



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106574112 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201580039843.5

(73)专利权人 大和化学工业株式会社

(22)申请日 2015.08.26

地址 日本大阪府

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 中村隆 河内雄介

申请公布号 CN 106574112 A

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

(43)申请公布日 2017.04.19

代理人 金鲜英 孔博

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

2014-223625 2014.10.15 JP

C08L 75/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/51(2006.01)

2017.01.22

D06N 3/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2015/074033 2015.08.26

JP 2007297757 A, 2007.11.15, 说明书

(87)PCT国际申请的公布数据

[0005]-[0020]段.

W02016/059882 JA 2016.04.21

审查员 汤冬梅

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

阻燃性聚氨酯树脂及阻燃性合成皮革

(57)摘要

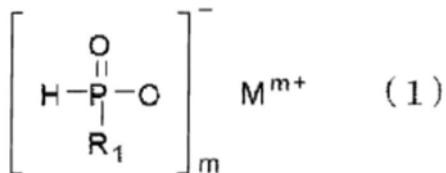
本发明提供阻燃性聚氨酯树脂以及阻燃性合成皮革,其具有显著高度的阻燃性能、不阻碍产品的着色性、即使在高温高湿条件下也兼具耐水解性和耐渗出性、且可抑制成本增加。阻燃性聚氨酯树脂及阻燃性合成皮革,其特征在于,所述阻燃性聚氨酯树脂是次膦酸金属盐(a)与聚氨酯树脂(b)混合而成的阻燃性聚氨酯树脂,混合比例以重量比计为(a)/(b)=5/95~50/50的范围。

1. 一种阻燃性合成皮革, 其特征在于, 其是包含(1)包括无纺布、纺织品或针织品的纤维基材层、以及(2)至少一层的阻燃性聚氨酯树脂层的阻燃性合成皮革,

所述阻燃性聚氨酯树脂层是含有下述(a)~(c)的阻燃性聚氨酯树脂, (a)~(c)成分的混合比例以重量比计为(a)/(b)=5/95~50/50、{(a)+(c)}/(b)=5/95~50/50、(c)/(a)=0~200/100, 其中(c)≠0;

(a) 式(1)所示的阻燃剂, (b)聚氨酯树脂, (c)阻燃助剂, 所述(c)阻燃助剂为选自由磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、邻苯二甲酸三聚氰胺、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺及苯代三聚氰胺组成的组中的一种或两种以上;

[化学式1]



式中, R_1 为氢或碳原子数1~6的直链烷基, M 为 Al 或 Zn , m 为2或3,

其中, 所述阻燃性合成皮革含有聚氨酯系表皮层和聚氨酯系粘接层, 该聚氨酯系粘接层为阻燃性聚氨酯树脂层,

表皮层的厚度, 在刚刚涂布后的湿润状态下, 为5~200 μm 。

2. 根据权利要求1所述的阻燃性合成皮革, 其特征在于, 所述式(1)所示的阻燃剂(a)的平均粒径为1~50 μm 。

阻燃性聚氨酯树脂及阻燃性合成皮革

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃性聚氨酯树脂及阻燃性合成皮革,该阻燃性聚氨酯树脂具有与卤系阻燃剂同等水平或更好的显著高度的阻燃性能,且具有良好的物性。

背景技术

[0002] 以往,聚氨酯树脂,以作为其一个主要用途的合成皮革,应用在服装、包、鞋、家具、车辆用内饰材料、飞机用内饰材料、船舶用内饰材料等各种用途中。其中,作为要求高阻燃性能的领域,可例举家具、车辆用内饰材料、飞机用内饰材料、船舶用内饰材料等。

[0003] 合成皮革通常将聚氨酯含浸或层叠在无纺布、纺织品、针织品等纤维基材上而形成。然而,众所周知,对于合成皮革而言,由于构成其的聚氨酯树脂与纤维基材之间的燃烧机理不同,因此阻燃化非常困难。

[0004] 作为针对上述那样的合成皮革的阻燃剂,已报道有配合于聚氨酯树脂从而赋予阻燃性能的添加型阻燃剂,以及在合成聚氨酯树脂时作为树脂构成成分之一进行共聚而组合入树脂中来进行阻燃化的反应型阻燃剂。然而,生产成本低、可以根据生产者所期望的用途在生产的后续工序中自由调整阻燃剂的种类、配 合量,且适用于少量多品种的生产的添加型阻燃剂,因其实用性良好,在当前 市场中占主流。

[0005] 作为阻燃剂,以往,溴类卤素化合物,尤其是十溴二苯醚与三氧化锑的组合配方由于发挥优异的阻燃性能,因此被广泛使用。然而,已有指出卤素系化合物在燃烧时会产生卤化氢、二噁英类的有毒气体。因此,为了保护环境,对不使用卤素系化合物的非卤系阻燃剂,尤其是磷系阻燃剂的需求较多,开发 有各种磷系阻燃剂。作为磷系阻燃剂,公知的有聚磷酸铵、聚磷酸三聚氰胺、红磷、有机磷系金属盐、磷酸酯及磷酸酰胺等多种阻燃剂。

[0006] 已提出有使用这些磷系阻燃剂的各种阻燃化方法。例如,下述专利文献1 中公开了在纤维基材上附着含有红磷系阻燃剂的聚碳酸酯系聚氨酯溶液而成 的皮革样片状物。

[0007] 另外,下述专利文献2中公开了含有聚氨酯树脂、磷-氮系阻燃剂(表面 处理聚磷酸铵)、多元醇或其衍生物、以及硅化合物(烷氧基硅氧烷)的阻燃 聚氨酯树脂组合物的制造方法。

[0008] 作为另一例,下述专利文献3中公开了以配合有纤维基材和磷酸酯系阻燃 剂的聚氨酯树脂层构成的聚氨酯制合成皮革。

[0009] 进而,在下述专利文献4中公开了聚氨酯树脂中的含磷链增长剂为特殊的 磷杂菲衍生物的阻燃性聚氨酯树脂。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开平5-163683号公报

[0013] 专利文献2:日本特许第5246101号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2013-189736号公报

[0015] 专利文献4:日本特许第5405383号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 然而,在专利文献1的方法中所使用的红磷系阻燃剂,含磷率高、阻燃性 能高,但具有独特的红色,有可能导致对产品附加所不期望的着色。另外,为了获得抑制着色与阻燃性能的平衡,有时需要添加大量的消色剂,有可能由此 产生阻燃性能下降或消色剂的耐光性不良等问题。

[0018] 在使用专利文献2那样的在耐水解性方面存在难题的聚磷酸铵的方法中,含磷率约为30%左右,比较高,容易发挥阻燃性能,但即使是经被覆的聚磷酸 铵,在高温高湿条件下也难以充分防止水解,其结果,因所生成的聚磷酸不仅 会导致产品物性的劣化,而且在产品表面产生所谓的被称为渗出的白化现象、发粘,有可能会降低产品的品质。事实上,在该专利文献中,虽然对于树脂组 合物的阻燃性能和机械性能进行了评价,但对于渗出并未进行验证。

[0019] 另外,虽然专利文献3中使用了磷酸酯,但与上述同样地,为了应对也是 磷酸酯的问题点的水解性和渗出,限制了磷酸酯的酸值和分子量。但是,在高 温、高湿的条件下,难以充分防止渗出,进而对于磷酸酯,为了提高耐水解性,需要增加分子量至缩合型等,由此导致磷酸酯中的含磷率下降。其结果,通常 存在阻燃性能下降这样的问题。

[0020] 另一方面,如专利文献4所示,在将包含特殊的磷杂菲衍生物作为反应型 阻燃剂的含磷链增长剂组合入聚氨酯树脂中的方法中,由于上述阻燃剂在树脂 中通过牢固的化学键、即所谓的共价键而一体化,因此具有即使在高温高湿的 条件下阻燃剂也不会渗出的优点。然而,根据该专利文献的实施例,由于含有 上述特殊的阻燃剂,具有在150℃下10小时、进而在180℃下10小时、进而 在200℃下10小时这样的非常繁杂的工序,因此难以避免成本增加,具有难 以实际应用的缺点。并且,聚氨酯树脂中可含有的磷浓度受到限制,若超过其 上限值,则不仅质感下降,而且阻燃性能的评价仅为极限氧指数 (LOI值), 作为阻燃性合成皮革能否通过所含有的磷浓度充分发挥高度的阻燃性,则难以 恰当地判断。

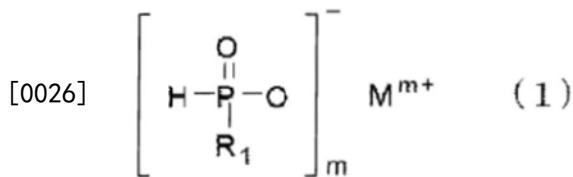
[0021] 如上所述,在现有技术中,未能提供可解决上述问题的、即具有与卤系阻 燃剂同等水平或更好的显著高度的阻燃性能、不阻碍产品的着色性、即使在高 温高湿条件下也兼具耐水解性和耐渗出性、进而可抑制成本增加的阻燃性聚氨 酯树脂以及阻燃性合成皮革,迫切希望其实现化。

[0022] 因此,本发明是考虑到上述问题而完成的,即目的在于提供一种具有与卤 系阻燃剂同等水平或更好的显著高度的阻燃性能、不阻碍产品的着色性、即使 在高温高湿条件下也兼具耐水解性和耐渗出性、进而可抑制成本增加的阻燃性 聚氨酯树脂以及阻燃性合成皮革。

[0023] 用于解决问题的方法

[0024] 本发明人等为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现,通过对合成皮 革付与下述式(1)所示的阻燃剂,能够得到具有与卤系阻燃剂同等水平或更 好的显著高度的阻燃性能、不阻碍产品的着色性、即使在高温高湿条件下也兼 具耐水解性和耐渗出性、进而可抑制成本增加的阻燃性 聚氨酯树脂以及阻燃性 合成皮革,至此完成了本发明。

[0025] [化学式1]

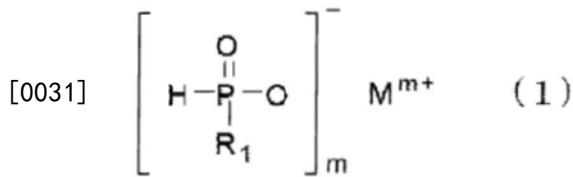


[0027] 式中, R_1 为氢、苯基或碳原子数 1~6 的直链烷基, M 为 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 或 Zn , m 为 2、3 或 4。

[0028] 即, 本发明的主旨在于:

[0029] (1) 一种阻燃性聚氨酯树脂, 其特征在于, 其是下述式(1)所示的阻燃剂(a)与聚氨酯树脂(b)混合而成的阻燃性聚氨酯树脂, 混合比例以重量比计为 $(\text{a}) / (\text{b}) = 5/95 \sim 50/50$ 的范围;

[0030] [化学式1]



[0032] 式中, R_1 为氢、苯基或碳原子数 1~6 的直链烷基, M 为 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 或 Zn , m 为 2、3 或 4;

[0033] (2) 根据上述(1)所述的阻燃性聚氨酯树脂, 其特征在于, 相对于 100 重量份所述式(1)所示的阻燃剂(a), 阻燃助剂(c)合计为 0~200 重量份, 所述阻燃助剂(c)为选自由磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸铵、酰胺磷酸酯、邻苯二甲酸三聚氰胺、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、苯代三聚氰胺、膨胀石墨、氢氧化铝及氢氧化镁组成的组中的一种或两种以上, 所述式(1)所示的阻燃剂(a)与聚氨酯树脂(b)与所述阻燃助剂(c)的混合比例以重量比计为 $\{(\text{a}) + (\text{c})\} / (\text{b}) = 5/95 \sim 50/50$ 的范围;

[0034] (3) 一种阻燃性合成皮革, 其特征在于, 合成皮革包含如下构成, 其含有纤维基材及至少一层的聚氨酯树脂层, 所述纤维基材包括无纺布、纺织品、针织品, 所述聚氨酯树脂层使用上述(1)和/或(2)所述的阻燃性聚氨酯树脂而形成。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明, 能够提供具有与卤系阻燃剂同等水平或更好的显著高度的阻燃性能、不阻碍产品的着色性、即使在高温高湿条件下也兼具耐水解性和耐渗透性、进而可抑制成本增加的阻燃性聚氨酯树脂以及阻燃性合成皮革。

[0037] 进而, 本发明由于使用了非卤系的磷系阻燃剂, 与现有的使用了卤系阻燃剂的阻燃性合成皮革相比, 没有对环境的担忧。

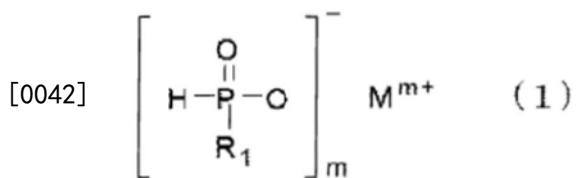
具体实施方式

[0038] 以下, 对本发明的阻燃性聚氨酯树脂及阻燃性合成皮革的实施方式进行说明。

[0039] [阻燃剂{下述式(1)}]

[0040] 本发明中所使用的阻燃剂为下述式(1)所示的化合物。

[0041] [化学式1]



[0043] 式中, R_1 为氢、苯基或碳原子数为 1~6 的直链烷基, M 为 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 或 Zn , m 为 2、3 或 4;

[0044] 作为上述式 (1) 的 R_1 , 优选氢、苯基、甲基或乙基; 作为上述式 (1) 的 M , 优选铝或锌。

[0045] 作为上述式 (1) 所示的阻燃剂的具体例, 可以例举次膦酸锌 (含磷率 31.7%)、苯基次膦酸锌 (含磷率 17.8%)、甲基次膦酸锌 (含磷率 27.7%)、乙基次膦酸锌 (含磷率 24.6%)、次膦酸铝 (含磷率 41.9%)、苯基次膦酸铝 (含磷率 20.6%)、甲基次膦酸铝 (含磷率 35.2%) 及乙基次膦酸铝 (含磷率 30.4%)。这些次膦酸金属盐通常为无色或者白色的粉末, 因此可以不损害产品的着色性而使用。关于含磷率, 后述。

[0046] 上述式 (1) 所示的阻燃剂, 可以通过将次膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸及乙基次膦酸、或者次膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸及乙基次膦酸的碱金属盐中的任意一种与铝或锌的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐及氢氧化物中的任意一种, 在水溶液状态下加热, 使其反应而获得。这是水溶液中的酸碱反应或盐反应的一种, 通过反应迅速地进行, 从而可在 1~3 小时这样的较短的时间内生成目标化合物, 因此属于可抑制成本增加的制造方法。

[0047] 本发明的阻燃剂的平均粒径优选 1~50 μm , 特别优选 2~20 μm 。若粒径超过 50 μm , 则阻燃性聚氨酯树脂组合物的分散稳定性有可能会恶化, 若平均粒径小于 1 μm , 则有可能发生在上述树脂组合物中产生凝聚物或极度增粘。

[0048] 本发明的阻燃剂即使不与其他阻燃剂或阻燃助剂并用, 也能够发挥显著高度的阻燃性能。其原因可认为在于下述两点。

[0049] (A) 含磷率高

[0050] (B) 具有 P-H 键带来的还原作用

[0051] 关于 (A) 含磷率高, 众所周知, 其是提高阻燃性能的要素之一。即, 磷通过以气相及固相两方面抑制对于合成树脂及纤维基材等可燃物的燃烧, 从而实现阻燃化。可以认为, 对于气相而言, 通过来自于磷的 PO 化学物质捕获成为燃烧扩大原因的 OH 自由基来抑制燃烧; 对于固相而言, 由磷的热分解生成的聚磷酸促进树脂的碳化, 通过形成致密的碳化被膜而将树脂从热源隔断, 从而抑制燃烧。因此, 由上述理论可以认为含磷率越高, 越能发挥高度的阻燃性能。作为本发明的阻燃剂的含磷率, 优选 30~50%。

[0052] 关于 (B) 具有 P-H 键带来的还原作用, 未脱离笔者推测的范围, 但可认为是用于本发明中的提高阻燃性能的新理论。即, 通过具有 P-H 键, 积极地与存在于合成树脂等可燃物的极窄范围的表面的氧结合, 从而降低周围的氧浓度, 抑制燃烧。那么为什么 P-H 键积极地与氧结合呢? 其可认为是由于 P-H 键的还原性高。还原性是表示自身与氧结合而被氧化, 从而将对象物还原的程度的尺度, 通常以氧化还原电位被众所周知。实际上, 次膦酸钠具有强力的还原性, 作为金属镀覆的还原剂而被广泛应用。即, 可认为还原性高意味着与氧结合的能力高, 还原性高有助于阻燃性能。在这种情况下, 可以认为, 本发明的阻燃剂的 P-H 键与氧结合而形成 $\text{P}-\text{OH}$ 键, 从而降低周围的氧浓度。该用于本发明中的提高阻燃性能的新

理论,是本发明的阻燃剂所特有的,与通常市售 的有机磷系金属盐、即二烷基次膦酸金属盐不同。

[0053] 作为补充,通常的理论认为越容易被氧化(强力的还原剂)就越容易燃烧,但其是指该物质单独存在的情况,在本发明中,由于该阻燃剂与聚氨酯树脂或 合成皮革的构成成分共存,因此认为不能适用该理论是妥当的。实际上,如实施例1所示也可知,在实施了作为合成皮革的阻燃性能试验时,发挥出显著高 度的性能。

[0054] 除本发明的阻燃剂之外,为了进一步提高阻燃性能,也可以将磷酸三聚氰 胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸铵、酰胺磷酸酯、邻苯二甲酸 三聚氰胺、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、苯代三聚氰胺、膨胀石墨、氢氧化铝 及氢氧化镁作为阻燃助剂,任意地并用。作为用量,相对于本发明的阻燃剂 100重量份,上述阻燃助剂中的至少一种的化合物的合计为0~200重量份。

[0055] 本发明的阻燃剂与聚氨酯树脂的混合比例,以重量比计,优选为 5/95~50/50,更优选为10/90~35/65。另外,在含有阻燃助剂的情况下,本发明 的阻燃剂与上述阻燃助剂的合计,与聚氨酯树脂的混合比例,以重量比计,优 选为5/95~50/50,更优选为10/90~35/65。若混合比例超过50/50,则有可能导 致合成皮革的质感硬化、拉伸强度下降,若混合比例小于5/95,则有可能难以 获得充分的阻燃性能。

[0056] [阻燃性合成皮革]

[0057] 本发明的阻燃性合成皮革包含如下构成,其含有纤维基材及至少一层的聚 氨酯树脂层,所述纤维基材包括无纺布、纺织品、针织品,上述聚氨酯树脂层 的任意一层使用本发明的阻燃性聚氨酯树脂而形成。

[0058] [纤维基材]

[0059] 作为本发明中所使用的纤维基材,可以使用无纺布、纺织品、针织品等。作为纤维原材料的种类,没有特殊限定,可以是聚酯、尼龙、聚丙烯腈、聚丙 烯、芳纶等合成纤维;二醋酯纤维、三醋酯纤维等半合成纤维;人造丝、棉、麻等纤维素系纤维;羊毛、蚕丝、羽毛等动物纤维;或者玻璃纤维、碳纤维等 无机纤维单独或复合而成的纤维。

[0060] [聚氨酯树脂]

[0061] 作为本发明中所使用的聚氨酯树脂,可以使用由多元醇、异氰酸酯及链增 长剂合成的树脂。

[0062] 作为多元醇,例如可例举聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇、聚烯烃多元醇、植物油系多元醇等。这些多元醇可以单独使用, 也可以两种以上并用。作为数均分子量,优选1000~3000的范围。

[0063] 作为聚碳酸酯多元醇,例如可例举1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊二醇、1,12-十二烷二醇等烷二醇中的一种或两种以上与二烷基碳酸酯、亚烷基碳酸酯、二苯基碳酸酯等碳酸酯化合物中的一种或两种以上的共聚物。

[0064] 作为聚酯多元醇,例如可例举乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二 醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇等低分子二醇中的一种或两种以上与琥珀酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸等低分子二羧酸中的一种或两种以上的缩聚物。

[0065] 作为聚醚多元醇,例如可例举聚亚丙基醚多元醇、聚四亚甲基醚多元醇、六亚甲基醚多元醇等。

[0066] 作为植物油系多元醇,例如可例举蓖麻油改性多元醇、二聚酸改性多元醇、大豆油改性多元醇等。

[0067] 作为所使用的异氰酸酯,例如可例举亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯等。这些二异氰酸酯可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0068] 优先用作链增长剂的是碳原子数2~10的低分子量二醇,例如可例举乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇等脂肪族二醇类;环己二醇等低分子脂环族二醇类等。这些多元醇可以单独使用,也可以两种以上并用。这些多元醇的平均官能团数优选为2以上,平均分子量优选50~400的范围。

[0069] 合成皮革中所使用的聚氨酯树脂没有特殊限定,例如可例举聚醚系聚氨酯树脂、聚酯系聚氨酯树脂、聚碳酸酯系聚氨酯树脂等。这些可以单独使用一种,也可以两种以上并用。其中,从所得到的聚氨酯树脂的耐久性、耐热性、耐候性优异方面考虑,尤其优先使用聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0070] [阻燃性合成皮革的制造方法]

[0071] 本发明的阻燃性合成皮革的制造方法没有特殊限定,可以通过湿式法或干式法中的任意方法进行制造。

[0072] 湿式法是指,在纤维基材上涂布混合有水溶性溶剂的底涂用聚氨酯树脂(以下称作底涂树脂),使其浸渍于含有水的凝固浴中,水溶性溶剂从底涂树脂中溶出,聚氨酯树脂析出、凝固,形成具有大量空隙的多孔质微孔层,然后经水洗及干燥工序从而形成产品的方法。可以在上述底涂树脂中配合阻燃剂,也可以在上述底涂树脂上层叠例如实施了压纹加工等且含有颜料的表皮层。

[0073] 干式法是指,在纤维基材上直接涂布适宜地混合有溶剂的聚氨酯树脂,通过干燥机使溶剂挥发从而使其固化的直接涂布法;或者在脱模纸上涂布含有颜料的表皮层用聚氨酯树脂,进行干燥使其形成表皮树脂层,接着在上述表皮树脂层上涂布粘接层用聚氨酯树脂,与纤维基材压接贴合,进行干燥形成产品的复合法。另外,为了终结固化反应,也可以实施老化处理。最后,剥离脱模纸,从而完成。也可以在上述粘接层用聚氨酯树脂中配合阻燃剂。

[0074] 具体地,可以通过以下方法进行制造,但并不限于此。

[0075] 在脱模纸上涂布含有表皮层用聚氨酯树脂的组合物,根据需要,实施热处理形成表皮层。接着,在表皮层上涂布含有阻燃性聚氨酯树脂的组合物作为粘接层,所述阻燃性聚氨酯树脂预先配合有本发明的阻燃剂,在上述组合物具有粘着性的状态下,通过辊或热辊等的压接而与纤维基材贴合,冷却至室温,实施老化处理,形成粘接层。最后,剥离脱模纸,获得本发明的阻燃性合成皮革。

[0076] 作为涂布上述阻燃性聚氨酯树脂组合物的方法,可以使用现有公知的各种方法,没有特殊限定。例如可例举使用反向涂布机、喷涂机、辊涂机、凹版涂布机、吻合辊式涂布机、刮刀涂布机、逗号辊涂布机或T-模涂布机等装置的方法。

[0077] 粘接层的厚度,在刚刚涂布后的湿润状态下,优选为50~400μm,更优选为100~

300μm。若小于50μm，则粘接强度有可能不够充分，若超过400μm，则有可能导致合成皮革的质感变硬。

[0078] 表皮层的厚度，在刚刚涂布后的湿润状态下，优选为5~200μm，更优选为 10~100μm。若小于5μm，则耐磨耗性有可能不够充分，若超过200μm，则有可能导致合成皮革的质感变硬。

[0079] [其他添加剂]

[0080] 在本发明的阻燃性合成皮革中，在不损害合成皮革的物性及阻燃性能的范围内，也可以添加其他添加剂。例如可例举抗菌防霉剂、抗静电剂、润滑剂、紫外线吸收剂、受阻胺系等光稳定剂、抗氧化剂、疏水剂、增塑剂、着色剂、发泡剂、消泡剂、氨基甲酸酯化催化剂、表面处理剂等。

[0081] 本发明中所获得的阻燃性聚氨酯树脂的使用用途没有特殊限定，例如可例举用作车辆用、铁路用、飞机用、船舶用的内饰材料的座椅片材、地垫、天花板材料等；家用的桌毯、椅子的坐席、幕布、百叶帘、帷幔等；户外用的帐篷、车罩等。

[0082] 实施例

[0083] 以下，例举实施例及比较例对本发明进行具体说明，但本发明的技术范围并不限于以下的实施例。另外，在以下的实施例中，只要无特殊说明，“%”是指重量%，“份”是指重量份。通过以下方法进行各合成皮革的评价。

[0084] [阻燃性能试验]

[0085] 依据FMVSS(美国汽车安全法规)No.302的汽车用内饰材料燃烧测试标准，根据以下的判定基准，对阻燃性能进行评价。

[0086] • 在达到A标准线之前自熄的情况下，将判定等级记为“NB(Non Burning, 没有燃烧)；

[0087] • 在超过A标准线自熄时，燃烧距离为50mm以内，且燃烧时间为60秒以内的情况下，将判定等级记为“SE(Self-Extinction, 自熄)”；

[0088] • 标准线间的燃烧速度为102mm/分钟以下的情况下，将判定等级记为“慢燃性”；

[0089] • 标准线间的燃烧速度为超过102mm/分钟的情况下，将判定等级记为“不合格”。

[0090] 另外，以“NB”≥“SE”≥“慢燃性”的顺序阻燃性能高，三个等级均为合格。

[0091] 进而，为了易于比较阻燃性能的差距，以四点平均值表示各试样从接触火焰部分开始的燃烧距离。具有燃烧距离的数值越小越良好的倾向。

[0092] [耐水解性试验]

[0093] 进行对阻燃剂粉末(以下称作粉末)的评价。作为试验方法，向烧杯内加入约5g粉末，不加盖，在调整为70℃、相对湿度90%的恒温恒湿槽内放置500小时，通过外观(有无变色)和FT-IR(傅里叶变换红外光谱法)以及TGA(热重分析)来评价试验前后粉末状态有无变化，按照下述基准进行判定。

[0094] ○：在上述全部三个评价方法中，试验前后的粉末均未发现明确的变化；

[0095] ×：在上述三个评价方法的任意一个中，观察到了试验前后的粉末的明确的变化(在观察到变色、或者FT-IR的不同波峰、或者TGA热分解曲线的差异的情况下，提示阻燃剂水解、化学结构发生改变。)

[0096] [耐渗透性试验]

[0097] 对合成皮革进行评价。作为试验方法,将裁切为18×25cm的合成皮革放入调整为70℃、相对湿度90%的恒温恒湿槽内,目测观察经过500小时后的合成皮革表面的状态,按照下述基准进行判定。

[0098] ○:合成皮革表面完全未白化

[0099] △:合成皮革表面稍稍白化

[0100] ×:合成皮革表面明显白化

[0101] [湿热老化试验]

[0102] 对合成皮革进行评价。作为试验方法,将裁切为18×25cm的合成皮革放入调整为70℃、相对湿度90%的恒温恒湿槽内,对经过500小时后的合成皮革进行上述的阻燃性能试验,按照下述基准进行判定。

[0103] ○:湿热老化试验后,与实验前相比,未发现阻燃性能下降。

[0104] ×:湿热老化试验后,与实验前相比,发现阻燃性能明显下降。

[0105] [实施例1]

[0106] 通过以下配方调制表皮层用聚氨酯树脂组合物。

[0107] <配方1>

[0108] • 聚碳酸酯系聚氨酯树脂(固态成分25%、溶剂DMF)100份

[0109] • 二甲基甲酰胺(DMF)40份

[0110] • 炭黑颜料12份

[0111] 通过以下配方调制粘接层用聚氨酯树脂组合物。

[0112] <配方2>

[0113] • 聚碳酸酯系聚氨酯树脂(固态成分70%、溶剂MEK)100份

[0114] • 甲基乙基酮(MEK)50份

[0115] • 氨基甲酸酯固化剂(聚异氰酸酯)10份

[0116] • 氨基甲酸酯化催化剂2份

[0117] • 乙基次膦酸铝(平均粒径5μm)15份

[0118] 在脱模纸上涂布上述配方1的表皮层用树脂组合物使厚度为150μm,在100℃的干燥机中干燥2分钟,形成表皮层。接着,在该表皮层上涂布上述配方2的粘接层用树脂组合物使厚度为250μm,在120℃的干燥机中干燥3分钟,后,贴合在聚酯经编(tricot)布上,以扎布机压扎,在40℃下进行72小时老化,剥离脱模纸,得到实施例1的阻燃性合成皮革。

[0119] [实施例2]

[0120] 除了使实施例1的<配方2>的阻燃剂为10份乙基次膦酸铝(平均粒径为5μm)与5份苯代三聚氰胺(平均粒径为10μm)的混合物之外,与实施例1同样地操作,得到阻燃性合成皮革。

[0121] [比较例1]

[0122] 在粘接层中不配合阻燃剂,除此之外与实施例1同样地操作,得到阻燃性合成皮革。

[0123] [比较例2]

[0124] 除了使实施例1的<配方2>的阻燃剂为十溴二苯醚与三氧化锑的混合物(平均粒径为4μm)15份之外,与实施例1同样地操作,得到阻燃性合成皮革。

[0125] [比较例3]

[0126] 除了使实施例1的<配方2>的阻燃剂为聚磷酸铵(平均粒径为15μm)15份之外,与实施例1同样地操作,得到阻燃性合成皮革。

[0127] 关于阻燃性能试验,将实施例及比较例的合成皮革的评价结果示于表1。

[0128] 表1

	阻燃性能试验 (FMVSS No.302)					评价	
	n=1	n=2	n=3	n=4	平均燃烧距离 (mm)		
	判定等级	判定等级	判定等级	判定等级			
实施例1	NB	NB	SE	SE	43	○	
实施例2	NB	SE	NB	SE	39	○	
比较例1	不合格	不合格	不合格	不合格	-	×	
比较例2	SE	SE	慢燃性	SE	69	△	
比较例3	SE	慢燃性	SE	慢燃性	92	△	

[0130] 关于其他评价项目,将实施例及比较例的合成皮革的评价结果示于表2。

[0131] 表2

	耐水解性	耐渗出性	湿热老化试验
实施例1	○	○	○
实施例2	○	○	○
比较例1	-	-	-
比较例2	○	○	○
比较例3	×	△	○

[0133] 由于不含有阻燃剂,比较例1的耐水解性试验及耐渗出性试验在表中省略记载,另外,由于阻燃性能本身不合格,湿热老化试验在表中省略记载。

[0134] 由表1和表2可知,使用了本发明的阻燃剂的聚氨酯树脂制合成皮革,与使用了卤系阻燃剂的合成皮革相比,具有同等水平或更好的高度的阻燃性能,同时作为合成皮革的各物性也能够维持在良好的状态。