権者	000188951
(86) (22) 出願日	平成13年2月8日 (2001.2.8)		松本油脂製菓株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/000888		大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号
(87) 国際公開番号	W02001/064998	(74) 代理人	100099195
(87) 国際公開日	平成13年9月7日 (2001.9.7)		弁理士 宮越 典明
審査請求日	平成19年12月20日 (2007.12.20)	(72) 発明者	本庄 章
(31) 優先権主張番号	特願2000-102841 (P2000-102841)		大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
(32) 優先日	平成12年2月28日 (2000.2.28)		油脂製菓株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	平井 裕彰
		(56) 参考文献	特開平11-335975 (JP, A)
			特開昭58-004873 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジイソシアネートと低分子ジオールとからなる高結晶性物質が添加された水系ウレタン樹脂エマルジョン、または、前記高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンと共に、湿熱加熱凝固過程で前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態とするために、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択される少なくとも1種の微粒子であり、かつその表面が疎水化された多孔化剤を存在させて湿熱加熱凝固を行い、次いで、前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを加熱乾燥させて、水分が存在する部分を多孔とする、多孔体の製造方法。

【請求項2】

前記多孔化剤が、有機ケイ素化合物により疎水化されたものである、請求項1に記載の多孔体の製造方法。

【請求項3】

前記水系ウレタン樹脂エマルジョンが、ジイソシアネートと低分子ジオールとからなる高結晶性物質がウレタン樹脂に対して5～55重量%添加された水系ウレタン樹脂エマルジョン、または前記高結晶性物質をポリマー鎖に5～50重量%含む水系ウレタン樹脂エマルジョンである、請求項1又は2に記載の多孔体の製造方法。

【請求項4】

水系ウレタン樹脂エマルジョンと共に、湿熱加熱凝固過程で前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態とするために、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸

10

20

塩の群から選択される少なくとも1種の微粒子であり、かつその表面が疎水化された多孔化剤を存在させて湿熱加熱凝固を行い、次いで、前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを加熱乾燥させて、水分が存在する部分を多孔とする、多孔体の製造方法。

【請求項5】

前記多孔化剤が、有機ケイ素化合物により疎水化されたものである、請求項4に記載の多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、人工皮革に適した多孔体を有機溶剤を使用しない非溶剤系の工程で成型する多孔体の製造方法に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

従来の人工皮革は、ポリウレタン樹脂のジメチルホルムアミド（DMF）等の有機溶剤溶液に着色剤を含む各種添加剤を加えた処理液を繊維製品に含浸及びコーティングした後、使用している有機溶剤を水で抽出して多孔体を成型する湿式法人工皮革製造方法、もしくは有機溶剤の持つ揮発性を活用して多孔体を成型する乾式法人工皮革製造方法によって生産されている。

【0003】

これらの製造方法では生産時に多量の有機溶剤を取り扱うためにその作業環境と環境汚染の問題があり、更に生産された人工皮革から完全に有機溶剤を除去する必要がある。有機溶剤の除去が不十分な場合にはそれを取り扱う作業員、更に使用者、着用者に対する影響を考慮しなければならず、水質汚濁、大気汚染の防止、更に作業員、着用者に対する影響を防ぐために多大なエネルギーと労力、経費が必要となる。 20

【0004】

これに対してウレタン樹脂エマルジョンを使用した製造方法では有機溶剤を使用しないためにそれら有機溶剤の回収を必要とせず、作業環境が改善され、水質汚濁や大気汚染を生じることはいない。更に有機溶剤の残留による作業員、使用者、着用者への影響も著しく低減できる特徴を備えている。

【0005】

しかし、ウレタン樹脂エマルジョンを使用した従来の製造方法である発泡法では、空気の泡を多孔体とする独立泡多孔体しか得られなかった。 30

【0006】

これは人工皮革には適さない多孔体であり、かつ発泡法によらなければ多孔体は得られず、ウレタン樹脂エマルジョンを使用した人工皮革が使用される用途、分野に制限を生じさせていた。

【0007】

特開平11-335975号公報に、分子内にカルボキシル基を含有するウレタン樹脂、無機塩及び曇点を持つノニオン活性剤とからなる水系樹脂組成物を使用することにより、ウレタン樹脂が均一なマイクロポーラスを形成し、しかも風合いが柔軟である繊維シート状物の製造方法が開示されている。しかし、これは分子内に含有される適正量のカルボキシル基と、無機塩の中で特に塩化アルミニウム、塩化カルシウムの多価金属イオンとをイオン架橋させて水不溶性の核として結晶構造が形成される過程でマイクロポーラスな構造を成型するものであり、カルボキシル基の含有量、即ちウレタン樹脂固形分中の酸価がマイクロポーラス構造と水系樹脂組成物の配合安定性に影響する。従って十分なマイクロポーラス構造を作成しようとするれば、水系樹脂組成物の配合安定性が低下し、カルボキシル基の含有量が限定された範囲のウレタン樹脂を使用しなければならない問題がある。 40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の水系ウレタン樹脂エマルジョンを使用して連続泡多孔を有する人工皮 50

革に適した多孔体を成型することにより、前述した有機溶剤系ウレタン樹脂溶液を使用する製造方法での環境汚染問題、有機溶剤の残留による人に対しての悪影響を解決し、且つ、従来の水系ウレタン樹脂エマルジョンを使用することによる多孔状態の差異による問題を解決するとともに、従来の有機溶剤系ウレタン樹脂溶液を使用した人工皮革に適した多孔体と遜色無い多孔体を提供するものである。

【0009】

【発明が解決しようとする手段】

本発明者らは、ウレタン樹脂エマルジョンを使用して連続泡多孔を有する多孔体を成型する目的で鋭意研究を重ねた結果、水系ウレタン樹脂エマルジョンにジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコールやテトラメチレングリコール等の低分子ジオールとからなる高結晶性物質が添加された水系ウレタン樹脂エマルジョン、または前記高結晶性物質を核として重縮合させた水系ウレタン樹脂エマルジョンを使用することにより、引き続き湿熱加熱凝固時にこれらの高結晶性物質が核となって結晶構造が形成され、その際シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩などの微粒子であって、特に疎水化されたものが、湿熱加熱凝固時において水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態として存在させるための多孔化剤として有効に作用し、引き続いて、加熱乾燥して水分を除去することにより、水分が存在する部分を連続泡多孔とする人工皮革に適した多孔体の製造方法でかかる目的を達成できることを見出し、この知見により本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、不織布、織物またはフィルムなどに水系ウレタン樹脂エマルジョンを含浸、コーティング処理を行い、次に湿熱加熱凝固処理を行った後、加熱乾燥して水分を除去する人工皮革に適した多孔体の製造方法であって、水系ウレタン樹脂エマルジョンに前述の高結晶性物質を加えたもの又はポリマー鎖に高結晶性物質を含む水系ウレタン樹脂エマルジョンを、前記多孔化剤と共に湿熱加熱凝固させ、引き続き加熱乾燥の際に、高結晶性物質が核となって凝固したウレタン樹脂エマルジョン中の核の部分から水系ウレタン樹脂エマルジョンを水可溶性ゾル状態から水不溶性ゲル状態へとすることによって、水分が存在する部分とウレタン樹脂部分とを絶縁隔離し、水分が存在する部分を加熱乾燥後に連続泡多孔とする人工皮革に適した多孔体の製造方法を提供するものである。

【0011】

また、本発明者らは、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択される少なくとも一種であって、特に疎水化されたものが添加された水系ウレタン樹脂エマルジョンを使用することによって、湿熱加熱凝固時において水系ウレタン樹脂エマルジョンを、水分が存在する部分とウレタン樹脂部分とが絶縁隔離された安定なゲル状態とできるので、引き続いて、加熱乾燥して水分を除去することにより、水分が存在する部分が連続泡多孔となって、人工皮革に適した多孔体を製造できることを見出し、この知見により本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、不織布、織物またはフィルムなどに水系ウレタン樹脂エマルジョンを含浸、コーティング処理を行い、次ぎに湿熱加熱凝固処理を行った後、加熱乾燥して水分を除去する人工皮革に適した多孔体の製造方法であって、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択された少なくとも一種であって、特に疎水化されたものが添加された水系ウレタン樹脂エマルジョンを湿熱加熱凝固させることによって、引き続き加熱乾燥の際に、水分が存在する部分とウレタン樹脂部分とが絶縁隔離されて、水分が存在する部分を加熱乾燥後に連続泡多孔とする人工皮革に適した多孔体の製造方法を提供するものである。

【0013】

更に水系ウレタン樹脂エマルジョンに、前述の多孔化剤として好ましいシリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩、より好ましくは疎水化されたケイ酸及びケイ酸塩と共

に、水に対して親和性の高いポリアルキレングリコール類等の安定剤が併用することによって、湿熱凝固過程と加熱乾燥過程においてウレタン樹脂のゲル状物質及びウレタン樹脂部分が十分完成されるまでは、前記安定剤が、連続泡多孔とするための水分の蒸発を抑制する作用を示し、水分が存在する部分を、加熱乾燥後に、より確実に連続泡多孔とする人工皮革に適した多孔体の製造方法を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を以下に例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0015】

10

前述の課題を達成するために、本発明は、ジイソシアネートと低分子ジオールとからなる高結晶性物質が添加された水系ウレタン樹脂エマルジョン、または、前記高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンと共に、湿熱加熱凝固過程で前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態とするための多孔化剤を存在させて湿熱加熱凝固を行い、次いで、前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを加熱乾燥させて、水分が存在する部分を多孔とする、多孔体の製造方法である（第一発明）。

【0016】

また前述の課題を達成するために、本発明は、水系ウレタン樹脂エマルジョンと共に、湿熱加熱凝固過程で前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態とするために、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択される少なくとも一種を存在させて湿熱加熱凝固を行い、次いで、前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを加熱乾燥させて、水分が存在する部分を多孔とする、多孔体の製造方法である（第二発明）。

20

【0017】

〔第一発明〕

先ず、第一発明に使用する水系ウレタン樹脂エマルジョンについて説明する。

【0018】

水系ウレタン樹脂エマルジョンを使用した人工皮革用多孔体の製造方法において、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等のジイソシアネートとエチレングリコールやテトラメチレングリコール等の低分子ジオールとからなる高結晶性物質、好ましくはウレタン樹脂と併用性が優れたものがウレタン樹脂に対して5～55重量%添加された水系ウレタン樹脂エマルジョン、又は前述の高結晶性物質をポリマー鎖に5～50重量%含有した水系ウレタン樹脂エマルジョンが使用される。このような水系ポリウレタン樹脂エマルジョン中のウレタン樹脂の含有量は、10～35重量%が好ましい。

30

【0019】

なお、本明細書中、「ジイソシアネートと低分子ジオールとからなる高結晶性物質」とは、結晶性が高いジイソシアネートと低分子ジオールとが反応して得られる結晶性が高い物質のことを言い、「高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョン」とは、前記高結晶性物質がポリマー鎖（ウレタン樹脂鎖）の一部を構成するウレタン樹脂の水系エマルジョンのことを言う。

40

【0020】

このうち特に好ましいものはジイソシアネートでは結晶性が高いジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）、低分子ジオールではエマルジョンとの併用性に優れたエチレングリコールである。ここで、低分子ジオールは分子量は、62～200の範囲が好ましい。高結晶性物質の添加量がウレタン樹脂に対して5重量%未満の場合は目的とする作用効果が得られにくく、55重量%を超える場合は添加した高結晶性物質の性質が発現してウレタン樹脂の特徴を損ないやすい。ポリマー鎖に含有させる場合には、ウレタン樹脂中に重量比でこの高結晶性物質が5重量%未満の場合は目的とする作用効果が得られにくく、50重量%を超える場合は添加した高結晶性物質の性質が発現してウレタン樹脂の特徴

50

が著しく損なわれやすい。

【0021】

第一発明の水系ウレタン樹脂エマルジョンに添加される多孔化剤としてはシリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩が好ましく、ウレタン樹脂に対して1～20重量%で使用する。又、ケイ酸塩に関してはアルカリ金属塩で使用することが好ましい。

【0022】

特に好ましいものは、連続泡多孔を有する多孔体の形成に優れたシリコン系化合物で、表面を疎水化されたシリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩である。

【0023】

疎水化は、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩と有機ケイ素化合物とを化学的に反応させて得る（反応タイプ）。反応させる有機ケイ素化合物としては、置換シラン類、例えばトリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、モノメチルトリクロロシラン等が挙げられる。経済的理由からジメチルジクロロシランが最もよく用いられる。また、疎水化は、例えばシリカでは、シリカ懸濁液と有機ケイ素化合物とを混合し、次いでその混合液に有機溶媒を加えた後、シリカを液相から分離することにより行ってもよい（吸着タイプ）。

【0024】

有機ケイ素化合物を反応させたものは、吸着させたものと比較して多孔化に優れかつ孔のサイズが均一な多孔体を形成するので、より好ましい。

【0025】

尚、疎水化は、メタノール水溶液にぬれ始める時のメタノールのvol%値（以下、M値という）で評価される。このM値で言えば、多孔の形成の点で、20%以上が好ましく、そして45%以上に疎水化したものが特に好ましい。

【0026】

多孔化剤の添加量がウレタン樹脂に対して1重量%未満の場合は目的とする作用効果が得られにくく、20重量%を超える場合は添加したケイ酸及びケイ酸塩がウレタン樹脂内部で析出してその特徴を損ないやすい。

【0027】

〔第二発明〕

本発明の第二発明は、前述したように、水系ウレタン樹脂エマルジョンと共に、湿熱加熱凝固過程で前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを安定なゲル状態とするために、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択される少なくとも一種を存在させて湿熱加熱凝固を行い、次いで、前記水系ウレタン樹脂エマルジョンを加熱乾燥させて、水分が存在する部分を多孔とする、多孔体の製造方法である。

【0028】

ここで、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩は疎水性であるもの、特に有機ケイ素化合物を反応させて疎水化したものが好ましく、連続泡多孔を有する多孔体の形成に優れている。このような、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩は、前記〔第一発明〕で例示したものと同様のものを挙げることができる。

【0029】

本発明の第二発明で使用する水系ポリウレタン樹脂エマルジョン中のウレタン樹脂の含有量は、10～35重量%が好ましい。

【0030】

また、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩の群から選択される少なくとも一種の物質のウレタン樹脂に対する含有量は、1～20重量%が好ましい。

【0031】

〔第一発明及び第二発明の共通事項〕

第一発明及び第二発明に使用される水系ウレタン樹脂エマルジョンには、水に対して親和性の高いポリアルキレングリコール等の安定剤が、ウレタン樹脂に対して0.1～10重量%使用され、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸及びケイ酸塩と共に併用されること

10

20

30

40

50

により、加熱乾燥時の急激な水分の蒸発を抑制してより安定した連続泡多孔を形成できる。

【0032】

安定剤として特に好ましいものは1重量%水溶液の曇点が55℃以上のものであり、加熱乾燥時に曇点を示して水との親和性が低下することのないポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン・ブロック重合体である。添加量がウレタン樹脂に対して0.1重量%未満では目的とする作用効果が得られにくく、10重量%を超えると成型した連続泡多孔を有する多孔体の表面を親水化してその品位を低下させる傾向となる。

【0033】

本発明に使用される水系ウレタン樹脂エマルジョンのウレタン樹脂としてはアニオン性、ノニオン性のものが使用でき、目的とする人工皮革の適性に合致したものを選択することができる。また、高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンについても、同様に、アニオン性、ノニオン性のウレタン樹脂を使用できる。

【0034】

[多孔体の製造方法]

本発明の多孔体の製造法に使用される人工皮革の基布としては従来の方法でも使用されていた不織布、織物又は編物を使用することができ、水系ウレタン樹脂エマルジョンの基布に対する含浸、コーティングは従来の生産設備と同様の機械装置を使用することができる。

【0035】

第一発明において、高結晶性物質が添加された水系ウレタン樹脂エマルジョンは、水系ウレタン樹脂エマルジョンにジイソシアネートと低分子ジオールとからなる高結晶性物質を添加した後、多孔化剤として例えば疎水化されたケイ酸を添加し、更に好ましくは例えばポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン・ブロック重合体を添加し、適切な混合機で均一状態とすることにより作製できる。

【0036】

また、高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンに関しては、先ず、同様にジメチルホルムアミド（DMF）やエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のポリウレタンに対する良溶媒の有機溶剤中で、前述のジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等のジイソシアネートとエチレングリコールやテトラメチレングリコール等の低分子ジオールとを重縮合して高結晶性物質とした後、更にポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ランダムポリマー、ポリアルキレングリコール（ポリテトラエチレングリコールなど）、ポリオキシエチレングリコールポリマー等のポリオールと、先に高結晶性物質の合成に使用したジイソシアネート以外のジイソシアネートとを、必要に応じて二塩基酸のジポリアルキレングリコールエステルとの共存下で重縮合させて、ウレタン樹脂を生成させ、次に水を加えた後、前述の有機溶剤を蒸留留去させて乳化物とする。この高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンに、多孔化剤として、例えば疎水化された、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸もしくはケイ酸塩を添加し、更に好ましくはポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン・ブロック重合体を添加し、適切な混合機で均一状態とすることにより、高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンを好適に作製できる。尚、高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンを作成する際には適切な界面活性剤を添加しても差し支えない。

【0037】

第二発明においては、水系ウレタン樹脂エマルジョンに、疎水化された、シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸もしくはケイ酸塩を添加し、更に好ましくは、例えばポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン・ブロック重合体を添加し、適切な混合機で均一状態とすることにより作製できる。

【0038】

以上の第一発明及び第二発明で使用される水系ウレタン樹脂エマルジョンには、含浸、コーティングに適した粘度とする目的でアクリル系増粘剤、界面活性剤系増粘剤を適当量使用することができる。

【0039】

湿熱加熱凝固処理は常圧スチーマーの条件、例えば60～100℃の飽和水蒸気圧の環境下で行うことができ、引き続き加熱乾燥過程は一般的なピンテーター等による乾熱乾燥、遠赤外線を使用した乾燥（加熱温度は、70℃～120℃が好ましい）を行うことができる。

【0040】

【実施例】

以下に、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものでない。尚、特に実施例中の「部」は特記しない限り重量部を示す。

【0041】

評価に使用したポリエステル不織布は、厚み：1.3mm、密度：0.27g/cm²のものを使用し、本発明の特性値の測定は以下の方法に従った。

【0042】

電子顕微鏡写真；実施例、比較例で得られた人工皮革の表皮部分の多孔状態を電子顕微鏡写真（SEM写真）により評価した。ここで、第1図～第6図に示すSEM写真は、人工皮革表皮部分の150倍の拡大写真である。

【0043】

肉眼による多孔状態の判定；人工皮革に最も好ましいと考えられるものを〔◎〕、好ましいと考えられるものを〔○〕、使用できる最低限度と考えられるものを〔△〕、好ましくないと考えられるものを〔×〕とした。

【0044】

厚み；株式会社尾崎製作所製ピーコック厚み計タイプH（最小目盛：0.01mm）を使用した。

【0045】

密度；JIS-K-6505に規定された方法に従った。

【0046】

剛軟度；JIS-L-1079に規定された方法に従った。（数値が小さいほど柔らかい）

【0047】

実施例1

還流冷却装置、攪拌装置、温度計測装置、滴下装置等が付属した反応機にジメチルホルムアミド（DMF）500mlとエチレングリコールジエチルエーテル300mlを取り、窒素ガス気流中でジフェニルメタンジイソシアネート（375g・1.5モル）を加えて40℃以下で均一状態となるまで攪拌して有機溶剤に溶解させる。次にエチレングリコール（62g・1.0モル）を80℃以下の反応温度で滴下装置より滴下してジフェニルメタンジイソシアネートと反応させる。

【0048】

発熱反応が終了した後40℃以下まで冷却し、重亜硫酸ソーダ（83g・0.52モル）とPOEアルキルエーテル型界面活性剤でHLBが12以上の適切な乳化分散性を備えたもの（10.4g・対樹脂分2重量%）を含む水溶液（200ml）を滴下装置より滴下して未反応のイソシアネート基を封鎖する。次にイオン交換水800mlを50℃以下の温度範囲を維持しながら滴下装置より滴下する。

【0049】

滴下終了後、攪拌を継続して均一状態とした後、使用した有機溶剤を減圧蒸留で留去して反応生成物より除去し、更に前記減圧蒸留操作で共沸した水分の調整を行って、本発明の第一発明に使用する高結晶性物質の水系分散物を得た。

【0050】

実施例 2

実施例 1 と同様の反応機に有機溶剤であるジメチルホルムアミド (DMF) 500 ml とエチレングリコールジエチルエーテル 300 ml を取り、窒素ガス気流中でジフェニルメタンジイソシアネート (276 g・1.1 モル) を加えて 40℃以下で均一状態となるまで攪拌して有機溶剤に溶解させる。次にエチレングリコール (62 g・1.0 モル) を 80℃以下の反応温度で滴下装置より滴下してジフェニルメタンジイソシアネートと反応させる。

【0051】

発熱反応が終了した後 40℃以下まで冷却し、ジフェニルメタンジイソシアネート以外のジイソシアネート化合物としてイソホロンジイソシアネート (244.5 g・1.1 モル)、分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール (500 g・0.5 モル)、分子量 600 のポリエチレングリコール (54 g・0.09 モル)、トリメチロールプロパン (8 g・0.06 モル)、テトラメチレングリコール (11.8 g・0.13 モル) をオクチル酸錫 (0.3 g) を触媒として 70~90℃の反応温度を維持して反応を継続させ、末端にイソシアネート基が残留する高結晶性物質を含むウレタンプレポリマーを作製する。

10

【0052】

次に鎖伸長剤としてジエチレングリコール (10 g) と無水ピペラジン (10 g) と乳化剤として POE (18) スチレン化フェノールエーテル (40.2 g・対樹脂分 5 重量%) とを含む水溶液 (1885 g) を 60℃以下で混合し、鎖伸長反応とともに予備乳化を行ってウレタン樹脂の水/有機溶剤混合液を作製する。更に、上記混合物に対してホモミキサーを使用して機械的な強制乳化を行い均一な乳化分散状態とする。

20

【0053】

次に上記混合物から減圧蒸留操作で有機溶剤を留去し、更に減圧蒸留操作で共沸した水分の調整を行って、本発明の高結晶性物質をポリマー鎖に含む水系ウレタン樹脂エマルジョンを得た。

【0054】

参考例 3~5、実施例 6~10、比較例 1

フィルム状態での連続泡多孔体を確認する目的で厚さ 100 μ のポリエステルフィルムに表 1 に記載の処方の原液をクリアランス = 1.0 mm でコーティングし、90℃の飽和水蒸気圧の環境下で 30 分間の湿熱加熱凝固処理を行い、次ぎに 95℃の乾熱環境下で 60 分間、加熱乾燥処理を行って多孔体が積層されたフィルムを得た。

30

【0055】

【表 1】

(表1)

表1 (フィルムでの試験)

配合成分 (重量部) と 多孔体の評価	比較例 1	参考例 3	参考例 4	参考例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
スーパーフレックスE-2000 実施例1による有効成分40%の 高結晶性物質分散物	80	80	56 30	5	80	56 30	80	80	80
実施例2による高結晶性物質をポリ マー鎖に含む有効成分40% ウレタン樹脂エマルジョン				100			100		
コロイダルシリカ		10	10	10	2	2	2	2	2
疎水化されたケイ酸 (反応タイプ)									
疎水化シリカ (反応タイプ)									
疎水化シリカ (吸着タイプ)									
ポリアルキレングリコール類		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
多孔状態	非多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
() 内は SEM 写真の図番	×(第2図)	△(第1図)	○	○	◎(第3図)	◎	◎	◎	○
厚み (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
剛軟度 (mg)	77	56	59	54	63	52	53	52	53

【0056】

尚、表1および後掲の表2～表4に記載の配合成分は以下のとおり。

【0057】

スーパーフレックスE-2000；第一工業製薬株式会社製強制乳化型ウレタン樹脂エマルジョン、有効成分；50%、イオン性；ノニオン、pH；6～8、100%モジュラス；7MPa

【0058】

本発明の実施例1による高結晶性物質、有効成分（高結晶性物質の成分）；40%

【0059】

本発明の実施例2による高結晶性物質をポリマー鎖に含むウレタン樹脂エマルジョン、有効成分（ウレタン樹脂の成分）；40%

【0060】

コロイダルシリカ；日産化学工業株式会社製・商品名；スノーテックス、M値0%

【0061】

疎水化されたケイ酸；松本油脂製薬株式会社製・ケイ酸H、M値45%

【0062】

疎水化シリカ（反応タイプ）；日本シリカ工業株式会社製・Nipsil SS-178 B、M値60%

【0063】

疎水化シリカ（吸着タイプ）；松本油脂製薬株式会社製・シリカSS、M値40%

【0064】

ポリアルキレングリコール類；ポリプロピレングリコール（分子量；2000）にエチレンオキサイドを全体の80重量%付加反応させたブロック型ポリアルキレングリコール、1重量%水溶液の曇点；100℃以上、有効成分；100%、イオン性；ノニオン

10

【0065】

SDK；松本油脂製薬株式会社製増粘剤、有効成分100%のノニオン性増粘剤

【0066】

参考例11～13、実施例14～17、比較例2

ポリエステル不織布（厚み：1.3mm、密度：0.27g/cm²）をメチルヒドロジェンポリシロキサンエマルジョン（松本油脂製薬株式会社製品；セラネックスS-3）とその触媒である亜鉛系化合物の乳化分散物（松本油脂製薬株式会社製品；触媒TSC-450）とを水に各々3%、1%重量比の濃度で溶解させた溶液に浸漬し、マングルで過剰の溶液を絞り、120℃にて加熱乾燥させた前処理済みの不織布を作製した（シリコン処理不織布）。

20

【0067】

マングルによる搾液で水溶液の付着量は不織布の重量比で130%、即ち不織布100gに対して水溶液が130g付着した。

【0068】

次ぎにこの前処理済みの不織布に表2に記載の処方の原液をクリアランス＝1.0mmでコーティングし、90℃の飽和水蒸気圧の環境下で30分間の湿熱加熱凝固処理を行い、更に95℃の乾熱環境下で120分間乾燥処理を行って人工皮革状の物を得た。

【0069】

30

【表2】

(表2)

表2 (シリコーン処理不織布での試験)								
配合成分 (重量部) と 多孔体の評価	比較例 2	参考例 11	参考例 12	参考例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
スーパーフレックスE-2000 実施例1による有効成分40%の 高結晶性物質分散物	80	80	56 30		80	56 30		80
実施例2による高結晶性物質をボ リマー類を含む有効成分40% ウレタン樹脂エマルジョン				100			100	
コロイダルシリカ		10	10	10				
疎水化されたケイ酸 (反応タイプ)					2	2	2	
疎水化シリカ (反応タイプ)								2
ポリアルキレングリコール類		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
多孔状態 () 内は SEM 写真の図番	非多孔 ×(第5図)	多孔 △(第4図)	多孔 ○	多孔 ○	多孔 ◎(第6図)	多孔 ◎	多孔 ◎	多孔 ◎
厚み (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

【0070】

参考例18～20、比較例3

ポリエステル不織布 (厚み: 1.3 mm、密度: 0.27 g/cm²) をメチルハイドロジェンポリシロキサンエマルジョン (松本油脂製薬株式会社製品; グラネックスS-3) とその触媒である亜鉛系化合物の乳化分散物 (松本油脂製薬株式会社製品; 触媒TSC-450) とを水に各々3%、1%重量比の濃度で溶解させた溶液に浸漬し、マングルで過剰の溶液を絞り、120℃にて加熱乾燥させた前処理済みの不織布を作成した。

【0071】

マングルによる搾液で水溶液の付着量は不織布の重量比で130%、即ち不織布100gに対して水溶液が130g付着した。

【0072】

次にこの前処理済み不織布に表3に記載の処方の原液を含浸した後90℃の飽和水蒸気圧の環境下で30分間の湿熱加熱凝固処理を行い、更に95℃の乾熱環境下で120分間、加熱乾燥処理を行って不織布内部にウレタン樹脂を含む試験布を得た。

【0073】

【表3】

(表3)

表3 (ウレタン樹脂の不織布への含浸試験)

配合成分 (重量部)	比較例 3	参考例 18	参考例 19	参考例 20
スーパーフレックスE-2000	80	80	56	
実施例1による有効成分40%の高結晶性物質分散物			30	
実施例2による高結晶性物質をポリマー鎖に含む有効成分40%のウレタン樹脂エマルジョン				100
コロイダルシリカ		10	10	10
ポリアルキレングリコール類		5	5	5
SDK	5	5	5	5
水	170	170	164	150

10

【0074】

参考例21～23、実施例24～27、比較例4

前記比較例3の内部にウレタン樹脂が含まれる不織布に表4に記載の処方の原液をクリアランス＝1.0mmでコーティングし、90℃の飽和水蒸気圧の環境下で30分間の湿熱加熱凝固処理を行い、更に95℃の乾熱環境下で120分間、加熱乾燥処理を行って人工皮革状の物を得た。

20

【0075】

【表4】

(表 4)

表 4 (ウレタン樹脂含有浸不織布での試験)								
配合成分 (質量部) と 多孔体の評価	比較例 4	参考例 21	参考例 22	参考例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
使用した含浸不織布	比較例 3	参考例 18	参考例 19	参考例 20	参考例 18	参考例 19	参考例 20	参考例 18
スーパーフレックス E-2000 実施例 1 による有効成分 40% の 高結晶性物質分散物 実施例 2 による高結晶性物質をボ リマー鎖を含む有効成分 40% ウレタン樹脂エマルジョン	80	80	56 30	100	80	56 30	100	80
コロイダルシリカ		10	10	10	2	2	2	2
疎水化されたケイ酸 (反応タイプ)								
疎水化シリカ (反応タイプ)								
ポリアルキレングリコール類		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
多孔状態	非多孔 ×	多孔 △	多孔 ○	多孔 ○	多孔 ◎	多孔 ◎	多孔 ◎	多孔 ◎
厚み (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

表 4 (ウレタン樹脂含有浸不織布での試験)

【0076】

<産業上の利用可能性>

本発明の方法によれば、上述したウレタン樹脂エマルジョンが水系であることによって、有機溶剤系ウレタン樹脂溶液を使用する際に生じる不都合を解決できるだけでなく、良好な多孔状態を成型できるため、厚みが厚くて密度が低い人工皮革に適した連続泡多孔を有する多孔体が成型でき、本発明によらないものと比較してより軽量で柔軟な多孔体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 図は、参考例 3 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】 第 2 図は、比較例 1 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

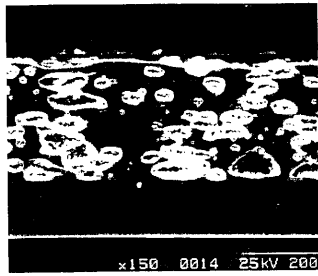
【図 3】 第 3 図は、実施例 6 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 4】 第 4 図は、参考例 11 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

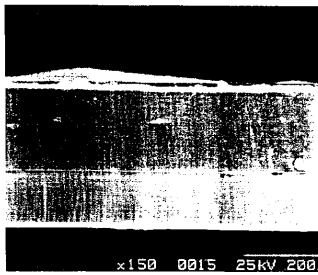
【図 5】 第 5 図は、比較例 2 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 6】 第 6 図は、実施例 14 の多孔状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1】
第 1 図



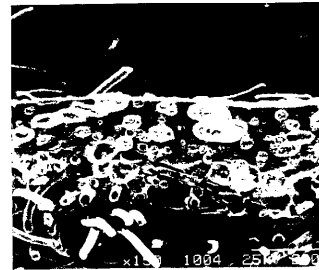
【図 2】
第 2 図



【図 3】
第 3 図



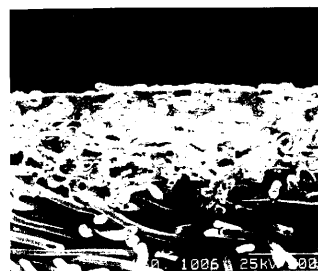
【図 4】
第 4 図



【図 5】
第 5 図



【図 6】
第 6 図



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

D06N 1/00- 7/06

D06M11/00-15/715