



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202337943 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：111146068

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(51) Int. Cl. :

*C08G18/48 (2006.01)**C08G18/44 (2006.01)**C08G18/42 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**C08L1/00 (2006.01)**C08L75/04 (2006.01)**D06N3/14 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/12/02 日本

2021-196033

(71) 申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：鉄井智博 TETSUI, TOMOHIRO (JP) ; 上口美和 UEGUCHI, MIWA (JP) ; 前田亮
MAEDA, RYO (JP) ; 野中諒 NONAKA, RYO (JP)

(74) 代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂 (A)、水 (B) 及粉體 (C)，且所述胺基甲酸酯樹脂組成物的特徵在於，所述胺基甲酸酯樹脂 (A) 的流動起始溫度為 100°C 以上，胺基甲酸酯樹脂 (A) 與水 (B) 的質量比 [(A) / (B)] 為 50/50 ~ 80/20 的範圍，所述粉體 (C) 的體積密度為 400 g/L 以下。另外，本發明提供一種合成皮革，其至少具有基布 (i)、接著層 (ii) 及表皮層 (iii)，且所述合成皮革的特徵在於，所述接著層 (ii) 由所述胺基甲酸酯樹脂組成物形成。該胺基甲酸酯樹脂組成物可形成具有優異的剝離強度及手感的皮膜。

【發明摘要】

【中文發明名稱】胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法

【中文】

本發明提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂（A）、水（B）及粉體（C），且所述胺基甲酸酯樹脂組成物的特徵在於，所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度為 100°C 以上，胺基甲酸酯樹脂（A）與水（B）的質量比 $[(A)/(B)]$ 為 50/50~80/20 的範圍，所述粉體（C）的體積密度為 400 g/L 以下。另外，本發明提供一種合成皮革，其至少具有基布（i）、接著層（ii）及表皮層（iii），且所述合成皮革的特徵在於，所述接著層（ii）由所述胺基甲酸酯樹脂組成物形成。該胺基甲酸酯樹脂組成物可形成具有優異的剝離強度及手感的皮膜。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法。

【先前技術】

【0002】關於先前使用聚胺基甲酸酯樹脂而形成的組成物，例如將溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物主要用於人工皮革、合成皮革、塗佈劑、手套塗層及手套皮膜、接著劑等各種用途。於該溶劑系胺基甲酸酯樹脂中主要使用二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)，但擔憂 DMF 會對生物體或環境造成不良影響，法律上的限制逐年變得嚴格，因此謀求基於弱溶劑化、水系化、無溶劑化等的產品的環境應對對策（例如，參照專利文獻 1）。

【0003】其中，將使胺基甲酸酯樹脂分散於水中而得的水系胺基甲酸酯（聚胺基甲酸酯分散體（polyurethane dispersion, PUD））用於所述用途等。於僅 PUD 主劑的 1 液型接著劑的情況下，不需要老化，另一方面，難以控制接著劑滲入量，課題為手感或剝離強度且難以實際使用。

【0004】另一方面，組合 PUD 主劑與異氰酸酯交聯劑而成的 2 液型接著劑由於調配液的能夠使用的時間（適用期）短，因此難以穩定地加工。另外，組合 PUD 主劑與噁唑啉交聯劑而成的 2 液型接

著劑雖然調配液適用期長，但是交聯皮膜的強度弱且加工品的剝離強度變低，因此難以實際使用。進而，組合 PUD 主劑與碳二醯亞胺交聯劑而成的 2 液型接著劑雖然調配液適用期長且交聯皮膜亦強韌，但交聯反應的速度快，因此無法進行接著加工。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1] 日本專利特開 2007-119749 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

本發明所欲解決的課題為提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有水，且所述胺基甲酸酯樹脂組成物可獲得優異的剝離強度及手感。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂 (A)、水 (B) 及粉體 (C)，且所述胺基甲酸酯樹脂組成物的特徵在於，所述胺基甲酸酯樹脂 (A) 的流動起始溫度為 100°C 以上，胺基甲酸酯樹脂 (A) 與水 (B) 的質量比 $[(A)/(B)]$ 為 50/50~80/20 的範圍，所述粉體 (C) 的體積密度為 400 g/L 以下。

【0008】 另外，本發明提供一種合成皮革，其至少具有基布 (i)、接著層 (ii) 及表皮層 (iii)，且所述合成皮革的特徵在於，所述接著層 (ii) 由所述胺基甲酸酯樹脂組成物形成。

【0009】另外，本發明提供一種合成皮革的製造方法，其特徵在於，塗敷所述胺基甲酸酯樹脂組成物，於完全硬化之前，使其與其他層貼合。

[發明的效果]

【0010】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有水且是環境應對型。另外，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的剝離強度及手感優異。進而，所述胺基甲酸酯樹脂組成物不需要交聯劑且具有長的適用期，即剝離性亦優異。

【0011】因此，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物可適宜用於合成皮革的製造，特別是可適宜用作合成皮革的接著層。

【實施方式】

【0012】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有特定的胺基甲酸酯樹脂（A）、水（B）及特定的粉體（C）。

【0013】所述胺基甲酸酯樹脂（A）必須使用流動起始溫度為 100℃ 以上者。藉由所述胺基甲酸酯樹脂（A），於乾燥時，胺基甲酸酯樹脂不會熱熔融而抑制向基布等的滲入，可獲得優異的剝離強度及柔軟的手感。作為所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為 100℃～220℃，更佳為 120℃～200℃。

【0014】作為調整所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度的方法，主要可列舉後述的藉由作為水性胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的鏈伸長劑（a1）、多元醇（a2）及聚異氰酸酯（a3）的種類或使

用量來調整的方法。作為將所述流動起始溫度調整得高的方法，例如可列舉：使用聚碳酸酯多元醇或聚醚多元醇作為多元醇（a2）；增多鏈伸長劑（a1）的使用量；使用如 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或二環己基甲烷二異氰酸酯般結晶性高的聚異氰酸酯作為聚異氰酸酯（a3）等。另外，作為將所述流動起始溫度調整得低的方法，例如可列舉：使用聚酯多元醇作為多元醇（a2）；減少鏈伸長劑（a1）的使用量；使用如甲苯二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯般結晶性低的聚異氰酸酯作為聚異氰酸酯（a3）等。因此，藉由適當選擇該些方法，可調整所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度。再者，所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0015】 所述胺基甲酸酯樹脂（A）具有非離子性基且可分散於水中。另外，藉由所述胺基甲酸酯樹脂（A）具有非離子性基，於將本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物用作接著劑的情況下，容易使接著劑增稠，於乾燥中，稀化傾向亦變小。可抑制乾燥中的接著劑滲入至基布等中，可獲得優異的剝離強度及柔軟的手感。

【0016】 作為獲得所述具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂的方法，例如可列舉將具有氧乙烯結構的化合物用作原料的方法。

【0017】 作為所述具有氧乙烯結構的化合物，例如可使用聚乙二醇、聚氧乙烯聚氧丙二醇、聚氧乙烯聚氧四亞甲基二醇、聚乙二醇二甲醚等具有氧乙烯結構的聚醚多元醇。該些化合物既可單獨使用亦可併用兩種以上。該些中，就可更簡便地控制親水性的方面

而言，較佳為使用聚乙二醇及/或聚乙二醇二甲醚。

【0018】作為所述具有氧乙烯結構的化合物的數量平均分子量，就可獲得更進一步優異的乳化性及水分散穩定性的方面而言，較佳為 200~10,000 的範圍，更佳為 300~3,000 的範圍，更佳為 300~2,000 的範圍，特佳為 300~1,000 的範圍。再者，所述具有氧乙烯結構的化合物的數量平均分子量表示藉由凝膠滲透管柱層析（gel permeation chromatography，GPC）法進行測定而得的值。

【0019】作為所述胺基甲酸酯樹脂（A），具體而言，例如可使用鏈伸長劑（a1）、多元醇（a2）、聚異氰酸酯（a3）及所述具有氧乙烯結構的化合物的反應產物。

【0020】作為所述鏈伸長劑（a1），可使用分子量未滿 500（較佳為 50~450 的範圍）者，具體而言，可使用乙二醇、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、亞甲基二醇、甘油、山梨糖醇、雙酚 A、4,4'-二羥基二苯基、4,4'-二羥基二苯基醚、三羥甲基丙烷等具有羥基的鏈伸長劑；乙二胺、1,2-丙烷二胺、1,6-六亞甲基二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、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、肼等具有胺基的鏈伸長劑等。該些鏈伸長劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，所述鏈伸長劑（a1）的分子量表示根據化學式而算出的值。

【0021】作為所述鏈伸長劑（a1），就即便於 30°C 以下的比較低的

溫度下亦可容易進行鏈伸長且可抑制反應時的能量消耗的方面；及藉由導入脲基而可獲得更進一步優異的機械強度、造膜性、手感、低溫屈強制、即剝離性及剝離強度的方面；以及更進一步容易進行胺基甲酸酯樹脂（A）的高固體成分化的方面而言，較佳為具有胺基的鏈伸長劑（以下，簡記為「胺系鏈伸長劑」），更佳為使用分子量為 30~250 的範圍的胺系鏈伸長劑。再者，於併用兩種以上作為所述鏈伸長劑的情況下，所述分子量表示其平均值，只要平均值包含於所述較佳的分子量的範圍內即可。

【0022】作為所述鏈伸長劑（a1）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度、造膜性、手感、剝離強度、即剝離性、乳化性、低溫彎曲性及水分散穩定性的方面；更進一步容易進行胺基甲酸酯樹脂（A）的高固體成分化的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合成質量中，進而佳為 0.1 質量%~30 質量%，特佳為 0.5 質量%~10 質量%。

【0023】作為所述多元醇（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。該些多元醇既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，作為所述多元醇（a2），使用賦予所述非離子性基的所述具有氧乙烯結構的化合物以外者。

【0024】作為所述多元醇（a2）的數量平均分子量，就所獲得的皮膚的機械強度的方面而言，較佳為 500~100,000 的範圍，更佳為 800~10,000 的範圍。再者，所述多元醇（a2）的數量平均分子量

表示藉由凝膠滲透管柱層析（GPC）法進行測定而得的值。

【0025】作為所述多元醇（a2）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，進而佳為 40 質量%~90 質量%的範圍，特佳為 50 質量%~80 質量%的範圍。

【0026】作為所述聚異氰酸酯（a3），例如可使用苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、仲二甲苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、碳二醯亞胺化二苯基甲烷聚異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯；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、仲二甲苯基二異氰酸酯、四甲基仲二甲苯基二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、降冰片烯二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯等。該些聚異氰酸酯既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0027】作為所述聚異氰酸酯（a3）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，進而佳為 5 質量%~40 質量%的範圍，特佳為 10 質量%~35 質量%的範圍。

【0028】作為所述具有氧乙烯結構的化合物的使用比例，就可獲得更進一步優異的乳化性、水分散穩定性、手感、即剝離性、低溫彎曲性及造膜性的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而

佳為 0.25 質量%~3 質量%的範圍。

【0029】作為所述胺基甲酸酯樹脂(A)的平均粒子徑,就可獲得更進一步優異的手感、低溫彎曲性及造膜性的方面而言,較佳為 0.01 μm ~1 μm 的範圍,更佳為 0.05 μm ~0.9 μm 的範圍。再者,所述胺基甲酸酯樹脂(A)的平均粒子徑的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0030】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物中的所述胺基甲酸酯樹脂(A)與水(B)的質量比[(A)/(B)]必須為 50/50~80/20 的範圍。若為所述範圍,則於乾燥時,先於由溫度上升引起的接著劑液的低黏度化,而產生伴隨乾燥的接著劑液的高黏度化。因此,可抑制接著劑滲入至基布等中,可獲得優異的剝離強度及手感。作為所述質量比,更佳為 50/50~70/30。

【0031】作為所述水(B),可使用離子交換水、蒸餾水等。該些水既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0032】其次,對本發明中使用的胺基甲酸酯樹脂(A)的製造方法進行說明。

【0033】作為本發明中使用的胺基甲酸酯樹脂(A)的製造方法,具有如下步驟:使所述多元醇(a2)、所述聚異氰酸酯(a3)及所述具有氧乙烯結構的化合物於無溶媒下反應而獲得具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物(i)(以下,簡記為「預聚物步驟」),繼而,使胺基甲酸酯預聚物(i)分散於所述水中(以下,簡記為「乳化步驟」),其後,使所述鏈伸長劑(a1)反應而獲得胺基甲酸酯樹脂

(A) 的步驟 (以下, 簡記為「鏈伸長步驟」)。

【0034】所述預聚物步驟較佳為於無溶媒下進行。於現有技術中, 於進行預聚物步驟時, 通常於甲基乙基酮、丙酮等有機溶媒中進行, 但需要於乳化步驟後將所述有機溶劑蒸餾去除的脫溶劑步驟, 於實際生產現場需要數天的生產天數。另外, 亦難以利用所述脫溶劑步驟將有機溶劑完全蒸餾去除, 多數情況殘留有稍許的有機溶劑, 對於環境應對而言難以完全應對。另一方面, 藉由在無溶媒下製造預聚物, 可獲得完全不包含有機溶劑的胺基甲酸酯樹脂, 且其生產步驟亦能夠實現省力化。

【0035】所述預聚物步驟可藉由使用: 包括攪拌翼的反應釜; 捏合機、連續式捏合機、錐形輥、單軸擠出機、雙軸擠出機、三軸擠出機、萬能混合機、塑磨機 (Plastomill)、旋渦型混練機等混練機; TK 均質混合機、菲爾米克斯 (filmix)、伊巴拉米爾德 (Ebaramilder)、庫萊爾米克斯 (Clearmix)、高速攪拌器 (Ultra-turrax)、卡維特龍 (Cavitron)、生物混合機 (Biomixer) 等旋轉式分散混合機; 超音波式分散裝置; 在線混合機 (inline mixer) 等無可動部而可藉由流體自身的流動來混合的裝置等來進行。

【0036】作為所述預聚物步驟中的、所述多元醇 (a2) 所具有的羥基及所述具有氧乙烯結構的化合物所具有的羥基及胺基的合計與所述聚異氰酸酯 (a3) 所具有的異氰酸酯基的莫耳比 [異氰酸酯基 / (羥基及胺基)], 就可獲得更進一步優異的低溫彎曲性、耐龜裂性、造膜性、手感、剝離強度、剝離強度及機械強度的方面而言,

較佳為 1.1~3 的範圍，更佳為 1.2~2 的範圍。

【0037】所述預聚物步驟的反應例如可列舉於 50°C ~ 120°C 下進行 1 小時~10 小時。

【0038】所述乳化步驟例如可藉由使用：包括攪拌翼的反應釜；捏合機、連續式捏合機、錐形輥、單軸擠出機、雙軸擠出機、三軸擠出機、萬能混合機、塑磨機 (Plastomill)、旋渦型混練機等混練機；均質混合機、靜態混合機、菲爾米克斯 (filmix)、伊巴拉米爾德 (Ebaramilder)、庫萊爾米克斯 (Clearmix)、高速攪拌器 (Ultraturrax)、卡維特龍 (Cavitron)、生物混合機 (Biomixer) 等旋轉式分散混合機；超音波式分散裝置；在線混合機 (inline mixer) 等無可動部而可藉由流體自身的流動來混合的裝置等來進行。

【0039】所述乳化步驟較佳為於水未蒸發的溫度下進行，例如可列舉 10°C ~ 90°C 的範圍。所述乳化步驟可使用與所述預聚物步驟相同的設備來進行。

【0040】所述鏈伸長步驟是藉由所述胺基甲酸酯預聚物 (i) 所具有的異氰酸酯基與所述鏈伸長劑 (a1) 的反應而使胺基甲酸酯預聚物 (i) 高分子量化，從而獲得胺基甲酸酯樹脂 (A) 的步驟。作為所述進行鏈伸長步驟時的溫度，就生產性的方面而言，較佳為於 50°C 以下的溫度下進行。

【0041】作為所述鏈伸長步驟中的、所述胺基甲酸酯預聚物 (i) 所具有的異氰酸酯基與所述鏈伸長劑 (a1) 所具有的羥基及胺基的合計的莫耳比[(羥基及胺基)/異氰酸酯基]，就可獲得更進一步優

異的低溫彎曲性、耐龜裂性、造膜性、剝離強度、即剝離性、手感及機械強度的方面而言，較佳為 0.8~1.1 的範圍，更佳為 0.9~1 的範圍。

【0042】所述鏈伸長步驟可使用與所述預聚物步驟相同的設備來進行。

【0043】所述粉體 (C) 必須使用體積密度為 400 g/L 以下者。藉由使用所述特定的粉體 (C)，接著劑增稠，於乾燥中，稀化傾向亦變小。因此，可抑制乾燥中的接著劑滲入至基布等中，因此可獲得優異的剝離強度及手感。作為所述粉體 (C) 的體積密度，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為 5 g/L~400 g/L，更佳為 10 g/L~360 g/L。再者，所述粉體 (C) 的體積密度表示對如下重量，即向容量、重量已知的容器中填充粉體後的重量進行精確秤量測定而獲得的值。

【0044】作為所述粉體 (C)，例如可使用二氧化矽粉末、矽酮粉末、纖維素粉末、胺基甲酸酯樹脂粉末、丙烯酸樹脂粉末、鋁二氧化矽粉末、鋰膨潤石粉末、膨潤土粉末等。該些中，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為選自由二氧化矽粉末、矽酮粉末及纖維素粉末所組成的群組中的一種以上。

【0045】作為所述粉體 (C) 的使用量，就可更進一步提高所述效果的方面而言，相對於所述胺基甲酸酯樹脂 (A) 100 質量份，較佳為 0.1 質量份~15 質量份，更佳為 0.1 質量份~10 質量份。

【0046】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有所述胺基甲酸酯樹

脂 (A)、水 (B) 及粉體 (C) 作為必需成分，視需要亦可含有其他添加劑。

【0047】作為所述其他添加劑，例如可使用界面活性劑、乳化劑、中和劑、增稠劑、胺基甲酸酯化觸媒、填充劑、顏料、染料、阻燃劑、調平劑、抗結塊劑等。該些添加劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，於製造所述胺基甲酸酯樹脂 (A) 時，較佳為實質上不含有機溶劑，但可添加有機溶劑作為添加劑。

【0048】以上，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有水且是環境應對型。另外，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的剝離強度及手感優異。進而，所述胺基甲酸酯樹脂組成物不需要交聯劑且具有長的適用期，即剝離性亦優異。因此，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物可適宜用於合成皮革的製造，特別是可適宜用作合成皮革的接著層。

【0049】其次，對將本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物設為接著層的材料合成皮革進行說明。

【0050】所述合成皮革至少具有基布 (i)、接著層 (ii) 及表皮層 (iii)，具體而言，例如可列舉以下的結構。

- (1) 基布 (i)、接著層 (ii)、表皮層 (iii)
- (2) 基布 (i)、接著層 (ii)、中間層、表皮層 (iii)
- (3) 基布 (i)、濕式多孔層、接著層 (ii)、表皮層 (iii)
- (4) 基布 (i)、濕式多孔層、接著層 (ii)、中間層、表皮層 (iii)

【0051】作為所述基布 (i)，例如可使用由聚酯纖維、聚乙烯纖維、

尼龍纖維、丙烯酸纖維、聚胺基甲酸酯纖維、乙酸酯纖維、螺螄纖維、聚乳酸纖維、棉、麻、絹、羊毛、玻璃纖維 (glass fibre)、碳纖維、該些的混紡纖維等所形成的不織布、織布、編織物等。

【0052】作為所述濕式多孔層，可使用如下層，即使用溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物並藉由公知的濕式製膜法而形成的層。

【0053】作為形成所述中間層及表皮層 (iii) 的材料，例如可使用公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、矽酮樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂等。該些樹脂既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0054】作為所述接著層 (ii) 的厚度，例如可列舉 $30\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 的範圍。

【0055】作為所述接著層 (ii) 的流動起始溫度、即本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物的硬化物的流動起始溫度，就可獲得更進一步優異的耐熱性的方面而言，較佳為 155°C 以上，更佳為 $160^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 的範圍。再者，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的硬化物的流動起始溫度的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0056】其次，對具有所述 (1) 的結構的合成皮革的製造方法進行說明。

【0057】作為所述合成皮革的製造方法，例如可列舉如下方法：於經脫模處理的基材上塗敷表皮層形成用樹脂，並進行乾燥步驟，藉此獲得表皮層 (iii)，繼而，於該表皮層 (iii) 上塗敷本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物，於所述胺基甲酸酯樹脂組成物完全硬化之

前，使其與所述基布（i）貼合。該些方法被稱為濕式層壓法或半濕式層壓法。藉由使用所述方法，可獲得更進一步優異的剝離強度。

【0058】作為塗敷所述胺基甲酸酯樹脂的方法，例如可列舉使用敷料器、輥塗機、噴塗機、T字模塗佈機、刮刀式塗佈機、缺角輪塗佈機等的方法。

【0059】於製造所述合成皮革後，視需要，例如亦可於 30°C ~ 100°C 下老化 1 天 ~ 10 天。

[實施例]

【0060】以下，使用實施例來更詳細地說明本發明。

【0061】[實施例 1]

於辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG2000」、數量平均分子量：2,000、以下簡記為「PTMG」）1,000 質量份、聚乙二醇（日油股份有限公司製造的「PEG600」、數量平均分子量：600、以下簡記為「PEG」）38 質量份及二環己基甲烷二異氰酸酯（以下，簡記為「HMDI」）262 質量份於 100°C 下反應，直至 NCO% 達到 2.8 質量% 為止，獲得胺基甲酸酯預聚物 A1。

於加熱至 70°C 的所述胺基甲酸酯預聚物 A1 1,000 質量份中混合十二烷基苯磺酸鈉 20 質量% 水溶液（第一工業製藥股份有限公司製造的「尼歐根（NEOGEN）S-20F」）200 質量份、水 650 質量份而獲得乳化液。

其後，立即添加胺基含量相當於 NCO 基的 95%的哌嗪（以下，簡記為「PP」）的水稀釋液進行鏈伸長，最終獲得胺基甲酸酯樹脂的不揮發成分的含有率為 50 質量%的胺基甲酸酯樹脂水分散體。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、粉體（贏創（Evonik）公司製造的「艾斯瑪特（Acematt）OK-412」、體積密度：130 g/L 的二氧化矽粉末、以下簡記為「OK-412」）5 質量份、消泡劑（贏創（Evonik）公司製造的「TEGO FOAMEX800」）0.1 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（1）。

【0062】[實施例 2]

於實施例 1 中，將 PTMG 的種類變更為聚碳酸酯多元醇（宇部興產股份有限公司製造的「ETERNACOLL UH-100」、數量平均分子量：1,000），並以胺基甲酸酯樹脂與水的質量比成為 60/40 的方式進行變更，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（2）。

【0063】[實施例 3]

於實施例 1 中，將 PTMG 的種類變更為聚酯多元醇（大賽璐（Daicel）股份有限公司製造的「普拉賽爾（Placel）210」、數量平均分子量：1,000），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（3）。

【0064】 [實施例 4]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為纖維素粉末（日本製紙化工公司製造的「KC-福勞克（Flock）W-200Y」、體積密度：350 g/L、以下簡記為「W-200Y」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（4）。

【0065】 [比較例 1]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為矽酮樹脂粉末（信越化學公司製造的「KMP-590」、體積密度：580 g/L、以下簡記為「KMP-590」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R1）。

【0066】 [比較例 2]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為胺基甲酸酯樹脂粉末（根上工業公司製造的「阿特帕爾（Art-pearl）JMB-800」、體積密度：413 g/L、以下簡記為「JMB-800」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得包含胺基甲酸酯樹脂水分散體（1）的水性樹脂組成物（R2）。

【0067】 [比較例 3]

於實施例 1 中，除不使用 OK-412 以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R3）。

【0068】 [比較例 4]

於辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG1000」、數量平均分子量：1,000）1,000

質量份、異佛爾酮二異氰酸酯 444 質量份於 70°C 下反應，直至 NCO% 達到 2.9 質量% 為止，然後加入丙酮 619 質量份而獲得胺基甲酸酯樹脂的丙酮溶液。於該胺基甲酸酯樹脂溶液中混合二胺基乙基矽鈉的 50% 水溶液 365 質量份與離子交換水 1639 質量份而進行轉相乳化，藉此獲得胺基甲酸酯樹脂分散於水中而成的乳化液。

繼而，自所述乳化液將丙酮蒸餾去除，藉此獲得不揮發成分為 50 質量% 的胺基甲酸酯樹脂水分散體。再者，胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度為 180°C。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、OK-412 5 質量份、消泡劑（贏創（Evonik）公司製造的「TEGO FOAMEX800」）0.1 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R4）。

【0069】[比較例 5]

於甲基乙基酮 1,225 質量份及辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG1000」、數量平均分子量：1,000）1,000 質量份、2,2'-二羥甲基丙酸 50 質量份、異佛爾酮二異氰酸酯 175 質量份於 70°C 下反應，直至溶液黏度達到 20,000 mPa·s 為止，然後加入甲醇 3 質量份而使反應停止，從而獲得陰離子性胺基甲酸酯樹脂的甲基乙基酮溶液。於該胺基甲酸酯樹脂溶液中混合聚氧乙烯二苯乙炔化苯基醚（親水親油平衡（Hydrophile-Lipophile Balance）：13）61 質量份與三乙基胺 38

質量份，然後加入離子交換水 2,450 質量份而進行轉相乳化，藉此獲得胺基甲酸酯樹脂分散於水中而成的乳化液。

繼而，自所述乳化液將甲基乙基酮蒸餾去除，藉此獲得不揮發成分為 50 質量%的胺基甲酸酯樹脂水分散體。再者，胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度為 40°C 以下。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、OK-412 5 質量份、碳二醯亞胺交聯劑（日清紡化工股份有限公司製造的「碳二亞胺（Carbodilite）V-04」（固體成分 40 質量%）、以下簡記為「V-04」）13 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R5）。

【0070】[比較例 6]

於實施例 1 中，加入水並以胺基甲酸酯樹脂與水的質量比成為 40/60 的方式進行製備，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R6）。

【0071】[數量平均分子量的測定方法]

實施例及比較例中所使用的多元醇等的數量平均分子量表示藉由凝膠滲透管柱層析（GPC）法並於下述條件下進行測定而獲得的值。

【0072】測定裝置：高速 GPC 裝置（東曹（Tosoh）股份有限公司製造的「HLC-8220GPC」）

管柱：將東曹股份有限公司製造的下述管柱串聯連接來使用。

「TSKgel G5000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

「TSKgel G4000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

「TSKgel G3000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

「TSKgel G2000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

檢測器：RI (示差折射計)

管柱溫度：40℃

洗脫液：四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)

流速：1.0 mL/分鐘

注入量：100 μL (試樣濃度為 0.4 質量%的四氫呋喃溶液)

標準試樣：使用下述標準聚苯乙烯來製作校準曲線。

【0073】 (標準聚苯乙烯)

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-500」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-1000」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-2500」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-5000」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-1」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-2」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-4」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-10」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-20」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-40」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-80」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-128」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-288」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-550」

【0074】 [胺基甲酸酯樹脂 (A) 的流動起始溫度的測定方法]

將實施例及比較例中所獲得的胺基甲酸酯樹脂水分散體塗佈於脫模紙 (塗佈厚度 150 μm)，利用熱風乾燥機於 70°C 下乾燥 4 分鐘，繼而，於 120°C 下乾燥 2 分鐘，藉此獲得乾燥物。針對該乾燥物，使用島津製作所股份有限公司製造的流動測試儀 (flow tester) 「CFT-500A」 (使用口徑為 1 mm、長度為 1 mm 的模具；負載 98 N、升溫速度 3°C/分鐘) 來測定流動起始溫度。

【0075】 [表皮層調配液的製作方法]

利用機械混合機將醚系 PUD「海德萊 (HYDRAN) WLS-120AR」 (迪愛生 (DIC) 股份有限公司製造) 100 g 與增稠劑「博爾赤凝膠 (Borch Gel) ALA」 (博爾徹 (Borchers) 公司製造) 2.0 g、調平劑「TEGO Flow425」 (贏創 (Evonik) 公司製造)、消泡劑「TEGO Twin4000」 (贏創 (Evonik) 公司製造)、黑色顏料「迪萊克 (DILAC) HS-9550」 (迪愛生 (DIC) 股份有限公司製造) 以 2000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，使用真空脫泡機進行脫泡，從而製成表皮層調配液。

【0076】 [合成皮革的製作方法]

利用刮刀式塗佈機將所述表皮層調配液塗敷於脫模紙 EK-100D (林泰克 (Lintech) 公司製造) 上後 (塗敷厚度 100 μm)，利用熱風乾燥機來形成表皮層膜 (乾燥條件：於 70°C 下乾燥 2 分鐘，

其後，於 120°C 下乾燥 2 分鐘)。進而，利用刮刀式塗佈機將實施例及比較例中所獲得的胺基甲酸酯樹脂組成物塗敷於表皮層膜上後(以於進行了乾燥時塗膜厚度成為 50 μm 的方式調整塗敷厚度)，將布基材載置於所述胺基甲酸酯樹脂組成物層(接著層)，利用層壓機於溫度 25°C、壓力 5 MPa、傳送速度 0.5 m/分鐘的條件下進行貼合。進而，利用熱風乾燥機使接著層乾燥(乾燥條件：於 120°C 下乾燥 2 分鐘)，立即自脫模紙剝離而獲得加工品合皮。

【0077】[剝離強度的測定方法]

將 2.5 cm 寬的熱熔膠膠帶(「BW-2」太陽(SUN)化成股份有限公司製造)置於所述合成皮革的表皮層膜表面，於 150°C 下加熱壓接 30 秒而將熱熔膠膠帶接著。沿著熱熔膠膠帶的寬切斷試樣。將該試樣的一部分剝離，利用夾具夾持基材與熱熔膠膠帶，使用島津奧特古拉夫(Autograph)「AG-1」(島津製作所股份有限公司製造)，於滿刻度 5 kg、頭部速度 20 mm/分鐘的條件下測定剝離強度。求出所獲得的資料的平均值並換算為 1 cm 寬。

【0078】[接著劑層的形成狀態評價方法]

將實施例及比較例中所獲得的合成皮革切成 1 mm 寬，利用光學顯微鏡來觀察加工品剖面，以如下方式進行評價。

「T」：接著劑層形成於表皮層與基材之間

「F」：於表皮層與基材之間不存在接著劑層

【0079】[手感的評價方法]

根據觸感來對實施例及比較例中所獲得的合成皮革進行評價。

◎：富有柔軟性、○：稍有柔軟性、△：柔軟性差、×：硬

【0080】[表 1]

表 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
胺基甲酸酯樹脂組成物	(1)	(2)	(3)	(4)
胺基甲酸酯樹脂的親水性基	非離子	非離子	非離子	非離子
胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度(°C)	180	180	150	180
(A)/(B)質量比	50/50	60/40	50/50	50/50
粉體(C)種類	OK-412	OK-412	OK-412	W-200Y
粉體(C)的體積密度(g/L)	130	130	130	215
剝離強度(kgf/mc)	1.3	1.4	1.3	1.2
接著層的形成狀態的評價	T	T	T	T
手感的評價	◎	◎	◎	○

【0081】[表 2]

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
胺基甲酸酯樹脂組成物	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
胺基甲酸酯樹脂的親水性基	非離子	非離子	非離子	陰離子	陰離子	非離子
胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度(°C)	180	180	180	180	40 以下	180
(A)/(B)質量比	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60
粉體(C)種類	KMP-590	JMB-800	無	OK-412	OK-412	OK-412
粉體(C)的體積密度(g/L)	580	413		130	130	130
剝離強度(kgf/mc)	0.8	0.7	0.6	0.8	0.1	0.7
接著層的形成狀態的評價	F	F	F	F	F	F
手感的評價	×	×	×	×	×	×

【0082】可知本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物即實施例 1~實施例 4 的剝離強度及手感優異。

【0083】另一方面，比較例 1 及比較例 2 是使用體積密度為本發明所規定的範圍以外的粉體作為粉體(C)的態樣，剝離強度及手感不良。

【0084】比較例 3 是不使用粉體(C)的態樣，剝離強度及手感不良。

【0085】比較例 4 是使用具有陰離子性基的胺基甲酸酯樹脂來代替胺基甲酸酯樹脂 (A) 的態樣，剝離強度及手感不良。

【0086】比較例 5 是使用具有陰離子性基且流動起始溫度為本發明所規定的範圍以外的胺基甲酸酯樹脂來代替胺基甲酸酯樹脂 (A) 的態樣，剝離強度及手感不良。

【0087】比較例 6 是胺基甲酸酯樹脂 (A) 與水 (B) 的質量比為本發明所規定的範圍以外的態樣，剝離強度及手感不良。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種胺基甲酸酯樹脂組成物，含有具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂（A）、水（B）及粉體（C），且所述胺基甲酸酯樹脂組成物的特徵在於，

所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度為 100°C 以上，

胺基甲酸酯樹脂（A）與水（B）的質量比 $[(A)/(B)]$ 為 50/50 ~ 80/20 的範圍，

所述粉體（C）的體積密度為 400 g/L 以下。

【請求項2】如請求項 1 所述的胺基甲酸酯樹脂組成物，其中所述胺基甲酸酯樹脂（A）的非離子性基由具有氧乙烯結構的化合物形成。

【請求項3】如請求項 1 或 2 所述的胺基甲酸酯樹脂組成物，其中所述粉體（C）為選自由二氧化矽粉末、矽酮粉末及纖維素粉末所組成的群組中的一種以上。

【請求項4】一種合成皮革，至少具有基布（i）、接著層（ii）及表皮層（iii），且所述合成皮革的特徵在於，所述接著層（ii）由如請求項 1 至 3 中任一項所述的胺基甲酸酯樹脂組成物形成。

【請求項5】一種合成皮革的製造方法，其特徵在於，塗敷如請求項 1 至 3 中任一項所述的胺基甲酸酯樹脂組成物，於完全硬化之前，使其與其他層貼合。

【發明說明書】

【中文發明名稱】胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種胺基甲酸酯樹脂組成物、合成皮革及合成皮革的製造方法。

【先前技術】

【0002】關於先前使用聚胺基甲酸酯樹脂而形成的組成物，例如將溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物主要用於人工皮革、合成皮革、塗佈劑、手套塗層及手套皮膜、接著劑等各種用途。於該溶劑系胺基甲酸酯樹脂中主要使用二甲基甲醯胺(Dimethylformamide, DMF)，但擔憂 DMF 會對生物體或環境造成不良影響，法律上的限制逐年變得嚴格，因此謀求基於弱溶劑化、水系化、無溶劑化等的產品的環境應對對策（例如，參照專利文獻 1）。

【0003】其中，將使胺基甲酸酯樹脂分散於水中而得的水系胺基甲酸酯（聚胺基甲酸酯分散體（polyurethane dispersion, PUD））用於所述用途等。於僅 PUD 主劑的 1 液型接著劑的情況下，不需要老化，另一方面，難以控制接著劑滲入量，課題為手感或剝離強度且難以實際使用。

【0004】另一方面，組合 PUD 主劑與異氰酸酯交聯劑而成的 2 液型接著劑由於調配液的能夠使用的時間（適用期）短，因此難以穩定地加工。另外，組合 PUD 主劑與噁唑啉交聯劑而成的 2 液型接

著劑雖然調配液適用期長，但是交聯皮膜的強度弱且加工品的剝離強度變低，因此難以實際使用。進而，組合 PUD 主劑與碳二醯亞胺交聯劑而成的 2 液型接著劑雖然調配液適用期長且交聯皮膜亦強韌，但交聯反應的速度快，因此無法進行接著加工。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2007-119749 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

本發明所欲解決的課題為提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有水，且所述胺基甲酸酯樹脂組成物可獲得優異的剝離強度及手感。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明提供一種胺基甲酸酯樹脂組成物，其含有具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂 (A)、水 (B) 及粉體 (C)，且所述胺基甲酸酯樹脂組成物的特徵在於，所述胺基甲酸酯樹脂 (A) 的流動起始溫度為 100°C 以上，胺基甲酸酯樹脂 (A) 與水 (B) 的質量比 $[(A)/(B)]$ 為 50/50~80/20 的範圍，所述粉體 (C) 的體積密度為 400 g/L 以下。

【0008】 另外，本發明提供一種合成皮革，其至少具有基布 (i)、接著層 (ii) 及表皮層 (iii)，且所述合成皮革的特徵在於，所述接著層 (ii) 由所述胺基甲酸酯樹脂組成物形成。

【0009】另外，本發明提供一種合成皮革的製造方法，其特徵在於，塗敷所述胺基甲酸酯樹脂組成物，於完全硬化之前，使其與其他層貼合。

[發明的效果]

【0010】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有水且是環境應對型。另外，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的剝離強度及手感優異。進而，所述胺基甲酸酯樹脂組成物不需要交聯劑且具有長的適用期，即剝離性亦優異。

【0011】因此，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物可適宜用於合成皮革的製造，特別是可適宜用作合成皮革的接著層。

【實施方式】

【0012】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有特定的胺基甲酸酯樹脂（A）、水（B）及特定的粉體（C）。

【0013】所述胺基甲酸酯樹脂（A）必須使用流動起始溫度為 100℃ 以上者。藉由所述胺基甲酸酯樹脂（A），於乾燥時，胺基甲酸酯樹脂不會熱熔融而抑制向基布等的滲入，可獲得優異的剝離強度及柔軟的手感。作為所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為 100℃～220℃，更佳為 120℃～200℃。

【0014】作為調整所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度的方法，主要可列舉後述的藉由作為水性胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的鏈伸長劑（a1）、多元醇（a2）及聚異氰酸酯（a3）的種類或使

用量來調整的方法。作為將所述流動起始溫度調整得高的方法，例如可列舉：使用聚碳酸酯多元醇或聚醚多元醇作為多元醇（a2）；增多鏈伸長劑（a1）的使用量；使用如 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或二環己基甲烷二異氰酸酯般結晶性高的聚異氰酸酯作為聚異氰酸酯（a3）等。另外，作為將所述流動起始溫度調整得低的方法，例如可列舉：使用聚酯多元醇作為多元醇（a2）；減少鏈伸長劑（a1）的使用量；使用如甲苯二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯般結晶性低的聚異氰酸酯作為聚異氰酸酯（a3）等。因此，藉由適當選擇該些方法，可調整所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度。再者，所述胺基甲酸酯樹脂（A）的流動起始溫度的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0015】所述胺基甲酸酯樹脂（A）具有非離子性基且可分散於水中。另外，藉由所述胺基甲酸酯樹脂（A）具有非離子性基，於將本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物用作接著劑的情況下，容易使接著劑增稠，於乾燥中，稀化傾向亦變小。可抑制乾燥中的接著劑滲入至基布等中，可獲得優異的剝離強度及柔軟的手感。

【0016】作為獲得所述具有非離子性基的胺基甲酸酯樹脂的方法，例如可列舉將具有氧乙烯結構的化合物用作原料的方法。

【0017】作為所述具有氧乙烯結構的化合物，例如可使用聚乙二醇、聚氧乙烯聚氧丙二醇、聚氧乙烯聚氧四亞甲基二醇、聚乙二醇二甲醚等具有氧乙烯結構的聚醚多元醇。該些化合物既可單獨使用亦可併用兩種以上。該些中，就可更簡便地控制親水性的方面

而言，較佳為使用聚乙二醇及/或聚乙二醇二甲醚。

【0018】作為所述具有氧乙烯結構的化合物的數量平均分子量，就可獲得更進一步優異的乳化性及水分散穩定性的方面而言，較佳為 200~10,000 的範圍，更佳為 300~3,000 的範圍，更佳為 300~2,000 的範圍，特佳為 300~1,000 的範圍。再者，所述具有氧乙烯結構的化合物的數量平均分子量表示藉由凝膠滲透層析（gel permeation chromatography，GPC）法進行測定而得的值。

【0019】作為所述胺基甲酸酯樹脂（A），具體而言，例如可使用鏈伸長劑（a1）、多元醇（a2）、聚異氰酸酯（a3）及所述具有氧乙烯結構的化合物的反應產物。

【0020】作為所述鏈伸長劑（a1），可使用分子量未滿 500（較佳為 50~450 的範圍）者，具體而言，可使用乙二醇、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、亞甲基二醇、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、三羥甲基丙烷等具有羥基的鏈伸長劑；乙二胺、1,2-丙烷二胺、1,6-六亞甲基二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、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、胍等具有胺基的鏈伸長劑等。該些鏈伸長劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，所述鏈伸長劑（a1）的分子量表示根據化學式而算出的值。

【0021】作為所述鏈伸長劑（a1），就即便於 30°C 以下的比較低的

溫度下亦可容易進行鏈伸長且可抑制反應時的能量消耗的方面；及藉由導入脲基而可獲得更進一步優異的機械強度、造膜性、手感、低溫彎曲性、即剝離性及剝離強度的方面；以及更進一步容易進行胺基甲酸酯樹脂（A）的高固體成分化的方面而言，較佳為具有胺基的鏈伸長劑（以下，簡記為「胺系鏈伸長劑」），更佳為使用分子量為 30~250 的範圍的胺系鏈伸長劑。再者，於併用兩種以上作為所述鏈伸長劑的情況下，所述分子量表示其平均值，只要平均值包含於所述較佳的分子量的範圍內即可。

【0022】作為所述鏈伸長劑（a1）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度、造膜性、手感、剝離強度、即剝離性、乳化性、低溫彎曲性及水分散穩定性的方面；更進一步容易進行胺基甲酸酯樹脂（A）的高固體成分化的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合成質量中，進而佳為 0.1 質量%~30 質量%，特佳為 0.5 質量%~10 質量%。

【0023】作為所述多元醇（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。該些多元醇既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，作為所述多元醇（a2），使用賦予所述非離子性基的所述具有氧乙烯結構的化合物以外者。

【0024】作為所述多元醇（a2）的數量平均分子量，就所獲得的皮膚的機械強度的方面而言，較佳為 500~100,000 的範圍，更佳為 800~10,000 的範圍。再者，所述多元醇（a2）的數量平均分子量

表示藉由凝膠滲透層析（GPC）法進行測定而得的值。

【0025】作為所述多元醇（a2）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，進而佳為 40 質量%~90 質量%的範圍，特佳為 50 質量%~80 質量%的範圍。

【0026】作為所述聚異氰酸酯（a3），例如可使用苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、仲二甲苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、碳二醯亞胺化二苯基甲烷聚異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯；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、四甲基仲二甲苯基二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、降冰片烯二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯等。該些聚異氰酸酯既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0027】作為所述聚異氰酸酯（a3）的使用比例，就可獲得更進一步優異的機械強度的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，進而佳為 5 質量%~40 質量%的範圍，特佳為 10 質量%~35 質量%的範圍。

【0028】作為所述具有氧乙烯結構的化合物的使用比例，就可獲得更進一步優異的乳化性、水分散穩定性、手感、即剝離性、低溫彎曲性及造膜性的方面而言，於構成胺基甲酸酯樹脂（A）的原料的合計質量中，較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 0.25 質量%~3 質量%的範圍。

【0029】作為所述胺基甲酸酯樹脂（A）的平均粒子徑，就可獲得更進一步優異的手感、低溫彎曲性及造膜性的方面而言，較佳為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 的範圍，更佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.9\ \mu\text{m}$ 的範圍。再者，所述胺基甲酸酯樹脂（A）的平均粒子徑的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0030】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物中的所述胺基甲酸酯樹脂（A）與水（B）的質量比 $[(A)/(B)]$ 必須為 $50/50 \sim 80/20$ 的範圍。若為所述範圍，則於乾燥時，先於由溫度上升引起的接著劑液的低黏度化，而產生伴隨乾燥的接著劑液的高黏度化。因此，可抑制接著劑滲入至基布等中，可獲得優異的剝離強度及手感。作為所述質量比，更佳為 $50/50 \sim 70/30$ 。

【0031】作為所述水（B），可使用離子交換水、蒸餾水等。該些水既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0032】其次，對本發明中使用的胺基甲酸酯樹脂（A）的製造方法進行說明。

【0033】作為本發明中使用的胺基甲酸酯樹脂（A）的製造方法，具有如下步驟：使所述多元醇（a2）、所述聚異氰酸酯（a3）及所述具有氧乙烯結構的化合物於無溶媒下反應而獲得具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物（i）（以下，簡記為「預聚物步驟」），繼而，使胺基甲酸酯預聚物（i）分散於所述水中（以下，簡記為「乳化步驟」），其後，使所述鏈伸長劑（a1）反應而獲得胺基甲酸酯樹脂（A）的步驟（以下，簡記為「鏈伸長步驟」）。

【0034】所述預聚物步驟較佳為於無溶媒下進行。於現有技術中，於進行預聚物步驟時，通常於甲基乙基酮、丙酮等有機溶媒中進行，但需要於乳化步驟後將所述有機溶劑蒸餾去除的脫溶劑步驟，於實際生產現場需要數天的生產天數。另外，亦難以利用所述脫溶劑步驟將有機溶劑完全蒸餾去除，多數情況殘留有稍許的有機溶劑，對於環境應對而言難以完全應對。另一方面，藉由在無溶媒下製造預聚物，可獲得完全不包含有機溶劑的胺基甲酸酯樹脂，且其生產步驟亦能夠實現省力化。

【0035】所述預聚物步驟可藉由使用：包括攪拌翼的反應釜；捏合機、連續式捏合機、錐形輥、單軸擠出機、雙軸擠出機、三軸擠出機、萬能混合機、塑磨機（Plastomill）、旋渦型混練機等混練機；TK 均質混合機、菲爾米克斯（filmix）、伊巴拉米爾德（Ebaramilder）、庫萊爾米克斯（Clearmix）、高速攪拌器（Ultra-turrax）、卡維特龍（Cavitron）、生物混合機（Biomixer）等旋轉式分散混合機；超音波式分散裝置；在線混合機（inline mixer）等無可動部而可藉由流體自身的流動來混合的裝置等來進行。

【0036】作為所述預聚物步驟中的、所述多元醇（a2）所具有的羥基及所述具有氧乙烯結構的化合物所具有的羥基及胺基的合計與所述聚異氰酸酯（a3）所具有的異氰酸酯基的莫耳比[異氰酸酯基 /（羥基及胺基）]，就可獲得更進一步優異的低溫彎曲性、耐龜裂性、造膜性、手感、剝離強度及機械強度的方面而言，較佳為 1.1～3 的範圍，更佳為 1.2～2 的範圍。

【0037】所述預聚物步驟的反應例如可列舉於 50°C ~ 120°C 下進行 1 小時 ~ 10 小時。

【0038】所述乳化步驟例如可藉由使用：包括攪拌翼的反應釜；捏合機、連續式捏合機、錐形輥、單軸擠出機、雙軸擠出機、三軸擠出機、萬能混合機、塑磨機 (Plastomill)、旋渦型混練機等混練機；均質混合機、靜態混合機、菲爾米克斯 (filmix)、伊巴拉米爾德 (Ebaramilder)、庫萊爾米克斯 (Clearmix)、高速攪拌器 (Ultraturrax)、卡維特龍 (Cavitron)、生物混合機 (Biomixer) 等旋轉式分散混合機；超音波式分散裝置；在線混合機 (inline mixer) 等無可動部而可藉由流體自身的流動來混合的裝置等來進行。

【0039】所述乳化步驟較佳為於水未蒸發的溫度下進行，例如可列舉 10°C ~ 90°C 的範圍。所述乳化步驟可使用與所述預聚物步驟相同的設備來進行。

【0040】所述鏈伸長步驟是藉由所述胺基甲酸酯預聚物 (i) 所具有的異氰酸酯基與所述鏈伸長劑 (a1) 的反應而使胺基甲酸酯預聚物 (i) 高分子量化，從而獲得胺基甲酸酯樹脂 (A) 的步驟。作為所述進行鏈伸長步驟時的溫度，就生產性的方面而言，較佳為於 50°C 以下的溫度下進行。

【0041】作為所述鏈伸長步驟中的、所述胺基甲酸酯預聚物 (i) 所具有的異氰酸酯基與所述鏈伸長劑 (a1) 所具有的羥基及胺基的合計的莫耳比 [(羥基及胺基) / 異氰酸酯基]，就可獲得更進一步優異的低溫彎曲性、耐龜裂性、造膜性、剝離強度、即剝離性、手感

及機械強度的方面而言，較佳為 0.8~1.1 的範圍，更佳為 0.9~1 的範圍。

【0042】所述鏈伸長步驟可使用與所述預聚物步驟相同的設備來進行。

【0043】所述粉體（C）必須使用體積密度為 400 g/L 以下者。藉由使用所述特定的粉體（C），接著劑增稠，於乾燥中，稀化傾向亦變小。因此，可抑制乾燥中的接著劑滲入至基布等中，因此可獲得優異的剝離強度及手感。作為所述粉體（C）的體積密度，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為 5 g/L~400 g/L，更佳為 10 g/L~360 g/L。再者，所述粉體（C）的體積密度表示對如下重量，即向容量、重量已知的容器中填充粉體後的重量進行精確秤量測定而獲得的值。

【0044】作為所述粉體（C），例如可使用二氧化矽粉末、矽酮粉末、纖維素粉末、胺基甲酸酯樹脂粉末、丙烯酸樹脂粉末、鋁二氧化矽粉末、鋰膨潤石粉末、膨潤土粉末等。該些中，就可更進一步提高所述效果的方面而言，較佳為選自由二氧化矽粉末、矽酮粉末及纖維素粉末所組成的群組中的一種以上。

【0045】作為所述粉體（C）的使用量，就可更進一步提高所述效果的方面而言，相對於所述胺基甲酸酯樹脂（A）100 質量份，較佳為 0.1 質量份~15 質量份，更佳為 0.1 質量份~10 質量份。

【0046】本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有所述胺基甲酸酯樹脂（A）、水（B）及粉體（C）作為必需成分，視需要亦可含有其

他添加劑。

【0047】作為所述其他添加劑，例如可使用界面活性劑、乳化劑、中和劑、增稠劑、胺基甲酸酯化觸媒、填充劑、顏料、染料、阻燃劑、調平劑、抗結塊劑等。該些添加劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。再者，於製造所述胺基甲酸酯樹脂（A）時，較佳為實質上不含有機溶劑，但可添加有機溶劑作為添加劑。

【0048】以上，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物含有水且是環境應對型。另外，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的剝離強度及手感優異。進而，所述胺基甲酸酯樹脂組成物不需要交聯劑且具有長的適用期，即剝離性亦優異。因此，本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物可適宜用於合成皮革的製造，特別是可適宜用作合成皮革的接著層。

【0049】其次，對將本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物設為接著層的材料合成皮革進行說明。

【0050】所述合成皮革至少具有基布（i）、接著層（ii）及表皮層（iii），具體而言，例如可列舉以下的結構。

（1）基布（i）、接著層（ii）、表皮層（iii）

（2）基布（i）、接著層（ii）、中間層、表皮層（iii）

（3）基布（i）、濕式多孔層、接著層（ii）、表皮層（iii）

（4）基布（i）、濕式多孔層、接著層（ii）、中間層、表皮層（iii）

【0051】作為所述基布（i），例如可使用由聚酯纖維、聚乙烯纖維、尼龍纖維、丙烯酸纖維、聚胺基甲酸酯纖維、乙酸酯纖維、嫻縲纖

維、聚乳酸纖維、棉、麻、絹、羊毛、玻璃纖維 (glass fibre)、碳纖維、該些的混紡纖維等所形成的不織布、織布、編織物等。

【0052】作為所述濕式多孔層，可使用如下層，即使用溶劑系胺基甲酸酯樹脂組成物並藉由公知的濕式製膜法而形成的層。

【0053】作為形成所述中間層及表皮層 (iii) 的材料，例如可使用公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、矽酮樹脂、聚丙烯樹脂、聚酯樹脂等。該些樹脂既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0054】作為所述接著層 (ii) 的厚度，例如可列舉 30 μm ~ 60 μm 的範圍。

【0055】作為所述接著層 (ii) 的流動起始溫度、即本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物的硬化物的流動起始溫度，就可獲得更進一步優異的耐熱性的方面而言，較佳為 155 $^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 160 $^{\circ}\text{C}$ ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 的範圍。再者，所述胺基甲酸酯樹脂組成物的硬化物的流動起始溫度的測定方法於後述的實施例中有記載。

【0056】其次，對具有所述 (1) 的結構的合成皮革的製造方法進行說明。

【0057】作為所述合成皮革的製造方法，例如可列舉如下方法：於經脫模處理的基材上塗敷表皮層形成用樹脂，並進行乾燥步驟，藉此獲得表皮層 (iii)，繼而，於該表皮層 (iii) 上塗敷本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物，於所述胺基甲酸酯樹脂組成物完全硬化之前，使其與所述基布 (i) 貼合。該些方法被稱為濕式層壓法或半

濕式層壓法。藉由使用所述方法，可獲得更進一步優異的剝離強度。

【0058】作為塗敷所述胺基甲酸酯樹脂的方法，例如可列舉使用敷料器、輥塗機、噴塗機、T字模塗佈機、刮刀式塗佈機、缺角輪塗佈機等的方法。

【0059】於製造所述合成皮革後，視需要，例如亦可於 30°C ~ 100°C 下老化 1 天 ~ 10 天。

[實施例]

【0060】以下，使用實施例來更詳細地說明本發明。

【0061】[實施例 1]

於辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG2000」、數量平均分子量：2,000、以下簡記為「PTMG」）1,000 質量份、聚乙二醇（日油股份有限公司製造的「PEG600」、數量平均分子量：600、以下簡記為「PEG」）38 質量份及二環己基甲烷二異氰酸酯（以下，簡記為「HMDI」）262 質量份於 100°C 下反應，直至 NCO% 達到 2.8 質量% 為止，獲得胺基甲酸酯預聚物 A1。

於加熱至 70°C 的所述胺基甲酸酯預聚物 A1 1,000 質量份中混合十二烷基苯磺酸鈉 20 質量% 水溶液（第一工業製藥股份有限公司製造的「尼歐根（NEOGEN）S-20F」）200 質量份、水 650 質量份而獲得乳化液。

其後，立即添加胺基含量相當於 NCO 基的 95% 的哌嗪（以

下，簡記為「PP」)的水稀釋液進行鏈伸長，最終獲得胺基甲酸酯樹脂的不揮發成分的含有率為 50 質量%的胺基甲酸酯樹脂水分散體。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、粉體（贏創（Evonik）公司製造的「艾斯瑪特（Acematt）OK-412」、體積密度：130 g/L 的二氧化矽粉末、以下簡記為「OK-412」）5 質量份、消泡劑（贏創（Evonik）公司製造的「TEGO FOAMEX800」）0.1 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（1）。

【0062】[實施例 2]

於實施例 1 中，將 PTMG 的種類變更為聚碳酸酯多元醇（宇部興產股份有限公司製造的「ETERNACOLL UH-100」、數量平均分子量：1,000），並以胺基甲酸酯樹脂與水的質量比成為 60/40 的方式進行變更，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（2）。

【0063】[實施例 3]

於實施例 1 中，將 PTMG 的種類變更為聚酯多元醇（大賽璐（Daicel）股份有限公司製造的「普拉賽爾（Placel）210」、數量平均分子量：1,000），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（3）。

【0064】[實施例 4]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為纖維素粉末（日本製紙化工公司製造的「KC-福勞克（Flock）W-200Y」、體積密度：350 g/L、以下簡記為「W-200Y」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（4）。

【0065】 [比較例 1]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為矽酮樹脂粉末（信越化學公司製造的「KMP-590」、體積密度：580 g/L、以下簡記為「KMP-590」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R1）。

【0066】 [比較例 2]

於實施例 1 中，將 OK-412 的種類變更為胺基甲酸酯樹脂粉末（根上工業公司製造的「阿特帕爾（Art-pearl）JMB-800」、體積密度：413 g/L、以下簡記為「JMB-800」），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得包含胺基甲酸酯樹脂水分散體（1）的水性樹脂組成物（R2）。

【0067】 [比較例 3]

於實施例 1 中，除不使用 OK-412 以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R3）。

【0068】 [比較例 4]

於辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG1000」、數量平均分子量：1,000）1,000 質量份、異佛爾酮二異氰酸酯 444 質量份於 70°C 下反應，直至

NCO%達到 2.9 質量%為止，然後加入丙酮 619 質量份而獲得胺基甲酸酯樹脂的丙酮溶液。於該胺基甲酸酯樹脂溶液中混合二胺基乙基磺酸鈉的 50%水溶液 365 質量份與離子交換水 1639 質量份而進行轉相乳化，藉此獲得胺基甲酸酯樹脂分散於水中而成的乳化液。

繼而，自所述乳化液將丙酮蒸餾去除，藉此獲得不揮發成分為 50 質量%的胺基甲酸酯樹脂水分散體。再者，胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度為 180°C。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、OK-412 5 質量份、消泡劑（贏創（Evonik）公司製造的「TEGO FOAMEX800」）0.1 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R4）。

【0069】[比較例 5]

於甲基乙基酮 1,225 質量份及辛酸亞錫 0.1 質量份的存在下，使聚醚多元醇（三菱化學股份有限公司製造的「PTMG1000」、數量平均分子量：1,000）1,000 質量份、2,2'-二羥甲基丙酸 50 質量份、異佛爾酮二異氰酸酯 175 質量份於 70°C 下反應，直至溶液黏度達到 20,000 mPa·s 為止，然後加入甲醇 3 質量份而使反應停止，從而獲得陰離子性胺基甲酸酯樹脂的甲基乙基酮溶液。於該胺基甲酸酯樹脂溶液中混合聚氧乙烯二苯乙炔化苯基醚（親水親油平衡（Hydrophile-Lipophile Balance）：13）61 質量份與三乙基胺 38

質量份，然後加入離子交換水 2,450 質量份而進行轉相乳化，藉此獲得胺基甲酸酯樹脂分散於水中而成的乳化液。

繼而，自所述乳化液將甲基乙基酮蒸餾去除，藉此獲得不揮發成分為 50 質量%的胺基甲酸酯樹脂水分散體。再者，胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度為 40°C 以下。

將該胺基甲酸酯樹脂水分散體 100 質量份、OK-412 5 質量份、碳二醯亞胺交聯劑（日清紡化工股份有限公司製造的「碳二亞胺（Carbodilite）V-04」（固體成分 40 質量%）、以下簡記為「V-04」）13 質量份放入至容器中，利用機械混合機以 2,000 rpm 攪拌 2 分鐘，繼而，利用真空脫泡器進行脫泡，從而獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R5）。

【0070】[比較例 6]

於實施例 1 中，加入水並以胺基甲酸酯樹脂與水的質量比成為 40/60 的方式進行製備，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得胺基甲酸酯樹脂組成物（R6）。

【0071】[數量平均分子量的測定方法]

實施例及比較例中所使用的多元醇等的數量平均分子量表示藉由凝膠滲透層析（GPC）法並於下述條件下進行測定而獲得的值。

【0072】測定裝置：高速 GPC 裝置（東曹（Tosoh）股份有限公司製造的「HLC-8220GPC」）

管柱：將東曹股份有限公司製造的下述管柱串聯連接來使用。

「TSKgel G5000」（7.8 mmI.D.×30 cm）×1 根

「TSKgel G4000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

「TSKgel G3000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

「TSKgel G2000」(7.8 mmI.D.×30 cm) ×1 根

檢測器：RI (示差折射計)

管柱溫度：40℃

洗脫液：四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)

流速：1.0 mL/分鐘

注入量：100 μL (試樣濃度為 0.4 質量%的四氫呋喃溶液)

標準試樣：使用下述標準聚苯乙烯來製作校準曲線。

【0073】 (標準聚苯乙烯)

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-500」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-1000」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-2500」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 A-5000」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-1」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-2」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-4」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-10」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-20」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-40」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-80」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-128」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-288」

東曹股份有限公司製造的「TSKgel 標準聚苯乙烯 F-550」

【0074】 [胺基甲酸酯樹脂 (A) 的流動起始溫度的測定方法]

將實施例及比較例中所獲得的胺基甲酸酯樹脂水分散體塗佈於脫模紙 (塗佈厚度 150 μm), 利用熱風乾燥機於 70°C 下乾燥 4 分鐘, 繼而, 於 120°C 下乾燥 2 分鐘, 藉此獲得乾燥物。針對該乾燥物, 使用島津製作所股份有限公司製造的流動測試儀 (flow tester) 「CFT-500A」(使用口徑為 1 mm、長度為 1 mm 的模具; 負載 98 N、升溫速度 3°C/分鐘) 來測定流動起始溫度。

【0075】 [表皮層調配液的製作方法]

利用機械混合機將醚系 PUD「海德萊 (HYDRAN) WLS-120AR」(迪愛生 (DIC) 股份有限公司製造) 100 g 與增稠劑「博爾赤凝膠 (Borch Gel) ALA」(博爾徹 (Borchers) 公司製造) 2.0 g、調平劑「TEGO Flow425」(贏創 (Evonik) 公司製造)、消泡劑「TEGO Twin4000」(贏創 (Evonik) 公司製造)、黑色顏料「迪萊克 (DILAC) HS-9550」(迪愛生 (DIC) 股份有限公司製造) 以 2000 rpm 攪拌 2 分鐘, 繼而, 使用真空脫泡機進行脫泡, 從而製成表皮層調配液。

【0076】 [合成皮革的製作方法]

利用刮刀式塗佈機將所述表皮層調配液塗敷於脫模紙 EK-100D (林泰克 (Lintech) 公司製造) 上後 (塗敷厚度 100 μm), 利用熱風乾燥機來形成表皮層膜 (乾燥條件: 於 70°C 下乾燥 2 分鐘, 其後, 於 120°C 下乾燥 2 分鐘)。進而, 利用刮刀式塗佈機將實施

例及比較例中所獲得的胺基甲酸酯樹脂組成物塗敷於表皮層膜上後(以於進行了乾燥時塗膜厚度成為 50 μm 的方式調整塗敷厚度)，將布基材載置於所述胺基甲酸酯樹脂組成物層(接著層)，利用層壓機於溫度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、壓力 5 MPa、傳送速度 0.5 m/分鐘的條件下進行貼合。進而，利用熱風乾燥機使接著層乾燥(乾燥條件：於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 2 分鐘)，立即自脫模紙剝離而獲得加工品合成皮革。

【0077】[剝離強度的測定方法]

將 2.5 cm 寬的熱熔膠膠帶(「BW-2」太陽(SUN)化成股份有限公司製造)置於所述合成皮革的表皮層膜表面，於 150 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱壓接 30 秒而將熱熔膠膠帶接著。沿著熱熔膠膠帶的寬切斷試樣。將該試樣的一部分剝離，利用夾具夾持基材與熱熔膠膠帶，使用島津奧特古拉夫(Autograph)「AG-1」(島津製作所股份有限公司製造)，於滿刻度 5 kg、頭部速度 20 mm/分鐘的條件下測定剝離強度。求出所獲得的資料的平均值並換算為 1 cm 寬。

【0078】[接著層的形成狀態評價方法]

將實施例及比較例中所獲得的合成皮革切成 1 mm 寬，利用光學顯微鏡來觀察加工品剖面，以如下方式進行評價。

「T」：接著層形成於表皮層與基材之間

「F」：於表皮層與基材之間不存在接著層

【0079】[手感的評價方法]

根據觸感來對實施例及比較例中所獲得的合成皮革進行評價。

◎：富有柔軟性、○：稍有柔軟性、△：柔軟性差、×：硬

【0080】[表 1]

表 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
胺基甲酸酯樹脂組成物	(1)	(2)	(3)	(4)
胺基甲酸酯樹脂的親水性基	非離子	非離子	非離子	非離子
胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度(°C)	180	180	150	180
(A)/(B)質量比	50/50	60/40	50/50	50/50
粉體(C)種類	OK-412	OK-412	OK-412	W-200Y
粉體(C)的體積密度(g/L)	130	130	130	215
剝離強度(kgf/mc)	1.3	1.4	1.3	1.2
接著層的形成狀態的評價	T	T	T	T
手感的評價	◎	◎	◎	○

【0081】[表 2]

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
胺基甲酸酯樹脂組成物	(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)
胺基甲酸酯樹脂的親水性基	非離子	非離子	非離子	陰離子	陰離子	非離子
胺基甲酸酯樹脂的流動起始溫度(°C)	180	180	180	180	40 以下	180
(A)/(B)質量比	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60
粉體(C)種類	KMP-590	JMB-800	無	OK-412	OK-412	OK-412
粉體(C)的體積密度(g/L)	580	413		130	130	130
剝離強度(kgf/mc)	0.8	0.7	0.6	0.8	0.1	0.7
接著層的形成狀態的評價	F	F	F	F	F	F
手感的評價	×	×	×	×	×	×

【0082】可知本發明的胺基甲酸酯樹脂組成物即實施例 1～實施例 4 的剝離強度及手感優異。

【0083】另一方面，比較例 1 及比較例 2 是使用體積密度為本發明所規定的範圍以外的粉體作為粉體(C)的態樣，剝離強度及手感不良。

【0084】比較例 3 是不使用粉體(C)的態樣，剝離強度及手感不良。

【0085】比較例 4 是使用具有陰離子性基的胺基甲酸酯樹脂來代

替胺基甲酸酯樹脂（A）的態樣，剝離強度及手感不良。

【0086】比較例 5 是使用具有陰離子性基且流動起始溫度為本發明所規定的範圍以外的胺基甲酸酯樹脂來代替胺基甲酸酯樹脂（A）的態樣，剝離強度及手感不良。

【0087】比較例 6 是胺基甲酸酯樹脂（A）與水（B）的質量比為本發明所規定的範圍以外的態樣，剝離強度及手感不良。