發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

多孔體之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明例如係關於合成皮革等之製造中可使用的多孔體之製造方法。

【先前技術】

【0002】胺基甲酸酯樹脂分散在水性介質中之水性胺基甲酸酯樹脂組成物，與以往的有機溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物比較下，可減低環境負荷，因此近年來開始適宜地使用作爲製造合成皮革、塗覆劑、接著劑等之材料。

【0003】前述皮革狀薄片一般多爲以不織布等之纖維基材、視需要的多孔層等所成之中間層與表皮層所構成者，作爲前述纖維基材，以提高皮革狀薄片的耐彎曲性或觸感爲目的，使用在不織布等的纖維基材中含浸水性胺基甲酸酯樹脂組成物，進行感熱凝固者(含浸層)。

【0004】作爲前述纖維基材之含浸用的水性胺基甲酸酯樹脂組成物，例如有揭示一種水性胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有具有羧基及/或磺酸基的聚胺基甲酸酯樹脂、感熱凝固劑及水性介質(例如，參照專利文獻 1)。

【0005】然而，於感熱凝固所致的水性胺基甲酸酯樹脂組成物之凝固中，胺基甲酸酯樹脂之摻合液係藉由加熱而暫時低黏度化，於纖維基材中吸收中間層塗布

液，更因毛細管現象而樹脂容易附著於纖維纏結點，由於樹脂拘束纖維，故有指摘所得之皮膜係柔軟性或彎曲性差，容易破損。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1　日本特開 2015-7172 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的課題

【0007】本發明所欲解決的課題在於提供一種製造方法，其可在不使用有機溶劑下，得到觸感優異之多孔體。

解決課題的手段

【0008】本發明提供一種多孔體之製造方法，其特徵爲，將水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材，浸漬於經加熱至 40℃以上的金屬鹽水溶液中。

發明的效果

【0009】依照本發明之製造方法，可得到觸感優異之多孔體。因此，前述多孔體係可適合使用於合成皮革之製造。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

實施發明的形態

【0010】本發明的多孔體之製造方法的必須要件爲：將水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材，浸漬於經加熱至 40℃以上的金屬鹽水溶液中。

【0011】於本發明中，作爲凝固劑，必須使用金屬凝固劑水溶液。藉由使用前述凝固劑，由於樹脂附著狀態的均勻性升高，進行多孔化，故而可得到具有優異的觸感之多孔體。又，藉由將凝固劑加熱至 40℃以上，由於凝固速度升高，可使水性胺基甲酸酯樹脂凝固，得到具有更優異的觸感之凝固物。還有，若凝固劑的溫度小於 40℃，則無法使水性胺基甲酸酯樹脂凝固。前述凝固劑之加熱溫度較佳爲 40~100℃，更佳爲 40~80℃之範圍。再者，於本發明中，所謂的「多孔體」，就是表示具有多數的孔者。

【0012】作爲前述金屬鹽，例如可舉出硝酸鈣、氯化鈣、硝酸鋅、氯化鋅、乙酸鎂、硫酸鋁、氯化鈉等。此等之金屬鹽係可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等之中，從水性胺基甲酸酯樹脂組成物的增黏及凝固速度快，能抑制因毛細管現象所致的樹脂對於纖維的附著・拘束，得到更優異的觸感之觀點來看，較佳爲使用氯化鈉。

【0013】作爲前述凝固劑中使用的水，例如可使用離子交換水、蒸餾水、自來水等。此等之水係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0014】作爲前述金屬鹽之含量，較佳爲前述金屬鹽水溶液中的 1~50 質量%之範圍，更佳爲 2~20 質量%之範圍。

【0015】作爲前述基材，例如可使用基布，使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等之聚酯、聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯乙烯乙烯醇、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚醯亞胺等而得之薄片或薄膜等。於此等之中，當將本發明所得之多孔體使用作爲合成皮革時，從得到優異的觸感來看，較佳爲使用基布。

【0016】作爲前述基布，例如可使用不織布、織布、針織物等。作爲構成前述纖維基材者，例如可使用聚酯纖維、尼龍纖維、丙烯酸纖維、聚胺基甲酸酯纖維、乙酸酯纖維、縲縈纖維、聚乳酸纖維、棉、麻、絲綢、羊毛、彼等之混紡纖維等。

【0017】前述多孔體係藉由將水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材，浸漬於經加熱至 40℃以上的前述金屬鹽水溶液中而形成。

【0018】作爲將前述水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材之方法，例如可舉出使用輥塗機、刀塗機、噴霧塗布機、凹版塗布機、缺角輪塗布機、T 字模塗布機、塗抹機等之方法。

【0019】接著，將塗布物更浸漬於包含前述經加熱至 40℃以上的前述金屬鹽水溶液之凝固浴中，而使水性胺基甲酸酯樹脂組成物中的胺基甲酸酯樹脂凝固，得到多孔體。此時的浸漬・凝固時間例如爲 1~30 分鐘之範圍。

【0020】得到多孔體後，視需要在凝固後例如以 10 分鐘~2 小時之期間浸於流水中，可洗淨去除不要的凝固劑。

【0021】作爲本發明中可用的水性胺基甲酸酯樹脂組成物，例如可使用含有水性胺基甲酸酯樹脂(A)及水性介質(B)者。

【0022】前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)係可在後述的水性介質(B)中分散等，例如可使用具有陰離子性基、陽離子性基、非離子性基等之親水性基的水性胺基甲酸酯樹脂，以乳化劑強制地分散在水性介質(B)中之水性胺基甲酸酯樹脂等。此等之水性胺基甲酸酯樹脂(A)係可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等之中，從製造安定性之觀點來看，較佳爲使用具有親水性基的水性胺基甲酸酯樹脂，從藉由電雙層壓縮效果而更進一步提高在前述凝固劑中的凝固性之觀點及更進一步提高觸感之觀點來看，更佳爲使用具有陰離子性基的水性胺基甲酸酯樹脂。

【0023】作爲得到前述具有陰離子性基的水性胺基甲酸酯樹脂之方法，例如可舉出使用選自由具有羧基的化合物及具有磺醯基的化合物所組成之群組的 1 種以上之化合物作爲原料之方法。

【0024】作爲前述具有羧基的化合物，例如可使用2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基酪酸、2,2-二羥甲基丙酸等。此等之化合物係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0025】作爲前述具有磺醯基的化合物，例如可使用 3,4-二胺基丁烷磺酸、3,6-二胺基-2-甲苯磺酸、2,6-二胺基苯磺酸、N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙基磺酸等。此等之化合物係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0026】前述羧基及磺醯基係在水性胺基甲酸酯樹脂組成物中，可一部分或全部被鹼性化合物中和。作爲前述鹼性化合物，例如可使用氨、三乙胺、吡啶、嗎啉等之有機胺，單乙醇胺、二甲基乙醇胺等之烷醇胺，包含鈉、鉀、鋰、鈣等之金屬鹼化合物等。

【0027】作爲得到前述具有陽離子性基的水性胺基甲酸酯樹脂之方法，例如可舉出使用具有胺基的化合物之1種或2種以上作爲原料之方法。

【0028】作爲前述具有胺基的化合物，例如可使用三伸乙四胺、二伸乙三胺等之具有一級及二級胺基的化合物；N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺等之N-烷基二烷醇胺、N-甲基二胺基乙基胺、N-乙基二胺基乙基胺等之N-烷基二胺基烷基胺等之具有三級胺基的化合物等。此等之化合物係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0029】作爲得到前述具有非離子性基的水性胺基甲酸酯樹脂之方法，例如可舉出使用具有氧乙烯構造的化合物之1種或2種以上作爲原料之方法。

【0030】作爲前述具有氧乙烯構造的化合物，例如可使用聚氧乙烯二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、聚氧乙烯聚氧四亞甲基二醇等之具有氧乙烯構造的聚醚多元醇。此等之化合物係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0031】作爲於得到前述強制地分散於水性介質(B)中的水性胺基甲酸酯樹脂之際所可用的乳化劑，例如可使用聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八基苯基醚、聚氧乙烯山梨糖醇四油酸酯、聚氧乙

烯・聚氧丙烯共聚物等之非離子性乳化劑；油酸鈉等之脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、萘磺酸鹽、聚氧乙烯烷基硫酸鹽、烷磺酸酯鈉鹽、烷基二苯基醚磺酸鈉鹽等之陰離子性乳化劑；烷基胺鹽、烷基三甲基銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽等之陽離子性乳化劑等。此等之乳化劑係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0032】作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)，具體而言，可使用聚異氰酸酯(a1)、多元醇(a2)、用於製造前述具有親水性基的水性胺基甲酸酯樹脂之原料及視需要的鏈伸長劑(a3)作爲原料而得者。此等之反應係可使用眾所周知的胺基甲酸酯化反應。

【0033】作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)，從在本發明所用的前述凝固劑中之溶解性低，容易維持良好的凝固狀態，容易多孔化之觀點及更進一步提高觸感之觀點來看，較佳爲使用具有芳香環的水性胺基甲酸酯樹脂。

【0034】前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)的芳香環之含量較佳爲0.8~8mol/kg之範圍，更佳爲1~6mol/kg之範圍。

【0035】前述芳香環係從作爲原料的聚異氰酸酯(a1)及多元醇(a2)之任一者來供給，但從原料取得的容易性及製造安定性之觀點來看，較佳爲從聚異氰酸酯(a1)來供給，即較佳爲使用芳香族聚異氰酸酯。

【0036】作爲前述芳香族聚異氰酸酯，例如可使用伸苯基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、多亞甲

基多苯基聚異氰酸酯、碳二亞胺化二苯基甲烷聚異氰酸酯等。此等之聚異氰酸酯係可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等之中，從原料取得的容易性及觸感之觀點來看，較佳爲使用二苯基甲烷二異氰酸酯。

【0037】作爲可用於前述聚異氰酸酯(a1)的其它聚異氰酸酯，例如可使用六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、降萡烯二異氰酸酯等之脂肪族或脂環式聚異氰酸酯等。此等之聚異氰酸酯係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0038】作爲前述多元醇(a2)，例如可使用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇等。此等之多元醇係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0039】作爲前述多元醇(a2)之數量平均分子量，從所得之皮膜的機械強度之觀點來看，較佳爲 500~8,000 之範圍，更佳爲 800~4,000 之範圍。還有，前述多元醇(a2)之數量平均分子量表示藉由凝膠滲透層析(GPC)法所測定之值。

【0040】作爲前述鏈伸長劑(a3)，例如可使用乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亞甲基二胺、哌啡、2,5-二甲基哌啡、異佛爾酮二胺、1,2-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、1,4-環己烷二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二胺、1,4-環己烷二胺、聯胺等之具

有胺基的鏈伸長劑；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亞甲基二醇、蔗糖、甲二醇、甘油、山梨糖醇、雙酚A、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯基醚、三羥甲基丙烷等之具有羥基的鏈伸長劑等。此等之鏈伸長劑係可單獨使用，也可併用2種以上。於此等之中，從能更進一步提高抓油性及耐藥品性之觀點來看，較佳爲使用具有羥基的鏈伸長劑。

【0041】作爲使用前述鏈伸長劑(a3)時的使用量，從能更進一步提高皮膜的耐久性之觀點來看，較佳爲前述聚異氰酸酯(a1)、前述多元醇(a2)及前述鏈伸長劑(a3)之合計質量中的0.5~20質量%之範圍，更佳爲1~10質量%之範圍。

【0042】作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)，從不損害觸感，可進一步控制隨著時間的變色之觀點來看，脲鍵之含量較佳爲1.2mol/kg以下。

【0043】前述脲鍵係在前述具有胺基的鏈伸長劑或異氰酸酯與水反應所生成的胺與前述聚異氰酸酯反應時所生成者，因此藉由調整具有胺基的鏈伸長劑之使用量，更在進行乳化操作之前，使異氰酸酯全部胺基甲酸酯化，可調整水性胺基甲酸酯樹脂(A)的脲鍵之含量。還有，前述脲鍵之含量表示以下述通式(1)所計算之值。

【0044】

$$\text{脲鍵之含量(mol/kg)} = \frac{(\text{胺基的莫耳數})+(\text{異氰酸酯基的莫耳數}-\text{羥基的莫耳數}-\text{胺基的莫耳數})/2}{\text{多元醇(a2)的質量}+\text{聚異氰酸酯(a1)的質量}+\text{鏈伸長劑(a3)的質量}} \quad (1)$$

【0045】作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)之製造方法，例如可舉出藉由使前述聚異氰酸酯(a1)與前述多元醇(a2)反應，製造具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物，接著視需要藉由使前述胺基甲酸酯預聚物與前述鏈伸長劑(a3)反應而製造之方法；成批加入前述聚異氰酸酯(a1)、前述多元醇(a2)及視需要的前述鏈伸長劑(a3)，使其反應之方法等。此等之反應例如可舉出在 50~100℃進行 3~10 小時。

【0046】作爲前述多元醇(a2)所具有的羥基以及前述鏈伸長劑(a3)所具有羥基及胺基之合計與前述芳香族聚異氰酸酯(a1)所具有的異氰酸酯基之莫耳比[(異氰酸酯基)/(羥基及胺基)]，較佳爲 0.8~1.2 之範圍，更佳爲 0.9~1.1 之範圍。

【0047】於製造前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)時，較佳爲使前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)中殘存的異氰酸酯基失去活性。使前述異氰酸酯基失去活性時，較佳爲使用甲醇等之具有 1 個羥基的醇。作爲前述醇之使用量，相對於 100 質量份的水性胺基甲酸酯樹脂(A)，較佳爲 0.001~10 質量份之範圍。

【0048】又，於製造前述胺基甲酸酯樹脂(A)時，亦可使用有機溶劑。作爲前述有機溶劑，例如可使用丙酮、甲基乙基酮等之酮化合物；四氫呋喃、二噁烷等之醚化合物；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之乙酸酯化合物；乙腈等之腈化合物；二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啶酮等之醯胺化合物等。此等之有機溶劑係可單獨使用，也可併用 2

種以上。還有，前述有機溶劑係在得到水性胺基甲酸酯樹脂組成物時，較佳爲藉由蒸餾法等去除。

【0049】作爲前述水性介質(B)，例如可舉出水、與水能混合的有機溶劑、此等之混合物等。作爲前述與水能混合的有機溶劑，例如可使用甲醇、乙醇、正及異丙醇等之醇溶劑；丙酮、甲基乙基酮等之酮溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等整聚烷二醇溶劑；聚烷二醇之烷基醚溶劑；N-甲基-2-吡咯啶酮等之內醯胺溶劑等。此等之水性介質係可單獨使用，也可併用2種以上。於此等之中，從安全性及環境負荷的減輕化之觀點來看，較佳爲僅使用水、或水及能與水混合的有機溶劑之混合物，更佳爲僅使用水。

【0050】作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)與前述水性介質(B)之質量比[(A)/(B)]，從作業性之觀點來看，較佳爲10/80~70/30之範圍，更佳爲20/80~60/40之範圍。

【0051】本發明所用之水性胺基甲酸酯樹脂組成物係除了前述胺基甲酸酯樹脂(A)及前述水性介質(B)，視需要還可含有其它的添加劑。

【0052】作爲前述其它的添加劑，例如可使用乳化劑、中和劑、增黏劑、交聯劑、胺基甲酸酯化觸媒、矽烷偶合劑、填充劑、搖變性賦予劑、黏著賦予劑、蠟、熱安定劑、耐光安定劑、螢光增白劑、發泡劑、顏料、染料、導電性賦予劑、抗靜電劑、透濕性提高劑、撥水劑、撥油劑、中空發泡體、難燃劑、吸水劑、吸濕劑、消臭劑、整泡劑、防黏連劑、防水解劑等。此等之添加劑係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0053】前述乳化劑係可使用與得到前述強制地分散於水性介質(B)中的水性胺基甲酸酯樹脂時所用之乳化劑同樣者。此等之乳化劑係可單獨使用，也可併用 2 種以上。於此等之中，從可提高水性胺基甲酸酯樹脂(A)的水分散安定性之觀點及更進一步提高觸感之觀點來看，較佳爲使用非離子性乳化劑。

【0054】作爲使用前述乳化劑時的使用量，從水分散安定性及觸感之觀點來看，相對於 100 質量份的前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)，較佳爲 0.1~30 質量份之範圍，更佳爲 1~10 質量份之範圍。

【0055】前述中和劑係在使用陰離子性的水性胺基甲酸酯樹脂作爲前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)時，中和其羧基者，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀等之不揮發性鹼；三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇等之三級胺化合物等。此等之中和劑係可單獨使用，也可併用 2 種以上。

【0056】作爲前述中和劑之使用量，相對於前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)中所含有的羧基之莫耳數，較佳爲 0.8~1.2 倍之範圍。

【0057】以上，作爲本發明所使用的水性胺基甲酸酯樹脂組成物，從藉由前述凝固劑更容易凝固之觀點、更進一步提高觸感之觀點及提高水分散安定性之觀點來看，較佳爲使用含有使芳香族聚異氰酸酯、多元醇及鏈伸長劑反應而得之具有陰離子性基的水性胺基甲酸酯樹脂(A)、水性介質(B)及非離子性乳化劑之水性胺基甲酸酯樹脂組成物。

【0058】使用本發明之多孔體作爲合成皮革時，藉由使用基布作爲前述基材，可得到具有基布及多孔體的中間層之合成皮革。又，於前述中間層之上，視需要亦可設置表皮層。作爲在前述中間層上製作表皮層之方法，例如可舉出在前述中間層上，塗布能形成表皮層的材料，使其乾燥之方法；將在離型紙上所製作的表皮層與前述中間層貼合之方法等。

【0059】作爲形成前述表皮層的材料，例如可使用眾所周知的水性胺基甲酸酯樹脂、溶劑系胺基甲酸酯樹脂、無溶劑胺基甲酸酯樹脂、水性丙烯酸樹脂、聚矽氧樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂等。此等之樹脂係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0060】於製造前述合成皮革後，視需要例如可在30~100℃熟成1~10日。

[實施例]

【0061】以下，使用實施例，更詳細地說明本發明。

【0062】

[合成例1]水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-1)之調製

於3,281質量份的甲基乙基酮及0.1質量份的辛酸亞錫之存在下，使1,000質量份的聚碳酸酯多元醇(「Nippollan 980R」日本聚胺基甲酸酯股份有限公司製，數量平均分子量；2,000)、17質量份的2,2-二羥甲基丙酸、47質量份的乙二醇與344質量份的二苯基甲烷二異氰酸酯在70℃反應直到溶液黏度達到20,000mPa・s爲止後，添加3質量份的甲醇而使反應停止，得到水性胺

基甲酸酯樹脂(A-1)的甲基乙基酮溶液。於此胺基甲酸酯樹脂溶液中，混合 70 質量份的聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚(親水親油平衡(以下簡稱「HLB」)：14)與 13 質量份的三乙胺後，添加 800 質量份的離子交換水而使其轉相乳化，得到在水中分散有前述水性胺基甲酸酯樹脂(A-1)之乳化液。

接著，藉由從前述乳化液中餾去甲基乙基酮，得到不揮發分 40 質量%的水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-1)。

【0063】

[合成例 2]水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-2)之調製

於 3,281 質量份的甲基乙基酮及 0.1 質量份的辛酸亞錫之存在下，使 1,000 質量份的聚醚多元醇(「PTMG2000」三菱化型股份有限公司製，數量平均分子量；2,000)、17 質量份的 2,2-二羥甲基丙酸、47 質量份的乙二醇與 344 質量份的二苯基甲烷二異氰酸酯在 70℃反應直到溶液黏度達到 20,000mPa・s 爲止後，添加 3 質量份的甲醇而使反應停止，得到水性胺基甲酸酯樹脂(A-2)的甲基乙基酮溶液。於此胺基甲酸酯樹脂溶液中，混合 70 質量份的聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚(HLB：14)與 13 質量份的三乙胺後，添加 800 質量份的離子交換水而使其轉相乳化，得到在水中分散有前述水性胺基甲酸酯樹脂(A-2)之乳化液。

接著，藉由從前述乳化液中餾去甲基乙基酮，得到不揮發分 40 質量%的水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-2)。

【0064】

[合成例 3]水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-3)之調製

於3,281質量份的甲基乙基酮及0.1質量份的辛酸亞錫之存在下，使 1,000 質量份的聚酯多元醇(「Placcel 220」DAICEL 股份有限公司製，數量平均分子量；2,000)、17 質量份的 2,2-二羥甲基丙酸、47 質量份的乙二醇與344 質量份的二苯基甲烷二異氰酸酯在 70℃ 反應直到溶液黏度達到 20,000mPa・s 爲止後，添加 3 質量份的甲醇而使反應停止，得到水性胺基甲酸酯樹脂(A-3)的甲基乙基酮溶液。於此胺基甲酸酯樹脂溶液中，混合 70 質量份的聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚(HLB：14)與 13 質量份的三乙胺後，添加 800 質量份的離子交換水而使其轉相乳化，得到在水中分散有前述水性胺基甲酸酯樹脂(A-3)之乳化液。

接著，藉由從前述乳化液中餾去甲基乙基酮，得到不揮發分 40 質量%的水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-3)。

【0065】

[實施例 1]

將 100 質量份的合成例 1 所得之水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-1)、5 質量份的增黏劑(Borcher 公司製「Borch Gel L75N」)、4 質量份的碳二亞胺交聯劑(日清紡化學股份有限公司製「Carbodilite SV-02」)、100 質量份的離子交換水，在機械混合機中，以 2,000rpm 攪拌 2 分鐘，接著用真空脫泡機使其脫泡，調製摻合液。

接著，以刀塗(間隙 100μm)，在不織布基材表面上塗布前述摻合液。繼續，於經加熱至 60℃ 的氯化鈉 20

質量%水溶液中浸漬塗覆基材 3 分鐘，而使塗覆皮膜凝固。然後，藉由浸漬於水中 60 分鐘，洗淨殘餘的凝固劑，在 120℃乾燥 30 分鐘，而得到多孔體。

【0066】

[實施例 2~3]

除了如表中所示地變更所使用的水性胺基甲酸酯樹脂組成物之種類以外，與實施例 1 同樣地進行操作，得到多孔體。

【0067】

[比較例 1]

將 100 質量份的合成例 1 所得之水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-1)、5 質量份的增黏劑(Borcher 公司製「Borch Gel L75N」)、4 質量份的碳二亞胺交聯劑(日清紡化學股份有限公司製「Carbodilite SV-02」)、100 質量份的離子交換水，在機械混合機中，以 2,000rpm 攪拌 2 分鐘，接著用真空脫泡機使其脫泡，調製摻合液。

接著，以刀塗(間隙 100μm)，在不織布基材表面上塗布前述摻合液。隨後，藉由前述齒輪式熱風乾燥機，將其在 100℃乾燥 10 分鐘，得到感熱凝固所致的物品。

【0068】

[比較例 2]

除了於實施例 1 中，代替經加熱至 60℃的氯化鈉 20 質量%水溶液之凝固浴，使用 10℃的氯化鈉 20 質量%水溶液之凝固浴以外，與實施例 1 同樣地進行，但水性胺基甲酸酯樹脂組成物(X-1)不凝固。

【0069】

[數量平均分子量之測定方法]

合成例所用的多元醇等之數量平均分子量表示藉由凝膠滲透層析(GPC)法，於下述之條件下所測定之值。

【0070】測定裝置：高速 GPC 裝置(東曹股份有限公司製「HLC-8220GPC」)

管柱：串聯連接東曹股份有限公司製的下述管柱而使用。

「TSKgel G5000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgel G4000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgel G3000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

「TSKgel G2000」(7.8mmI.D.×30cm)×1 支

檢測器：RI(示差折射計)

管柱溫度：40℃

洗提液：四氫呋喃(THF)

流速：1.0mL/分鐘

注入量：100μL(試料濃度 0.4 質量%的四氫呋喃溶液)

標準試料：使用下述的標準聚苯乙烯，作成校正曲線。

【0071】

(標準聚苯乙烯)

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-500」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-1000」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-2500」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-5000」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-1」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-2」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-4」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-10」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-20」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-40」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-80」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-128」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-288」

東曹股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-550」

【0072】

[加工時的臭氣之評價方法]

於加工中的凝固浴層之 1m 上方，聞臭味，如以下地評價。

「T」；感覺臭氣。

「F」；未感覺臭氣。

【0073】

[水性胺基甲酸酯樹脂對於纖維基材的附著狀態之評價方法]

使用日立高科技股份有限公司製掃描型電子顯微鏡「SU3500」(倍率 200 倍)，觀察實施例及比較例所得之物品，如以下地評價。

「T」；在基布表面上所形成的水性胺基甲酸酯樹脂層，可確認到多孔構造。

「F」；在基布表面上所形成的水性胺基甲酸酯樹脂層，無法確認到多孔構造。

【0074】

[觸感之評價方法]

藉由以手接觸時的觸感，如以下地評價實施例及比較例所得之物品。

「A」；硬挺感、充實感皆優異。

「B」；可感覺到硬挺感、充實感。

「C」；硬挺感、充實感稍差。

「D」；完全未感覺到硬挺感、充實感。

【0075】表 1

表 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
水性胺基甲酸酯樹脂組成物	(X-1)	(X-2)	(X-3)	(X-1)	(X-1)
水性胺基甲酸酯樹脂(A)					
芳香環之含量(mol/kg)	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
聚異氰酸酯之種類	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
凝固方法	20 質量% 氯化鈉水溶液	20 質量% 氯化鈉水溶液	20 質量% 氯化鈉水溶液	感熱凝固	20 質量% 氯化鈉水溶液
凝固浴之溫度	60℃	60℃	60℃	感熱凝固	10℃
臭氣之評價	T	T	T	T	T
水性胺基甲酸酯樹脂對於纖維基材的附著狀態之評價	T	T	T	F	-
觸感之評價	A	A	A	D	

【0076】說明表 1 中的縮寫符號。

「MDI」；二苯基甲烷二異氰酸酯

【0077】可知本發明之實施例 1~3 所得的合成皮革用中間層係觸感優異。又，由於不使用有機溶劑，亦沒有發生臭氣之問題。

【0078】另一方面，比較例1係進行感熱凝固所致的凝固之態樣，觸感不良。

【0079】比較例2係不加熱凝固浴而以10℃之狀態使用之態樣，不凝固。

【符號說明】

無。

201843224

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

多孔體之製造方法

【中文】

本發明提供一種簡便地得到多孔體之方法，其係使用特定的凝固劑，將水性胺基甲酸酯樹脂組成物予以凝固。具體而言，提供一種多孔體之製造方法，其特徵爲，將水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材，浸漬於經加熱至 40℃以上的金屬鹽水溶液中。用於凝固劑的金屬鹽較佳爲氯化鈉。又，前述水性胺基甲酸酯樹脂組成物較佳爲含有具有芳香環的水性胺基甲酸酯樹脂(A)。前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)的芳香環之含量較佳爲 0.8~8mol/kg 之範圍。前述水性胺基甲酸酯樹脂(A)較佳爲以芳香族聚異氰酸酯，尤其是二苯基甲烷二異氰酸酯作爲原料。依照本發明之製造方法，可在不使用有機溶劑下，簡便地得到觸感優異之多孔體。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1.一種多孔體之製造方法，其特徵爲，將水性胺基甲酸酯樹脂組成物塗布於基材，浸漬經加熱至 40℃以上的金屬鹽水溶液中。

2.如請求項 1 之多孔體之製造方法，其中該金屬鹽爲氯化鈉。

3.如請求項 1 或 2 之多孔體之製造方法，其中該水性胺基甲酸酯樹脂組成物含有具有芳香環的水性胺基甲酸酯樹脂(A)。

4.如請求項 3 之多孔體之製造方法，其中該水性胺基甲酸酯樹脂(A)的芳香環之含量爲 0.8~8mol/kg 之範圍。

5.如請求項 3 或 4 之多孔體之製造方法，其中該水性胺基甲酸酯樹脂(A)係以芳香族聚異氰酸酯作爲原料。

6.如請求項 5 之多孔體之製造方法，其中該芳香族聚異氰酸酯爲二苯基甲烷二異氰酸酯。