

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-171226

(P2005-171226A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/44</b>	C08G 18/44 Z	4F055
<b>D06N 3/14</b>	D06N 3/14 I O 1	4J034

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-317515 (P2004-317515)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成16年11月1日 (2004.11.1)		三洋化成工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-387542 (P2003-387542)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(32) 優先日	平成15年11月18日 (2003.11.18)	(72) 発明者	小林 良夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		(72) 発明者	小川 裕之
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	4F055 AA01 AA18 AA21 BA12 CA05 CA18 FA16 FA20 GA02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成皮革用ポリウレタン樹脂および多孔質シート材料

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、ポリウレタン樹脂を湿式凝固して得られる多孔質シートが均一微多孔で柔軟性に富んだ風合いを有する多孔質シート材料を提供することである。

【解決手段】 炭素数が4以上6以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール(a1)と炭素数が7以上12以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール(a2)からなる高分子ジオール(A)、有機ジイソシアネート(B)および鎖伸長剤(C)を反応させてなり、凝固価が2以上5以下であることを特徴とする合成皮革用ポリウレタン樹脂を使用する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素数が 4 以上 6 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール ( a 1 ) と炭素数が 7 以上 12 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール ( a 2 ) からなる高分子ジオール ( A )、有機ジイソシアネート ( B ) および鎖伸長剤 ( C ) を反応させてなることを特徴とする合成皮革用ポリウレタン樹脂。

## 【請求項 2】

前記高分子ジオール ( A ) が、炭素数が 4 以上 6 以下のアルカンジオールからなる共重合ポリカーボネートジオール ( a 1 1 ) と炭素数が 7 以上 12 以下のアルカンジオールからなる共重合ポリカーボネートジオール ( a 2 1 ) からなる高分子ジオールである請求項 1 記載のポリウレタン樹脂。

10

## 【請求項 3】

前記ポリカーボネートジオール ( a 1 ) と前記ポリカーボネートジオール ( a 2 ) のいずれかが、共重合ポリカーボネートジオールである請求項 1 記載のポリウレタン樹脂。

## 【請求項 4】

前記ポリカーボネートジオール ( a 1 ) 及び / 又は前記ポリカーボネートジオール ( a 2 ) が、直鎖アルカンジオールと側鎖を有するアルカンジオールとの共重合ポリカーボネートジオールである請求項 1 ~ 3 いずれか記載のポリウレタン樹脂。

## 【請求項 5】

前記ポリカーボネートジオール ( a 1 ) と前記ポリカーボネートジオール ( a 2 ) の合計重量に対する ( a 1 ) の百分率重量 % が 10 % 以上 80 % 以下である請求項 1 ~ 4 いずれか記載のポリウレタン樹脂。

20

## 【請求項 6】

凝固価が 2 以上 5 以下である請求項 1 ~ 5 いずれか記載のポリウレタン樹脂。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 いずれか記載のポリウレタン樹脂からなる多孔質シート材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、合成皮革用ポリウレタン樹脂およびポリウレタン樹脂を基体に付与し湿式製膜法により得られる多孔質シート材料に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、合成皮革用ポリウレタン樹脂の高分子ジオール成分として、ポリカーボネートジオール、例えば 1, 6 - ヘキサジオールポリカーボネートジオールを使用した場合には、耐加水分解性、耐候性に優れたものになるが風合いが硬く、耐寒性すなわち低温特性に劣る欠点があることがよく知られている。

## 【0003】

1, 6 - ヘキサジオールからのポリカーボネートジオールは結晶性が高く、このポリカーボネートジオールから得られるポリウレタンはソフトセグメント成分が結晶化を起し弾性が損われ、風合いが硬いものあるいは低温特性の劣るものとなっている。

40

## 【0004】

ポリカーボネートジオールの結晶性を低下させる技術としては、炭素数 6 のアルカンジオールと炭素数 9 のアルカンジオールの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法 (例えば、特許文献 1 参照)。

## 【0005】

炭素数 5 のアルカンジオールと炭素数 6 のアルカンジオールからの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法 (例えば、特許文献 2 参照)。

## 【0006】

50

炭素数 3 ~ 10 の側鎖アルカンジオールと炭素数 6 のアルカンジオールの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法（例えば、特許文献 3 参照）。

【0007】

炭素数 9 の直鎖アルカンジオールと炭素数 9 の分岐アルカンジオールとシクロヘキサジメタノールからの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法（例えば、特許文献 4 参照）。

【0008】

炭素数 4 のアルカンジオールと炭素数 5 のアルカンジオールからの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法（例えば、特許文献 5、特許文献 6 参照）。

【0009】

炭素数 4 のアルカンジオールと炭素数 6 のアルカンジオールからの共重合ポリカーボネートジオールを使用する方法（例えば、特許文献 7 参照）等が開示されている。

10

【0010】

【特許文献 1】特開昭 60 - 195117 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 289616 号公報

【特許文献 3】特開平 2 - 158617 号公報

【特許文献 4】特開平 3 - 140318 号公報

【特許文献 5】特開平 4 - 7327 号公報

【特許文献 6】特開平 5 - 32754 号公報

【特許文献 7】特開平 5 - 51428 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、これらの共重合ポリカーボネートジオールを使用したポリウレタン樹脂は適度の弾性となり、低温特性も改善されるものの、ポリウレタン樹脂を湿式凝固して得られる多孔質シートは微多孔性および柔軟性において十分とは言い難い。

すなわち、本発明の目的は、ポリウレタン樹脂を湿式凝固して得られる多孔質シートが均一微多孔で柔軟性に富んだ風合いを有する多孔質シート材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、炭素数が 4 以上 6 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール (a1) と炭素数が 7 以上 12 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール (a2) からなる高分子ジオール (A)、有機ジイソシアネート (B) および鎖伸長剤 (C) を反応させてなることを特徴とする合成皮革用ポリウレタン樹脂、およびそれからなる多孔質シート材料である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂からなる多孔質材料は下記の効果を有する。

1. 均一微多孔で、柔軟な風合いのシートを形成する。
2. 耐加水分解性、耐候性に優れる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の合成皮革用ポリウレタン樹脂 (D) は、高分子ジオール (A)、有機ジイソシアネート (B) および鎖伸長剤 (C) を反応させてなる。

【0015】

本発明で用いられる高分子ジオール (A) は炭素数が 4 以上 6 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール (a1) と炭素数が 7 以上 12 以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオール (a2) からなる。

【0016】

50

高分子ジオール ( A ) はポリカーボネートジオール ( a 1 ) とポリカーボネートジオール ( a 2 ) からなり、任意の比率で使用することができる。

( a 1 ) と ( a 2 ) の合計量に対する ( a 1 ) の百分率重量 % は凝固速度が早過ぎることのないよう、10%以上が好ましく、15%以上がさらに好ましく、20%以上が最も好ましく、凝固速度が遅過ぎることのないよう、80%以下が好ましく、70%以下がさらに好ましく、60%以下が最も好ましい。

また、炭素数が3以下のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオールを使用すると得られるポリウレタン樹脂は親水性が大きくなり過ぎることから、湿式製膜したとき凝固速度が遅くなり、得られる多孔質シートが膠着するなど外観が不良となり、好ましくない。また、炭素数13以上のアルカンジオールからなるポリカーボネートジオールを使用すると得られるポリウレタン樹脂は疎水性が大きくなり過ぎることから、湿式製膜したとき凝固速度が速く、巨大孔を含む不均一なセル状態の多孔質シートとなり、好ましくない。

10

( a 1 ) と ( a 2 ) の使用比率を調整することにより、ポリウレタン樹脂の溶液を湿式製膜する際、ポリウレタン樹脂の凝固速度と、ポリウレタン樹脂溶液の溶媒が凝固浴溶媒と置換される速度とがバランス良く調和されることにより、得られる多孔質シートが均一微多孔で柔軟性に富んだ多孔質シートとなる。

#### 【0017】

( a 1 ) は、炭素数が4以上6以下、好ましくは5及び6、さらに好ましくは6のアルカンジオールの一種以上からなる低分子ジオールと低級アルコール(メタノールなど)の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカ-ボネートジオールである。炭素数が4以上6以下のアルカンジオールとしては1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールが挙げられ、これらのうち好ましいのは1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールであり、さらに好ましいのは、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールであり、最も好ましいのは、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールである。

20

30

#### 【0018】

( a 2 ) は、炭素数が7以上12以下、好ましくは9以上11以下、さらに好ましくは9及び10、最も好ましくは9のアルカンジオールの1種以上からなる低分子ジオールと低級アルコール(メタノールなど)の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカ-ボネートジオールである。炭素数が7以上12以下のアルカンジオールとしては1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールが挙げられ、これらのうち好ましいのは1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールおよびこれらの2種以上の混合ジオールであり、さらに好ましいのは1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオールから選ばれる2種以上の混合ジオールであり、特に好ましいのは1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールから選ばれる2種以上の混合ジオールである。

40

#### 【0019】

( a 1 ) と ( a 2 ) は、柔軟性の観点から、共重合ポリカーボネートジオールであるこ

50

とが好ましい。また ( a 1 ) と ( a 2 ) は、柔軟性の観点から、直鎖アルカンジオールと側鎖を有するアルカンジオールとの共重合ポリカーボネートジオールであることがさらに好ましい。

【 0 0 2 0 】

( a 1 ) の共重合ポリカーボネートジオールの例としては、1, 4 - ブタンジオール / 1, 5 - ペタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 5 - ペタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、ネオペンチルグリコール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の混合共重合ポリカーボネートジオールが挙げられ、これらのうち好ましいのは1, 5 - ペタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、ネオペンチルグリコール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の混合共重合ポリカーボネートジオールが挙げられ、特に好ましいのは3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール / 1, 6 - ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオールである。

10

20

【 0 0 2 1 】

( a 2 ) の共重合ポリカーボネートジオールの例としては、1, 7 - ヘプタンジオール / 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 8 - オクタンジオール / 1, 9 - ノナンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 1, 10 - デカンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 1, 12 - ドデカンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 7 - ジメチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 8 - ジメチル - 1, 9 - ノナンジオール共重合ポリカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の混合共重合ポリカーボネートジオールが挙げられ、これらのうち好ましいのは1, 9 - ノナンジオール / 1, 10 - デカンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 7 - ジメチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 9 - ノナンジオール / 2, 8 - ジメチル - 1, 9 - ノナンジオール共重合ポリカーボネートジオールおよびこれらの2種以上の混合共重合ポリカーボネートジオールが挙げられ、特に好ましいのは1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオールである。

30

40

【 0 0 2 2 】

また、高分子ジオール ( A ) は、柔軟性の観点から、( a 1 ) と ( a 2 ) のいずれかが共重合ポリカーボネートジオールであることが好ましく、柔軟性の観点から、( a 1 ) と ( a 2 ) のいずれもが共重合ポリカーボネートジオールであることがさらに好ましい。

( a 1 ) と ( a 2 ) のいずれかが共重合ポリカーボネートジオールである例としては、1, 6 - ヘキサンジオールポリカーボネートジオールと1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 6 - ヘキサンジオールポリカーボネートジオールと1, 9 - ノナンジオール / 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 4 - ブタンジオール / 1, 5

50

- ペンタンジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオールポリカーボネートジオール、1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオールポリカーボネートジオール、1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオールポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオールポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0023】

(a1) と (a2) のいずれもが共重合ポリカーボネートジオールである例としては、  
 1, 4 - ブタンジオール / 1, 5 - ペンタンジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2, 8 - ジメチル - 1, 9 - ノナンジオール共重合ポリカーボネートジオールなどが挙げられ、これらのうち好ましいのは 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール共重合ポリカーボネートジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2, 8 - ジメチル - 1, 9 - ノナンジオール共重合ポリカーボネートジオールなどが挙げられ、特に好ましくは 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオールと 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール共重合ポリカーボネートジオールである。

【0024】

(a1) および (a2) の数平均分子量は風合いの観点から、好ましくは 500 以上、より好ましくは 700 以上、更に好ましくは 1000 以上であり、強度の観点から、好ましくは 5000 以下、より好ましくは 4500 以下、更に好ましくは 4000 以下である。

(a1) および (a2) の数平均分子量は水酸基価より求める。

なお、水酸基価は JIS K 0070 - 1992 (電位差適定方法) に規定された方法で測定する。

【0025】

(a1) および (a2) の製造方法としては、例えば米国特許第 4013702 号や米国特許第 4105641 号およびシネエル (Schneel) 著、ポリマー・レビューズ (Polymer Reviews) 第 9 巻、第 9 ~ 20 頁 (1964) 等に記載された種々の方法が挙げられる。

米国特許第 4013702 号および米国特許第 4105641 号明細書には、1, 6 -

ヘキサジオールと1,4-ブタンジオールの共重合ポリカーボネートジオールの合成の記載がある。これらは、何れも共重合ポリカーボネートジオールの製造方法を開示するものである。

【0026】

高分子ジオール(A)として、上記(a1)および(a2)以外の他の高分子ジオール(a3)をポリウレタン樹脂の物性に悪影響しない範囲で併用することができる。

(a3)は高分子ジオール(A)の合計重量に対して、好ましくは0~40重量%、更に好ましくは5~35重量%併用することができる。

【0027】

他の高分子ジオール(a3)としては数平均分子量500~5,000、好ましくは1,000~4,000のポリエーテルジオールおよびポリエステルジオールが挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては、例えば低分子ジオールにアルキレンオキサイド(以下AOと略記)が付加した構造の化合物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記低分子ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール;環構造を有する低分子ジオール類[ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物など]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0028】

AOとしては、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、テトラヒドロフラン(以下THFと略記)、3-メチル-テトラヒドロフラン(以下3-M-THFと略記)などが挙げられる。

AOは単独でも2種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加でもランダム付加でも両者の混合系でもよい。

これらのAOのうち好ましいのはEO単独、PO単独、THF単独、3-M-THF単独、POおよびEOの併用、POおよび/またはEOとTHFの併用、THFと3-M-THFの併用(併用の場合、ランダム、ブロックおよび両者の混合系)である。

これらのポリエーテルジオールの具体例としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(以下PTMGと略記)、ポリ-3-メチル-テトラメチレンエーテルグリコール、THF/EO共重合ジオール、THF/3-M-THF共重合ジオールなどが挙げられる。これらのうち好ましいのはPTMGである。

【0029】

低分子ジオールへのAOの付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒でまたは触媒(アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒)の存在下(とくにAO付加の後半の段階で)に常圧または加圧下に1段階または多段階で行われる。

【0030】

ポリエステルジオールとしては、低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られるポリエステルジオールや、ラクトンの開環重合により得られるポリラクトンジオールが挙げられる。

上記低分子ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール;環構造を有する低分子ジオール類[ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物など]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0031】

また、ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライ

10

20

30

40

50

ン酸、セバチン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)これらのジカルボン酸のエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステルなど]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられ;ラクトンとしては、  
 - カプリラクトン、  
 - ブチロラクトン、  
 - バレロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

## 【0032】

ポリエステル化は、通常の方法、例えば低分子ジオールとジカルボン酸とを反応(縮合)させる。あるいは開始剤(低分子ジオール)にラクトンを付加させることにより製造することができる。

## 【0033】

これらのポリエステルジオールの具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリカプロラクトンジオールなどが挙げられる。

## 【0034】

有機ジイソシアネート(B)としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。このような有機ジイソシアネートには、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ジイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの変性体(カーボジイミド変性体、ウレタン変性体、ウレトジオン変性体など)およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。

上記芳香族ジイソシアネートの具体例としては、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/2,6-トリレンジイソシアネート、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記)、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

## 【0035】

上記脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサエートなどが挙げられる。

## 【0036】

上記脂環式ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキシル-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

## 【0037】

上記芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート、  
 、  
 '、  
 ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

## 【0038】

これらのうち好ましいものは芳香族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはMDIである。

## 【0039】

鎖伸長剤(C)としては、水、低分子ジオール(例えばエチレングリコール、プロピ

10

20

30

40

50



レングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなど)、脂環式ジオール[1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンなど]、芳香族ジオール[1,4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼンなど]、脂肪族ジアミン(エチレンジアミンなど)、脂環式ジアミン(イソホロンジアミンなど)、芳香族ジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)、芳香脂肪族ジアミン(キシレンジアミンなど)、アルカノールアミン(エタノールアミンなど)、ヒドラジン、ジヒドラジド(アジピン酸ジヒドラジドなど)などおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは水、低分子ジオール、芳香族ジアミンであり、更に好ましくは水、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびこれらの2種以上の混合物である。

上記(C)の数平均分子量は250以下が好ましい。

#### 【0040】

本発明における、ポリウレタン樹脂(D)において、有機ジイソシアネート(B)と、高分子ジオール(A)および鎖伸長剤(C)からなる活性水素基含有化合物との当量比は高重合度のポリウレタン樹脂を製造することができることから、(0.95~1.1):1が好ましく、さらに好ましくは(0.97~1.05):1である。

#### 【0041】

高分子ジオール(A)と鎖伸長剤(C)の活性水素基の当量比は、1:0.2~1.0が好ましく、更に好ましくは1:0.5~5である。

#### 【0042】

本発明のポリウレタン樹脂(D)の製造は通常の方法でよく、例えば高分子ジオール(A)、有機ジイソシアネート(B)および鎖伸長剤(C)を同時に反応させるワンショット法や、(A)および(B)を先に反応させてウレタンプレポリマーを得た後、更に(C)を反応させるプレポリマー法などが挙げられる。

反応温度はポリウレタン化反応に通常採用される温度と同じでよく、好ましくは20~160、更に好ましくは40~80である。

必要であれば、重合停止剤例えばモノアルコール(メタノール、エタノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど)、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミンなど)などを使用することができる。

反応を促進させるために、必要によりポリウレタン反応に通常使用される触媒[例えばアミン系触媒(トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレートなど)など]を使用することができる。触媒の使用量はポリウレタン樹脂に対して1重量%以下が好ましい。

#### 【0043】

本発明のポリウレタン樹脂(D)の製造は、有機溶媒の存在下または非存在下で行われ、非存在下で行った場合には後から有機溶媒を加えるかまたは、一度固形の樹脂を製造した後、溶剤に溶解する方法などを行うことができる。

有機溶媒としては、下記で挙げたものが使用できる。

#### 【0044】

上記ポリウレタン樹脂(D)の製造に用いられる有機溶媒(G)としては、例えばアミド系溶媒[N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略記)、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど];スルホキシド系溶媒[ジメチルスルホキシド(以下DMSOと略記)など];ケトン系溶媒(メチルエチルケトンなど);エーテル系溶媒(ジオキサン,THFなど);エステル系溶媒(酢酸メチル,酢酸エチル,酢酸ブチルなど);芳香族系溶媒(トルエン,キシレンなど)などおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはアミド系溶媒であり、特に好ましいものはDMFである。

#### 【0045】

本発明の多孔質シート材料は、ポリウレタン樹脂(D)の溶液(E)を基体に適用し湿

10

20

30

40

50

式処理することにより得られる。

【0046】

上記溶液(E)は上記(D)を上記(G)に溶解させたものであり、溶液(E)の樹脂分濃度は、樹脂強度の観点から10重量%以上が好ましく、粘度安定性、作業性の観点から50重量%以下が好ましい。更に好ましくは12~35重量%である。

【0047】

ポリウレタン樹脂(D)、およびその溶液(E)には必要により酸化チタンなどの着色剤、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系など)や酸化防止剤[4,4-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-1-ブチルフェノール)などのヒンダードフェノール;トリフェニルホスファイト、トリクロルエチルホスファイトなどの有機ホスファイトなど]などの各種安定剤、無機充填剤(炭酸カルシウムなど)および公知の凝固調整剤[高級アルコール;セチルアルコール、ステアリルアルコールなど(特公昭42-22719号公報)、結晶性有機化合物;精製されたオクタデシルアルコール、精製されたステアリルアルコールなど(特公昭56-41652号公報)、疎水性ノニオン系界面活性剤;ソルビタンモノステアレート、ソルビタンパルミテートなど(特公昭45-39634号公報および特公昭45-39635号公報)]などを添加させることができる。これらの各添加剤の合計添加量(含有量)はポリウレタン樹脂(D)に対して10重量%以下が好ましく、0.5~5重量%がさらに好ましい。

【0048】

本発明のポリウレタン樹脂(D)の凝固価は凝固速度の観点から好ましくは2以上、より好ましくは2.3以上、更に好ましくは2.5以上であり、また、5以下が好ましく、より好ましくは4.7以下、更に好ましくは4.5以下である。

凝固価とは、ポリウレタン樹脂の1重量%DMF溶液を作成し、この溶液100gを25に温度調整しながら、スターラーで攪拌しつつ、25の水を滴下する。この際、この溶液(透明な溶液)が白濁するに要した滴下水量(ml)のことである。

凝固価はポリウレタン樹脂の親水性の度合いを表し、ポリウレタン樹脂の溶液を基体に付与し湿式製膜法により多孔質シートを製造する際、のポリウレタン樹脂の凝固速度の指標となる。

例えば、疎水性の大きい高分子ジオールを使用するとポリウレタン樹脂の凝固価は小さくなり、親水性の大きい高分子ジオールを使用するとポリウレタン樹脂の凝固価は大きくなる。

【0049】

上記ポリウレタン樹脂(D)の数平均分子量は樹脂強度の観点から20,000以上が好ましく、粘度安定性、作業性の観点から500,000以下が好ましい。更に好ましくは30,000以上、150,000以下である。

上記ポリウレタン樹脂(D)の数平均分子量はゲルパーメーションクロマトグラフィーにより求めたものである、例えば以下の条件で測定される。

機器:東ソー(株)社製HLC-8220

カラム:東ソーTSKgel-M

溶媒:DMF

温度:40

校正:ポリスチレン

【0050】

本発明の多孔質シート材料の製造において使用される基体は、とくに限定はなく種々のものが使用でき、例えば天然または合成繊維(ウール、コットン、ポリアミド、ポリエステル、レーヨンなどおよびこれらの2種以上の混合繊維)からなる織布、編布、不織布、フェルト、起毛布や紙、プラスチック、フィルム、金属板、ガラス板等が挙げられる。本発明では、これら基体より剥がしてシート材料にすることも、また基体と一体になったシート材料にすることもできる。

【0051】

ポリウレタン樹脂の溶液（E）を基体に適用し湿式処理するにあたり、該溶液の適用（塗布および/または含浸）および湿式処理は、通常の湿式処理の方法、例えば米国特許第3284274号10～11欄記載の（a）、（b）、（c）、（d）の方法で行うことができる。湿式処理に用いる液体（非溶媒）としては、本発明のポリウレタン樹脂を溶解しない溶媒、例えば水、エチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノエチルエーテルおよびこれらの混合物が挙げられる。好ましいのは水である。凝固浴として上記非溶媒のみを用いても、これと溶媒すなわち、上記有機溶媒（G）（DMF、DMSOなど）との混合溶媒であって本発明のポリウレタン樹脂を溶解しない混合溶媒からなる混合浴を用いても良い。

また、水、水蒸気により凝固させる方法、水蒸気により部分凝固させ次いで凝固浴中へ浸漬する方法でもよい。ポリウレタン樹脂溶液に非溶剤、すなわち上記非溶媒を加えてコロイド状分散液として基体に適用し、凝固浴中へ浸漬してもよい。凝固浴の温度は20～60が好ましい。

#### 【0052】

湿式処理後は通常の方法で脱溶剤、洗浄（水、メタノールなどにより実施）、乾燥される。脱溶剤促進にアニオン、ノニオンまたはカチオンまたは両性の界面活性剤を使用することもできる。また、英国特許第1168872号記載の方法により架橋処理を行うこともできる。

#### 【0053】

本発明から得られた多孔質シート材料はこのまま使用することも可能である。更に各種特性を付与する意味から、積層体として用いることもできる。すなわち、多孔質シート材料の上にポリウレタン樹脂溶液や他のポリマー（例えば塩化ビニル、セルロース系樹脂等）溶液やエマルジョンを塗工し乾燥して得られる積層体として、あるいは別途離型紙の上に塗工した上記ポリマー溶液やエマルジョンを乾燥して得た塗膜と張り合わせた後で、離型紙を剥がして得られる積層体として用いたりすることも可能である。

#### 【0054】

本発明のポリウレタン樹脂から得られる多孔質シート材料は、優れた湿式製膜性、耐加水分解性および耐候性を有し、均一微多孔を有しているため風合いの点でも柔軟で優れている。

従って、本発明のポリウレタン樹脂から得られる多孔質シート材料は皮革代替品として靴、鞆、家具、車両シート等広範な用途に極めて有用である。

#### 【0055】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例および比較例中の部は重量部、%は重量%を表す。

#### 【0056】

まお、試験例中の粘度、多孔質シートの評価は次の方法に従って行った。

##### [1] 粘度

試料（ポリウレタン樹脂溶液）を20の恒温水槽で5時間温調した後、B型粘度計〔東機産業（株）社製BH型粘度計〕、No.7号ローター、回転数20rpmで測定した。

##### [2] 多孔質シートの評価

###### (1) 多孔質シートの作成

ポリウレタン樹脂溶液を固形分濃度15%となるようDMFで希釈調製した後、ポリエステルフィルム上に1mm（ウェット厚さ）コーティングし、35に調整した30%DMF水溶液に30分浸漬して凝固させた。次いで60の温水で30分間および25の水で20分間洗浄した。次いで80で熱風乾燥して、ポリエステルフィルムからシートを剥がし、多孔質シートを得た。

###### (2) 多孔質シートの評価方法

シートの評価は以下のように行った。

断面セル状態：シート断面を電子顕微鏡（メーカー：日立製作所 型番：S-800）

で観察した。

風合い：判定は手の触感による官能試験で行った。

膜密度：得られたシートを10cm×10cmに切り採り、重量(t1)および膜厚(v1)を測定し、膜密度を算出した。

$$\text{膜密度 (g/cm}^3\text{)} = t1 / (v1 \times 10 \times 10)$$

#### 【0057】

##### 実施例1

攪拌機および温度計を備えた四つ口フラスコに、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の3-メチル-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール(モル%比:30/70)共重合ポリカーボネートジオール60部、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,9-ノナンジオール/2-メチル-1,8-オクタンジオール(モル%比:15/85)共重合ポリカーボネートジオール140部、エチレングリコール(以下EGと略記)12.7部、MDI77.5部およびDMF677部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で70℃で15時間反応させ、樹脂濃度30%、粘度90,000mPa·s/20℃、凝固価3.3のポリウレタン樹脂(D-1)の溶液を得た。

#### 【0058】

##### 実施例2

実施例1と同様の反応容器に、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の3-メチル-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール(モル%比:30/70)共重合ポリカーボネートジオール100部、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,9-ノナンジオール/2-メチル-1,8-オクタンジオール(モル%比:15/85)共重合ポリカーボネートジオール100部、1,4-ブタンジオール(以下1,4-BGと略記)15.2部、MDI68.5部およびDMF662部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で65℃で20時間反応させ、樹脂濃度30%、粘度85,000mPa·s/20℃、凝固価4.3のポリウレタン樹脂(D-2)の溶液を得た。

#### 【0059】

##### 実施例3

実施例1と同様の反応容器に、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の3-メチル-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール(モル%比:50/50)共重合ポリカーボネートジオール80部、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,9-ノナンジオール/2-メチル-1,8-オクタンジオール(モル%比:15/85)共重合ポリカーボネートジオール120部、1,4-BG19.2部、MDI79.8部およびDMF698部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で65℃で20時間反応させ、樹脂濃度30%、粘度80,000mPa·s/20℃、凝固価3.8のポリウレタン樹脂(D-3)の溶液を得た。

#### 【0060】

##### 実施例4

実施例1と同様の反応容器に、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール(モル%比:20/80)共重合ポリカーボネートジオール40部、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,9-ノナンジオール/2-メチル-1,8-オクタンジオール(モル%比:15/85)共重合ポリカーボネートジオール160部、1,4-BG19.2部、MDI79.8部およびDMF698部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で65℃で20時間反応させ、樹脂濃度30%、粘度80,000mPa·s/20℃、凝固価3.0のポリウレタン樹脂(D-4)の溶液を得た。

#### 【0061】

##### 実施例5

実施例1と同様の反応容器に、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の3-メチル-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール(モル%比:30/70)共重合ポリカーボネートジオール70部、数平均分子量2,000(水酸基価から計算)の1,

9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール (モル%比: 15 / 85) 共重合ポリカーボネートジオール 130部、MDI 70部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 80 で 3 時間反応させ、NCO末端ウレタンプレポリマー (NCO% = 5.43%) を得た。ウレタンプレポリマーを室温まで冷却した後、DMF 810部を仕込み均一に溶解し、NCO% = 1.29%のウレタンプレポリマー溶液とした。次に水 2.9部を加え 55 で 6 時間反応させた後メタノール 10部を加え反応を停止して、樹脂濃度 25%、粘度 20,000 mPa・s / 20、凝固価 3.5のポリウレタン樹脂 (D - 5) の溶液を得た。

【0062】

比較例 1

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 2,000 (水酸基価から計算) の 3 - メチル - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール (モル%比: 30 / 70) 共重合ポリカーボネートジオール 200部、1, 4 - BG 19.2部、MDI 79.8部および DMF 698部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 70 で 15 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 80,000 mPa・s / 20、凝固価 6.3のポリウレタン樹脂 (D - 6') の溶液を得た。

【0063】

比較例 2

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 2,000 (水酸基価から計算) の 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール (モル%比: 15 / 85) 共重合ポリカーボネートジオール 200部、EG 8.1部、MDI 59部および DMF 623部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 65 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 80,000 mPa・s / 20、凝固価 1.8のポリウレタン樹脂 (D - 7') の溶液を得た。

【0064】

比較例 3

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 1,950 (水酸基価から計算) の 3 - メチル - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール (モル%比: 20 / 80) 共重合ポリカーボネートジオール 1モル (1,950部) と MDI 4モル (1,000部) および 1, 4 - BG 3モル (270部) を DMF 中で窒素雰囲気下 70 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 130,000 mPa・s / 20、凝固価 6.8のポリウレタン樹脂 (D - 8') の溶液を得た。

【0065】

比較例 4

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 2,000 (水酸基価から計算) の 1, 6 - ヘキサジオール / 1, 5 - ペンタンジオール (モル%比: 50 / 50) 共重合ポリカーボネートジオール 200部、1, 4 - BG 18部、MDI 75部および DMF 684部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 65 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 70,000 mPa・s / 20、凝固価 7.2のポリウレタン樹脂 (D - 9') の溶液を得た。

【0066】

比較例 5

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 2,000 (水酸基価から計算) の 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール / シクロヘキサジメタノール (モル%比: 60 / 30 / 10) 共重合ポリカーボネートジオール 200部、1, 4 - BG 18部、MDI 75部および DMF 684部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 65 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 75,000 mPa・s / 20、凝固価 1.9のポリウレタン樹脂 (D - 10') の溶液を得た。

【0067】

比較例 6

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 1,798 (水酸基価から計算) の 1,4-BG / 1,5-ペンタンジオール (モル%比: 50 / 50) 共重合ポリカーボネートジオール 180 部、1,4-BG 18 部、MDI 75 部および DMF 673 部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 65 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 80,000 mPa·s / 20、凝固価 8.8 のポリウレタン樹脂 (D-11') の溶液を得た。

【0068】

比較例 7

実施例 1 と同様の反応容器に、数平均分子量 2,000 (水酸基価から計算) の 1,4-BG / 1,6-ヘキサンジオール (モル%比: 73 / 27) 共重合ポリカーボネートジオール 200 部、1,4-BG 26 部、MDI 100 部および DMF 760 部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 65 で 20 時間反応させ、樹脂濃度 30%、粘度 75,000 mPa·s / 20、凝固価 8.8 のポリウレタン樹脂 (D-12') の溶液を得た。

10

【0069】

実施例 6 ~ 10 および比較例 8 ~ 14

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 7 で得られたポリウレタン樹脂を使用して実施例 6 ~ 10 および比較例 8 ~ 14 の多孔質シートを、上記記載の方法で作成した。その断面セル状態、風合いおよび膜密度を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0070】

【 表 1 】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
ホリウレタン樹脂 (多孔質シート)	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6'	D-7'	D-8'	D-9'	D-10'	D-11'	D-12'
断面セル状態	均一 微細孔	均一 微細孔	均一 微細孔	均一 微細孔	均一 微細孔	巨大孔部 と無孔質 部混在、 無孔質部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 巨大孔部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 無孔質部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 無孔質部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 巨大孔部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 無孔質部 が多い	巨大孔部 と無孔質 部混在、 無孔質部 が多い
風合い	柔軟	柔軟	柔軟	柔軟	柔軟	硬い	やや硬い	硬い	硬い	やや硬い	硬い	硬い
膜密度(g/c)	0.35	0.41	0.38	0.33	0.32	0.83	0.61	0.98	1.05	0.58	1.05	1.07

10

20

30

40

## 【 0 0 7 1 】

本発明のポリウレタン樹脂から得られる多孔質シート材料は、靴、鞆、衣料、家具、車両シート等の天然皮革代替品に適用できる。



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB04 DC50 DE02 HA01 HA07 HC12 HC13 HC17  
HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 JA02 JA12 QA07  
QC01 QC05 QD03 RA03