



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119895095 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 25

(21) 申请号 202380060836.8

(22) 申请日 2023.10.25

(30) 优先权数据

2022-174181 2022.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038438 2023.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095846 JA 2024.05.10

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 木村骏一 山科诚 柳泽智

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 赵阳

(51) Int.Cl.

D06N 3/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

人造皮革及其制造方法

(57) 摘要

人造皮革,其包含由平均单纤维直径为0.1 μm 以上10.0 μm 以下的聚酯极细纤维构成的纤维质基材、和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素,所述人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下,将所述人造皮革在25°C的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率为50质量%以上80质量%以下,将所述人造皮革在25°C的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量为50000以上100000以下。提供为不使用有机溶剂的环保型工艺的、并且兼顾柔软的手感和优异的耐久性的人造皮革及其制造方法。

1. 人造皮革,其包含由平均单纤维直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下的聚酯极细纤维构成的纤维质基材、和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素,其中,所述人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下,将所述人造皮革在 25°C 的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率为50质量%以上80质量%以下,将所述人造皮革在 25°C 的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量为50000以上100000以下。

2. 根据权利要求1所述的人造皮革,其中,人造皮革的表观密度为 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯包含源自聚酯多元醇的构成成分。

4. 根据权利要求3所述的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯还包含源自聚碳酸酯多元醇的构成成分。

5. 根据权利要求1或2所述的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯具有N-酰基脲键及/或异脲键。

6. 权利要求1所述的人造皮革的制造方法,其依次包括下述工序(1)~工序(4):

工序(1):以络合前后的密度变化率成为2.5倍以上3.5倍以下的方式,对包含极细纤维显现型纤维的无纺布实施络合处理,形成纤维质基材;

工序(2):使含有重均分子量为50000以上100000以下的聚氨酯前体、和交联剂的水分散液含浸于所述纤维质基材,接着,进行加热干燥处理,形成包含纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的含浸片材;

工序(3):使聚酯极细纤维从所述含浸片材的极细纤维显现型纤维显现,形成包含由聚酯极细纤维构成的纤维质基材和所述具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的热处理前片材;

工序(4):于 150°C 以上 200°C 以下的气氛温度对所述热处理前片材以5分钟以上20分钟以下进行热处理。

7. 根据权利要求6所述的人造皮革的制造方法,其中,所述交联剂为碳二亚胺系交联剂。

8. 根据权利要求6或7所述的人造皮革的制造方法,其中,在所述工序(1)中,相对所述极细纤维显现型纤维的质量而言赋予0.01质量%以上3质量%以下的有机硅。

人造皮革及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及人造皮革及其制造方法。

背景技术

[0002] 主要包括无纺布等纤维质基材和聚氨酯的人造皮革具有天然皮革没有的优异特征,其在衣物、家具、车辆内部装饰材料用途等中的使用正在逐年扩大。而且,在制造这样的人造皮革时,正在研究使用更环保的、使聚氨酯树脂分散至水中而成的水分散型聚氨酯的方法来代替以往的使用有机溶剂系的聚氨酯的方法。

[0003] 迄今为止,提出了几种用于获得这样的人造皮革的方法。

[0004] 例如,专利文献1中提出了对于纤维质基材,在赋予特定量的特定皂化度及特定聚合度的聚乙烯醇之后,赋予水分散型聚氨酯,然后除去聚乙烯醇的方法。而且,记载了根据该方法能够获得实现优美的外观和柔软的手感并且具有良好的耐磨损性的片状物。

[0005] 另外,专利文献2中提出了依次包括使含有特定的高分子弹性体、特定量的含1价阳离子的无机盐、以及交联剂的水分散液含浸于包含极细纤维显现型纤维的纤维质基材、接着于特定温度进行加热处理的高分子弹性体含浸工序、极细纤维显现工序、干燥工序以及起毛工序的方法。而且,记载了根据该方法能够获得兼顾柔软的手感和优异的耐光性的片状物。

[0006] 而且,专利文献3中提出了在从海岛型复合纤维中除去海成分的前后,分别使水性乳液的聚氨酯含浸、固着的方法。而且,记载了根据该方法能够制造物理机械特性、耐磨损性以及外观最佳的仿麂皮革型极细纤维状无纺布。

[0007] 进而,专利文献4中提出了在极细纤维显现工序的前后分别进行使含有特定的高分子弹性体、特定量的含1价阳离子的无机盐、以及交联剂的水分散液含浸于包含极细纤维显现型纤维的纤维质基材,接着于特定温度进行加热处理的高分子弹性体含浸工序的方法。而且,记载了根据该方法能够获得柔软性、耐化学品性以及耐染色性优异的片状物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2014/042241号

[0011] 专利文献2:国际公开第2021/125032号

[0012] 专利文献3:日本特开2003-306878号公报

[0013] 专利文献4:国际公开第2021/125029号

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 在专利文献1公开的方法中,通过对聚氨酯与极细纤维之间的粘接状态进行适度地调整,从而同时实现了柔软的手感和耐久性,但需要进行聚乙烯醇的溶出处理,因此在制造效率方面仍有改善空间。

[0016] 在专利文献2公开的方法中,聚氨酯与极细纤维之间的粘接状态适度缓和,即使不赋予聚乙烯醇,也实现了柔软的手感。但是,从以耐磨损性为代表的耐久性的观点考虑,仍有改善的空间。

[0017] 在专利文献3、4公开的方法中,通过以2次赋予聚氨酯,同时实现了柔软的手感和耐久性。但是,由于分2个阶段赋予聚氨酯,因此在制造效率方面仍有改善的空间。

[0018] 因此,鉴于上述课题,本发明的目的在于提供为不使用有机溶剂的环保型工艺、且能够兼顾柔软的手感和优异的耐久性的人造皮革及其制造方法。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 为了实现上述目的,本申请的发明人经过了反复研究,结果发现,通过使用具有亲水性基团的聚氨酯作为人造皮革中的水分散型聚氨酯,进而以N,N-二甲基甲酰胺(以下,有时简称为DMF)中浸渍后的具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率、以及溶解于DMF的成分的重均分子量在特定的范围内的方式进行调整,从而能够以高水平兼顾人造皮革的柔软性和耐磨损性。另外发现,在制造工序中,在将纤维质基材中的纤维的络合度提高至特定范围的情况下,人造皮革具有更高的耐久性。

[0021] 本发明基于这些见解而完成,根据本发明,可提供以下发明。

[0022] [1]人造皮革,其包含由平均单纤维直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下的聚酯极细纤维构成的纤维质基材、和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素,其中,所述人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下,将所述人造皮革在 25°C 的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率为50质量%以上80质量%以下,将所述人造皮革在 25°C 的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量为50000以上100000以下。

[0023] [2]根据所述[1]中记载的人造皮革,其中,人造皮革的表观密度为 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0024] [3]根据所述[1]或[2]中记载的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯包含源自聚酯多元醇的构成成分。

[0025] [4]根据所述[3]中记载的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯还包含源自聚碳酸酯多元醇的构成成分。

[0026] [5]根据所述[1]~[4]中任一项记载的人造皮革,其中,所述具有亲水性基团的聚氨酯具有N-酰基脲键及/或异脲键。

[0027] [6]所述[1]~[5]中任一项记载的人造皮革的制造方法,其依次包括下述工序(1)~工序(4):

[0028] 工序(1):以络合前后的密度变化率成为2.5倍以上3.5倍以下的方式,对包含极细纤维显现型纤维的无纺布实施络合处理,形成纤维质基材;

[0029] 工序(2):使含有重均分子量为50000以上100000以下的聚氨酯前体、和交联剂的水分散液含浸于所述纤维质基材,接着,进行加热干燥处理,形成包含纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的含浸片材;

[0030] 工序(3):使聚酯极细纤维从所述含浸片材的极细纤维显现型纤维显现,形成包含由聚酯极细纤维构成的纤维质基材和所述具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的热处理前片材;

[0031] 工序(4):于150℃以上200℃以下的气氛温度对所述热处理前片材以5分钟以上20分钟以下进行热处理。

[0032] [7]根据所述[6]中记载的人造皮革的制造方法,其中,所述交联剂为碳二亚胺系交联剂。

[0033] [8]根据所述[6]或[7]中记载的人造皮革的制造方法,其中,在所述工序(1)中,相对所述极细纤维显现型纤维的质量而言赋予0.01质量%以上3质量%以下的有机硅。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,能够获得兼顾柔软的手感和优异的耐磨损性的人造皮革。

附图说明

[0036] [图1]图1为用于对本发明的人造皮革涉及的平均绒毛长度的测定方法进行说明的截面概念图。

具体实施方式

[0037] 本发明的人造皮革为包含由平均单纤维直径为0.1μm以上10.0μm以下的聚酯极细纤维构成的纤维质基材、和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的人造皮革,其中,所述人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率为50质量%以上80质量%以下,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量为50000以上100000以下。

[0038] 以下,对上述构成要素进行详细说明,但本发明只要不超出其要旨,则不受以下说明的范围的任何限定,而且,在不脱离本发明的要旨的范围内能够进行各种变更。

[0039] [聚酯极细纤维]

[0040] 关于本发明的人造皮革,作为构成要素之一的纤维质基材由平均单纤维直径为0.1μm以上10.0μm以下的聚酯极细纤维构成。需要说明的是,所谓“聚酯极细纤维”,是指包含下述聚酯系树脂的极细纤维,所谓极细纤维,是指通过后述方法而测定、算出的单纤维直径为“0.1μm以上10.0μm以下的纤维”。

[0041] 需要说明的是,在本发明中,所谓“聚酯系树脂”,是指聚酯单元在重复单元中所占摩尔分率为80摩尔%~100摩尔%的树脂。在没有特别说明的情况下,记载为“...系树脂”的物质也同样。该聚酯系树脂能够制成耐热性、耐光性等优异的人造皮革,作为其具体例,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、以及这些聚酯树脂的混合物、共聚物等。聚酯系树脂可将例如二羧酸及/或其酯形成性衍生物、和二醇作为原料而获得。

[0042] 作为所述聚酯系树脂中使用的二羧酸及/或其酯形成性衍生物,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸及其酯形成性衍生物等。需要说明的是,本发明中所谓的酯形成性衍生物,是指二羧酸的低级烷基酯、酸酐、酰基氯化物等。具体而言,可优选使用甲基酯、乙基酯、羟基乙基酯等。作为本发明中使用的二羧酸及/或其酯形成性衍生物,更优选的实施方式为对苯二甲酸及/或其二甲基酯。

[0043] 作为所述聚酯系树脂中使用的二醇,可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、环己烷二甲醇等。其中可优选使用乙二醇。

[0044] 而且,在所述聚酯系树脂中,根据各种目的,可含有氧化钛粒子等无机粒子、润滑剂、颜料、热稳定剂、紫外线吸收剂、导电剂、蓄热剂及抗菌剂等。

[0045] 作为能够包含于聚酯系树脂中的聚酯系树脂以外的成分的含量,优选为聚酯系树脂中的3质量%以下,更优选为1.5质量%以下。通过使聚酯系树脂以外的成分的含量为3质量%以下,能够对聚酯极细纤维的强度的降低进行抑制,能够制成耐磨损性优异的人造皮革。

[0046] 作为聚酯极细纤维的截面形状,圆形截面、异形截面均可采用。作为异形截面的具体例,可举出椭圆、扁平、三角等多边形、扇形、十字型等。

[0047] 在本发明中,聚酯极细纤维的平均单纤维直径为0.1 μm 以上10.0 μm 以下。通过使聚酯极细纤维的平均单纤维直径为10.0 μm 以下、优选为7.0 μm 以下、更优选为5.0 μm 以下,能够使人造皮革更柔软。另外,能够提高绒头的品质。另一方面,通过使聚酯极细纤维的平均单纤维直径为0.1 μm 以上、优选为0.3 μm 以上、更优选为0.7 μm 以上,从而在进行染色的情况下,能够制成染色后的显色性优异的人造皮革。另外,在进行利用抛光的绒头处理时,能够提高以束状存在的聚酯极细纤维的易分散性、易蓬松性。

[0048] 需要说明的是,本发明中所谓的聚酯极细纤维的单纤维直径、平均单纤维直径是通过以下方法测定、算出的。即,

[0049] (1) 利用扫描型电子显微镜(SEM,例如株式会社KEYENCE制造的“VHX-D500/D510”等)以倍率1000倍对将获得的人造皮革在厚度方向上切断而成的截面进行观察。

[0050] (2) 针对观察面内的任意50根聚酯极细纤维的单纤维直径,在各个聚酯极细纤维截面中以3个方向进行测定。其中,采用异型截面的聚酯极细纤维的情况下,首先测定单纤维的截面积,通过下式算出成为该截面积的圆的直径。将由此获得的直径作为该单纤维的单纤维直径。

[0051] 单纤维直径(μm) = $(4 \times (\text{单纤维的截面积}(\mu\text{m}^2)) / \pi)^{1/2}$

[0052] (3) 算出如上所述获得的合计150点的单纤维直径的算术平均值(μm),将小数点后第二位四舍五入,将其作为聚酯极细纤维的平均单纤维直径(μm)。

[0053] [纤维质基材]

[0054] 本发明中使用的纤维质基材由所述聚酯极细纤维构成。需要说明的是,纤维质基材中允许混合有不同原料的聚酯极细纤维。

[0055] 作为所述纤维质基材的具体的实施方式,可使用所述聚酯极细纤维各自络合而成的无纺布、聚酯极细纤维的纤维束络合而成的无纺布等。其中,从人造皮革的强度、手感的观点考虑,可优选使用聚酯极细纤维的纤维束络合而成的无纺布。从柔软性、手感的观点考虑,特别优选使用构成聚酯极细纤维的纤维束的聚酯极细纤维彼此适度分离而具有1 μm ~100 μm 的空隙的无纺布。这样,聚酯极细纤维的纤维束络合而成的无纺布可通过例如事先将极细纤维显现型纤维络合后使聚酯极细纤维显现而获得。另外,构成聚酯极细纤维的纤维束的聚酯极细纤维彼此适度分离而具有空隙的无纺布可通过例如使用海岛型复合纤维(该海岛型复合纤维能够通过除去海成分而在岛成分之间形成空隙)而获得。

[0056] 作为所述无纺布,可以为短纤维无纺布、长纤维无纺布中的任意,从人造皮革的手

感、品质的观点考虑,更优选使用短纤维无纺布。需要说明的是,所谓短纤维无纺布,是指由纤维长度主要为小于1000mm的纤维构成的无纺布。

[0057] 在使用短纤维无纺布的情况下,构成该短纤维无纺布的纤维的纤维长度优选为25mm以上90mm以下的范围。通过使纤维长度为25mm以上、更优选为35mm以上、进一步优选为40mm以上,从而容易获得因络合而耐磨损性优异的人造皮革。另外,通过使纤维长度为90mm以下、更优选为80mm以下、进一步优选为70mm以下,从而能够获得手感、品质更加优异的人造皮革。

[0058] 在本发明中,使用无纺布作为纤维质基材的情况下,出于提高强度等目的,也可在无纺布内部插入、或层叠、或内衬机织物、针织物。由于能够抑制络合时的损伤、维持强度,因此构成所述机织物、针织物的纤维的平均单纤维直径优选为0.3 μ m以上10 μ m以下。

[0059] 另外,在构成所述机织物、针织物的纤维为复丝的情况下,该复丝的总纤度优选为30dtex以上170dtex以下。通过使构成机织物等的复丝的总纤度为170dtex以下、更优选为150dtex以下,能够获得柔软性优异的人造皮革。另一方面,通过使总纤度为30dtex以上,从而不仅作为人造皮革的制品的形态稳定性提高,而且在通过针刺等使无纺布和机织物等络合一体化时,构成机织物等的纤维不易在人造皮革的表面露出,因此优选。此时,关于机织物,经纱和纬纱的复丝的总纤度可以相同也可以不同。

[0060] 需要说明的是,在本发明中,所述复丝的总纤度是指通过JIS L1013:2010“化学纤维长丝试验方法”的“8.3纤度”的“8.3.1公量纤度b)B法(简便法)”进行测定、算出的值。

[0061] 作为构成所述机织物、针织物的纤维,可使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚乳酸等聚酯、聚酰胺6、聚酰胺66等聚酰胺等合成纤维、纤维素系聚合物等再生纤维、棉、麻等天然纤维等。

[0062] 本发明的人造皮革优选纤维质基材的表观密度为0.25g/cm³以上0.30g/cm³以下。关于纤维质基材的表观密度的范围,通过使其下限为0.25g/cm³以上、更优选为0.26g/cm³以上,从而人造皮革的耐磨损性优异。另一方面,关于所述范围,通过使其上限为0.30g/cm³以下、更优选为0.28g/cm³以下,从而具有亲水性基团的聚氨酯被均匀地赋予,能够制成回弹性优异的人造皮革。在本发明中,纤维质基材的表观密度通过下式算出。

[0063] 纤维质基材的表观密度(g/cm³)=人造皮革的表观密度(g/cm³) $\times$ 人造皮革中的纤维质基材的比率(%)

[0064] 其中,所谓人造皮革中的纤维质基材比率(%),是指用溶剂仅萃取出人造皮革的聚酯极细纤维时,将人造皮革的质量设为100%,通过萃取而减少的的质量的比例。

[0065] [具有亲水性基团的聚氨酯]

[0066] 接下来,本发明的人造皮革包含具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素。以下,对其详细进行进一步说明。

[0067] (1) 具有亲水性基团的聚氨酯

[0068] 首先,本发明中所谓的“亲水性基团”是指“具有活性氢的基团”。作为该具有活性氢的基团的具体例,可举出羟基、羧基、磺酸基、氨基等。从与后述的具有碳二亚胺基的交联剂的反应性的观点考虑,优选羟基或羧基。

[0069] 具有亲水性基团的聚氨酯可通过下述方式获得:使后述的高分子多元醇、有机二异氰酸酯、和具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物反应而形成亲水性预聚物,然后添

加扩链剂并使其反应而得到聚氨酯前体,使该聚氨酯前体与交联剂反应。以下,对此进行详细说明。

[0070] (1-1) 高分子多元醇

[0071] 作为本发明中优选使用的高分子多元醇,可举出聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚碳酸酯系多元醇等。

[0072] 首先,作为聚醚系多元醇,可举出以多元醇、多胺为引发剂而将环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃、表氯醇、及环己烯等单体进行加成·聚合而得到的多元醇、以及以质子酸、路易斯酸及阳离子催化剂等为催化剂将上述单体进行开环聚合而得到的多元醇。具体而言,可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等、及将它们组合而成的共聚多元醇。

[0073] 接着,作为聚酯系多元醇,可举出将各种低分子量多元醇与多元酸缩合而得到的聚酯多元醇、通过将内酯开聚合而得到的多元醇等。

[0074] 作为聚酯系多元醇中使用的低分子量多元醇,例如,可举出选自“乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇”等直链亚烷基二醇、“新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇”等支链亚烷基二醇、1,4-环己二醇等脂环式二醇、及1,4-双(β-羟基乙氧基)苯等芳香族二元醇等中的1种或2种以上。另外,也可将各种环氧烷烃与双酚A加成而得到的加成物用作低分子量多元醇。

[0075] 另一方面,作为聚酯系多元醇中使用的多元酸,例如可举出选自由琥珀酸、马来酸、己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、及六氢间苯二甲酸等组成的组中的1种或2种以上。

[0076] 并且,作为聚碳酸酯系多元醇,可举出通过多元醇与碳酸二烷基酯、或者多元醇与碳酸二芳基酯等、多元醇与碳酸酯化合物的反应而得到的化合物。

[0077] 作为聚碳酸酯系多元醇中使用的多元醇,可使用聚酯系多元醇中使用的低分子量多元醇。另一方面,作为碳酸二烷基酯,可使用碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等,作为碳酸二芳基酯,可使用碳酸二苯基酯等。

[0078] 需要说明的是,本发明中优选使用的高分子多元醇的数均分子量优选为500以上5000以下。通过使高分子多元醇的数均分子量为500以上、更优选为1500以上,能够易于防止人造皮革的手感变硬。另外,通过使数均分子量为5000以下、更优选为4000以下,能够易于维持作为粘结剂的具有亲水性基团的聚氨酯的强度。

[0079] (1-2) 有机二异氰酸酯

[0080] 作为本发明中使用的有机二异氰酸酯,包括碳原子数(不包括NCO基中的碳,以下同样)为6以上20以下的芳香族二异氰酸酯、碳原子数为2以上18以下的脂肪族二异氰酸酯、碳原子数为4以上15以下的脂环式二异氰酸酯、碳原子数为8以上15以下的芳香脂肪族二异氰酸酯、这些二异氰酸酯的改性体(碳二亚胺改性体、氨基甲酸酯改性体、脲二酮改性体等)及它们中2种以上的混合物等。

[0081] 作为上述碳原子数为6以上20以下的芳香族二异氰酸酯的具体例,可举出1,3-及/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4'-及/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下简记为MDI)、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸

酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、及1,5-萘二异氰酸酯等,其中,优选使用形成具有亲水性基团的聚氨酯时的柔软性优异的MDI。

[0082] 作为上述碳原子数为2以上18以下的脂肪族二异氰酸酯的具体例,可举出亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯基甲基己酸酯、双(2-异氰酸酯基乙基)碳酸酯、及2-异氰酸酯基乙基-2,6-二异氰酸酯基己酸酯等。

[0083] 作为上述碳原子数为4以上15以下的脂环式二异氰酸酯的具体例,可举出异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、双(2-异氰酸酯基乙基)-4-亚环己基-1,2-二甲酸酯、及2,5-及/或2,6-降冰片烷二异氰酸酯等。其中,优选使用形成具有亲水性基团的聚氨酯时的耐久性优异的二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

[0084] 作为上述碳原子数为8以上15以下的芳香脂肪族二异氰酸酯的具体例,可举出间苯二甲基二异氰酸酯及/或对苯二甲基二异氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二甲基二异氰酸酯等。

[0085] (1-3) 具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物

[0086] 作为本发明中优选使用的具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物,可举出含有活性氢、和选自非离子性基团、阴离子性基团及阳离子性基团中的一种以上的基团的化合物等。这些含活性氢成分的化合物也能够以用中和剂进行中和而得的盐的状态使用。通过使用该具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物,能够提高后述的人造皮革的制造方法中使用的水分散液的稳定性。

[0087] 作为具有非离子性基团和活性氢的化合物,可举出包含2个以上的活性氢成分或2个以上的异氰酸酯基、且在侧链上具有分子量为250~9000的聚氧乙烯二醇(polyoxyethylene glycol)基等的化合物、及三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷等三元醇等。

[0088] 作为具有阴离子性基团和活性氢的化合物,可举出2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸等含羧基的化合物及它们的衍生物、1,3-苯二胺-4,6-二磺酸、3-(2,3-二羟基丙氧基)-1-丙磺酸等含有磺酸基的化合物及它们的衍生物、以及用中和剂将上述化合物中和而得的盐。

[0089] 作为含有阳离子性基团和活性氢的化合物,可举出3-二甲基氨基丙醇、N-甲基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺等含叔氨基的化合物及它们的衍生物。

[0090] (1-4) 扩链剂

[0091] 作为本发明中使用的扩链剂,可举出水、“乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇及新戊二醇等”低分子二醇、“1,4-双(羟基甲基)环己烷等”脂环式二醇、“1,4-双(羟基乙基)苯等”芳香族二醇、“乙二胺等”脂肪族二胺、“异佛尔酮二胺等”脂环式二胺、“4,4-二氨基二苯基甲烷等”芳香族二胺、“苯二甲胺等”芳香脂肪族二胺、“乙醇胺等”烷醇胺、肼、“己二酸二酰肼等”二酰肼、及它们中2种以上的混合物。

[0092] 上述之中优选的扩链剂为选自水、低分子二醇及芳香族二胺中的物质,进一步优选的扩链剂为选自水、乙二醇、1,4-丁二醇、4,4'-二氨基二苯基甲烷及它们中2种以上的混合物中的物质。

[0093] (1-5) 聚氨酯前体的构成

[0094] 如上所述,本发明中使用的聚氨酯前体通过下述方式制备:使所述高分子多元醇、有机二异氰酸酯、和具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物反应而形成亲水性预聚物,然后添加扩链剂并使其反应。

[0095] (1-6) 交联剂

[0096] 作为本发明中使用的交联剂,可使用在分子内具有2个以上可与已导入至聚氨酯前体中的反应性基团进行反应的反应性基团的交联剂。具体而言,可举出水溶性异氰酸酯化合物、封端异氰酸酯化合物等多异氰酸酯系交联剂、三聚氰胺系交联剂、碳二亚胺系交联剂等。交联剂可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0097] 水溶性异氰酸酯系化合物是在分子内具有2个以上异氰酸酯基的化合物,可举出上述有机二异氰酸酯化合物等。作为市售品,可举出Bayer Material Science株式会社制造的“Bayhydur”(注册商标)系列、及“Desmodur”(注册商标)系列等。

[0098] 封端异氰酸酯系化合物是在分子内具有2个以上封端异氰酸酯基的化合物。封端异氰酸酯基是指,利用胺类、酚类、亚胺类、硫醇类、吡唑类、肟类、活性亚甲基类等封端化剂,将上述有机多异氰酸酯化合物封端而得到的基团。作为其市售品,可举出第一工业制药株式会社的“Elastron”(注册商标)系列、旭化成株式会社制造的“Duranate”(注册商标)系列及三井化学株式会社制造的“Takenate”(注册商标)系列等。

[0099] 作为噁唑啉系交联剂,可举出分子内具有2个以上噁唑啉基(噁唑啉骨架)的化合物。作为市售品,可举出株式会社日本触媒制造的“EPOCROS”(注册商标)系列等。

[0100] 作为碳二亚胺系交联剂,可举出分子内具有2个以上碳二亚胺基的化合物。作为其市售品,可举出日清纺化学株式会社制造的“Carbodilite”(注册商标)系列等。

[0101] 上述交联剂之中,由于反应后得到的具有亲水性基团的聚氨酯的耐久性及柔软性特别优异而特别优选使用碳二亚胺系交联剂。

[0102] (1-7) 具有亲水性基团的聚氨酯的构成

[0103] 从柔软性的观点考虑,具有亲水性基团的聚氨酯优选包含源自聚醚系多元醇的构成成分。通过使具有亲水性基团的聚氨酯包含源自聚醚系多元醇的构成成分,由于其醚键的自由度高而玻璃化转变温度低,并且内聚力也弱,因此能够制成柔软性优异的水分散型聚氨酯。

[0104] 另外,具有亲水性基团的聚氨酯从其耐久性的观点考虑,优选进一步包含源自聚碳酸酯系多元醇的构成成分。通过使具有亲水性基团的聚氨酯包含源自聚碳酸酯的构成成分,由于其碳酸酯基具有的高内聚力而能够制成耐水性、耐热性、耐候性、力学物性优异的具有亲水性基团的聚氨酯。

[0105] 需要说明的是,作为对具有亲水性基团的聚氨酯的构成成分进行确认的方法,将构成人造皮革的聚酯极细纤维从人造皮革溶出,对于不溶物(具有亲水性基团的聚氨酯),通过红外光谱分析(作为分析仪器,例如,日本分光株式会社制造的“FT/IR 4000series”等)、以及热分解GC/MS分析(作为分析仪器,例如,株式会社岛津制作所制造的“GCMS-QP5050A”等)进行分析,能够确认具有亲水性基团的聚氨酯包含源自聚醚多元醇的构成成分、源自聚碳酸酯多元醇的构成成分。需要说明的是,作为能够将构成人造皮革的聚酯极细纤维溶出的溶剂,可使用间甲酚、六氟异丙醇,优选使用能在室温下操作的六氟异丙醇。

[0106] 另外,本发明中使用的具有亲水性基团的聚氨酯优选具有N-酰基脲键及/或异脲

键。N-酰基脲键及/或异脲键通过所述亲水性基团与具有碳二亚胺基的交联剂的反应而形成,在具有亲水性基团的聚氨酯中形成交联结构,从而能够提高具有亲水性基团的聚氨酯的耐久性。

[0107] 需要说明的是,对于具有亲水性基团的聚氨酯中存在上述N-酰基脲基、异脲基的情况而言,只要对人造皮革的截面进行例如飞行时间型二次离子质谱分析(TOF-SIMS分析)等的测绘(mapping)处理(作为分析仪器,例如,ION-TOF公司制造的“TOF.SIMS 5”等)、红外光谱分析(作为分析仪器,例如,日本分光株式会社制造的“FT/IR 4000series等)即可进行分析。

[0108] [人造皮革]

[0109] 本发明的人造皮革为包含所述纤维质基材、和所述具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的人造皮革。而且,关于本发明的人造皮革,所述人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率为50质量%以上80质量%以下,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量为50000以上100000以下。通过满足全部的这3个条件,从而首次实现了制得具有柔软的手感、并且即使进行极高负荷的磨损试验也鲜有发生断裂、穿孔、起球等外观变化之情况的人造皮革。

[0110] 首先,本发明的人造皮革中具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上25质量%以下。通过使具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例为15质量%以上、优选为18质量%以上,从而成为耐磨损性优异的人造皮革。另一方面,通过使含有比例为25质量%以下、优选为22质量%以下,从而能够制成手感柔软的人造皮革。

[0111] 在本发明中,具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例通过以下方法测定、算出。即,

[0112] (1) 从人造皮革切出5cm×5cm的试验片,测定该试验片的质量(M_X)。

[0113] (2) 使该试验片浸渍于六氟异丙醇中,从而将聚酯极细纤维从人造皮革中溶出。

[0114] (3) 用100℃的干燥机对(2)的不溶成分(具有亲水性基团的聚氨酯)进行干燥,测定质量(M_A),利用下式算出人造皮革中的具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例。

[0115] 具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例(%) = $(M_A/M_X) \times 100$ 。

[0116] 另外,关于本发明的人造皮革,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率(以下,有时将其简记为“具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率”)为50质量%以上80质量%以下。具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率与具有亲水性基团的聚氨酯的耐久性及柔软性相关。其下限为50质量%以上、优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上时,由于具有亲水性基团的聚氨酯中不溶于N,N-二甲基甲酰胺的、高分子量且耐久性优异的成分而成为以耐磨损性为代表的耐久性优异的人造皮革。另一方面,具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率的上限为80质量%以下、优选为75质量%以下、进一步优选为70质量%以下时,由于具有亲水性基团的聚氨酯之中溶解于N,N-二甲基甲酰胺的、低分子量且手感优异的成分而成为手感柔软且优异的人造皮革。

[0117] 需要说明的是,本发明中,所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率通过以下方法测定、算出。即,

[0118] (1) 从人造皮革切出5cm×5cm的试验片。

[0119] (2) 使试验片浸渍于六氟异丙醇中,从而将聚酯极细纤维从人造皮革中溶出。

[0120] (3) 用100℃的干燥机对(2)的不溶成分(具有亲水性基团的聚氨酯)进行干燥,测定质量(M_a)后在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时,用100℃的干燥机对不溶成分进行干燥后,测定质量(M_p),利用下式算出在N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的质量保持率。

[0121]
$$\text{N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的质量保持率}(\%) = (M_p/M_a) \times 100$$

[0122] (4) 进行3次测定,算出所得值的算术平均值(%),将小数点后第二位四舍五入。

[0123] 另外,所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率可通过使用的具有亲水性基团的聚氨酯的重均分子量、交联度进行调整。例如,具有亲水性基团的聚氨酯的重均分子量可通过所使用的聚氨酯前体的重均分子量、加热处理的气氛温度、处理时间进行调整。随着重均分子量增大,质量保持率有变大的倾向;随着具有亲水性基团的聚氨酯的交联度增高,质量保持率有变大的倾向。

[0124] 而且,关于本发明的人造皮革,将所述人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后在该N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分的重均分子量(以下,有时简记为“溶解成分的重均分子量”)为50000以上100000以下。溶解成分作为人造皮革的构成要素的具有亲水性基团的聚氨酯之中分子量较低的成分,该“溶解成分的重均分子量”实质上相当于为获得作为人造皮革的构成要素的具有亲水性基团的聚氨酯而用的聚氨酯前体的重均分子量。关于溶解成分的重均分子量的范围,通过使其下限为50000以上、更优选为60000以上,从而能够提高具有亲水性基团的聚氨酯的强度、耐久性。另一方面,关于所述范围,通过使其上限为100000以下、更优选为90000以下、进一步优选为80000以下,从而能够制成手感柔软的人造皮革。

[0125] 需要说明的是,本发明中,关于所述溶解成分的重均分子量,将人造皮革在25℃的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后使在N,N-二甲基甲酰胺中溶解着的成分干燥,然后通过凝胶渗透色谱(GPC)而能够求出,在下述条件下进行测定。

[0126] • 仪器:例如东曹株式会社制造的“HLC-8220”等

[0127] • 色谱柱:例如东曹株式会社制造的“TSKgel α -M”等

[0128] • 溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)

[0129] • 温度:40℃

[0130] • 校正用标准试样:聚苯乙烯(例如东曹株式会社制造的“TSK standard POLYSTYRENE”等)。

[0131] 另外,所述溶解成分的重均分子量可通过使用的具有亲水性基团的聚氨酯的重均分子量及热处理的气氛温度、热处理时间进行调整。

[0132] 本发明的人造皮革优选人造皮革的表观密度为0.30g/cm³以上0.40g/cm³以下。通过使人造皮革的表观密度为0.30g/cm³以上、更优选为0.32g/cm³以上、进一步优选为0.34g/cm³以上,从而成为耐磨损性优异的人造皮革。另一方面,通过使人造皮革的表观密度为0.40g/cm³以下、优选为0.38g/cm³以下,从而能够制成手感柔软的人造皮革。

[0133] 需要说明的是,本发明中,关于人造皮革的表观密度,使用JIS L1913:2010“一般无纺布试验方法”6.1.1(厚度A法)及6.2(每单位面积的质量)中规定的方法对人造皮革的

厚度及每单位面积的质量进行测定,利用下式而算出。

[0134] 人造皮革的表观密度(g/cm^3) = 人造皮革的每单位面积的质量(g/cm^2) / 人造皮革的厚度(cm)。

[0135] 本发明的人造皮革优选至少一侧表面具有 $150\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下的绒头。关于该绒头,通过使其长度(以下,有时简记为“绒头长度”)为 $150\mu\text{m}$ 以上、优选为 $200\mu\text{m}$ 以上,能够制成具有仿麂皮样的优美外观的人造皮革。另一方面,通过使绒头长度为 $400\mu\text{m}$ 以下、优选为 $350\mu\text{m}$ 以下,能够抑制污垢进入绒头的内部,能够制成长时间的实际使用时污染也少、外观优异的人造皮革。

[0136] 在人造皮革具有绒头的情况下,所述绒头长度通过以下方法算出。

[0137] (1) 使用棉绒刷等,以所述绒头倒立的状态,利用扫描型电子显微镜(SEM,例如,株式会社KEYENCE制造的“VHX-D500/D510”等)以倍率50~100倍拍摄人造皮革的截面。

[0138] (2) 在拍摄的SEM图像中,根据图1所示的人造皮革的截面的示意图,在与人造皮革的底面(图1中 L_B)平行的线(图1中 L_A 上)以 $200\mu\text{m}$ 间隔画10根垂线。

[0139] (3) 在绒头部(图中1)与作为该绒头部以外的部分的基体部(图中2)的边界线(L_0)、和上述垂线的交点上标记点 $P_1 \sim P_{10}$ 。

[0140] (4) 对通过点 $P_1 \sim P_{10}$ 的各自的垂线与绒头层的前端相交的点 $Q_1 \sim Q_{10}$ 进行标记。

[0141] (5) 将点 P_1 与 Q_1 的距离设为 R_1 。同样地,求出 $R_2 \sim R_{10}$,算出 $R_1 \sim R_{10}$ 的平均值(算术平均)作为本发明中的绒头长度。

[0142] 本发明的人造皮革优选在JIS L1096:2005“机织物及针织物的面料试验方法”的“8.19磨损强度及摩擦变色性”的“8.19.5E法(马丁代尔法)”中规定的马丁代尔磨损试验中以磨损次数5万次进行测定时的磨损减量为30mg以下。从能够抑制人造皮革的外观劣化的观点考虑,磨损减量更优选为25mg以下。

[0143] 需要说明的是,所述磨损减量可通过使人造皮革中的所述具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例、将人造皮革在 25°C 的N,N-二甲基甲酰胺中浸渍24小时后的所述具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率以及包含极细纤维显现型纤维的无纺布在络合前后的密度变化率在所记载的优选范围内来进行调整。

[0144] 通过本发明得到的人造皮革可适合用作:作为家具、椅子及墙壁材料、汽车、电车及航空器等车辆室内的座椅、顶棚及内部装饰等的表皮材料而具有非常优美的外观的内部装饰材料;衬衫、夹克、休闲鞋、运动鞋、男鞋及女鞋等鞋的鞋面、装饰等;包、腰带、钱包等;及用于它们的一部分的衣物用材料;擦拭布、研磨布及CD帘等工业用材料。

[0145] [人造皮革的制造方法]

[0146] 本发明的人造皮革的制造方法优选为依次包括下述工序(1)~工序(4)的人造皮革的制造方法。

[0147] 工序(1):以络合前后的密度变化率成为2.5倍以上3.5倍以下的方式,对包含极细纤维显现型纤维的无纺布实施络合处理,形成纤维质基材;

[0148] 工序(2):使含有重均分子量为50000以上100000以下的聚氨酯前体、和交联剂的水分散液含浸于所述纤维质基材,接着,进行加热干燥处理,形成包含纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的含浸片材;

[0149] 工序(3):使聚酯极细纤维从所述含浸片材的极细纤维显现型纤维显现,形成包含

由聚酯极细纤维构成的纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的热处理前片材;

[0150] 工序(4):于150℃以上200℃以下的气氛温度对所述热处理前片材以5分钟以上20分钟以下进行热处理。

[0151] 以下,对详细内容进行说明。

[0152] <形成纤维质基材的工序>

[0153] 在本工序中,以络合前后的密度变化率成为2.5倍以上3.5倍以下的方式,对包含极细纤维显现型纤维的无纺布实施络合处理,形成纤维质基材

[0154] 作为极细纤维显现型纤维,使用将溶剂溶解性不同的2种成分(岛纤维为芯鞘复合纤维的情况下为2种或3种成分)的热塑性树脂作为海成分和岛成分并使用溶剂等将所述海成分溶解除去而将岛成分形成极细纤维的海岛型复合纤维,从而能够在除去海成分时在岛成分间、即在纤维束内部的极细纤维间赋予适度的空隙,因此从人造皮革的手感、表面品质的观点考虑为优选。

[0155] 作为海岛型复合纤维,从能够获得均匀的单纤维直径的极细纤维的观点考虑,优选使用利用海岛型复合用喷丝头将海成分和岛成分这2种成分(岛纤维为芯鞘复合纤维的情况下为3种成分)相互排列并进行纺丝的高分子相互排列体的方式。

[0156] 作为海岛型复合纤维的海成分,可使用将聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、间苯二甲酸磺酸钠或聚乙二醇等共聚而成的共聚聚酯、及聚乳酸等,从制丝性、易溶出性等观点考虑,可优选使用聚苯乙烯、共聚聚酯。

[0157] 本发明中使用的海岛型复合纤维中的海成分与岛成分的质量比例优选海成分:岛成分=10:90~80:20的范围。海成分的质量比例为10质量%以上时,岛成分容易被充分极细化。另外,海成分的质量比例为80质量%以下时,溶出成分的比例少,因此生产率提高。海成分与岛成分的质量比例更优选海成分:岛成分=20:80~70:30的范围。

[0158] 另外,作为构成纤维质基材的无纺布,如上所述,可使用短纤维无纺布也可使用长纤维无纺布,为短纤维无纺布时,朝向人造皮革的厚度方向的纤维比长纤维无纺布多,在起毛时的人造皮革表面能够获得高的致密感,因此优选。

[0159] 在使用短纤维无纺布作为纤维质基材的情况下,对于获得的极细纤维显现型纤维,优选实施卷曲加工并切割加工成规定长度来获得原棉。卷曲加工、切割加工可使用已知的方法。

[0160] 接着,通过交叉铺网机将得到的原棉制成无纺布。然后,对于得到的无纺布,以络合前后的表观密度变化率成为2.5倍以上3.5倍以下的方式进行络合,从而获得纤维质基材。通过使该络合前后的表观密度变化率为2.5倍以上、更优选为2.7倍以上,纤维间的络合变得充分,耐久性提高。另一方面,通过使表观密度变化率为3.5倍以下、更优选为3.2倍以下,能够在纤维间维持用于赋予具有亲水性基团的聚氨酯的充分的空间。作为使无纺布络合而获得纤维质基材的方法,可使用针刺处理、水刺处理等,为了使络合前后的表观密度变化率在上述范围内,优选进行络合效率高的针刺处理。

[0161] 需要说明的是,络合前后的表观密度变化率是表示纤维质基材的络合程度的指标,可通过下式求出。

[0162] 络合前后的表观密度变化率(倍)=络合后的纤维质基材的表观密度(g/cm³)/络

合前的无纺布的表观密度(g/cm^3)

[0163] 此处,关于络合前、络合后的纤维网的表观密度(g/cm^3),使用JIS L1913:2010“一般无纺布试验方法”的“6.1厚度(ISO法)”的“6.1.1A法”以及“6.2每单位面积的质量(ISO法)”中规定的方法对纤维网的厚度以及每单位面积的质量进行测定,利用下式算出。此处,纤维网包含络合前的无纺布以及络合后的纤维质基材这两者。

[0164] 纤维网的表观密度(g/cm^3) = 纤维网的每单位面积的质量(g/cm^2) / 纤维网的厚度(cm)。

[0165] 另外,作为使无纺布络合而获得纤维质基材的方法,可使用针刺处理、水刺处理等,为了使络合前后的表观密度变化率在上述范围内,优选进行络合效率高的针刺处理。

[0166] 在利用针刺处理进行络合的情况下,为了提高原棉的平滑性、提高络合效率,相对络合前的原棉而言赋予0.01~3质量%的有机硅也是优选的实施方式。通过使有机硅的赋予量为0.01质量%以上、优选为0.05质量%以上,能够提高络合效率。另一方面,通过使有机硅的赋予量为3质量%以下、更优选为1质量%以下,能够抑制加工时纤维质基材大幅伸长而人造皮革的品质降低。

[0167] 在利用针刺处理进行络合的情况下,为了使络合前后的表观密度变化率为上述的值,优选使用具备能够把持5~15根纤维的倒钩(切口)的针作为所使用的针,以2000根/ cm^2 以上4000根/ cm^2 以下的针刺密度进行针刺。

[0168] 包含络合处理后的复合纤维(极细纤维显现型纤维)的纤维质基材的表观密度优选为0.20 g/cm^3 以上0.30 g/cm^3 以下。通过使表观密度为0.20 g/cm^3 以上、更优选为0.23 g/cm^3 以上,纤维质基材能够获得充分的形态稳定性和尺寸稳定性。另一方面,通过使表观密度为0.30 g/cm^3 以下、更优选为0.28 g/cm^3 以下,能够维持用于赋予具有亲水性基团的聚氨酯的充分的空间。

[0169] 关于由此获得的纤维质基材,从致密化的观点考虑,通过干热或湿热或这两者使其收缩、进而进行高密度化也是优选的实施方式。

[0170] <形成含浸片材的工序>

[0171] 本工序中,使含有重均分子量为50000以上100000以下的聚氨酯前体、和交联剂的水分散液含浸于所述纤维质基材,接着,进行加热干燥处理,形成包含纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的含浸片材。

[0172] 水分散液中的聚氨酯前体的浓度(水分散液100质量%中的聚氨酯前体的含量)优选为3质量%以上30质量%以下。通过使该浓度为3质量%以上、更优选为5质量%以上,从而即使在聚氨酯前体的赋予量少的情況下,也能够对纤维质基材均匀地赋予聚氨酯前体。另一方面,通过使该浓度为30质量%以下、更优选为15质量%以下,能够提高水分散液的储存稳定性。

[0173] 本发明中使用的聚氨酯前体的重均分子量为50000以上100000以下是重要的。通过使该重均分子量为50000以上、更优选为60000以上,能够提高具有亲水性基团的聚氨酯的强度、耐久性。另一方面,通过使该重均分子量为100000以下、更优选为90000以下、进一步优选为80000以下,能够制成手感柔软的人造皮革。

[0174] 本发明中,聚氨酯前体的重均分子量可通过与前述溶解成分的重均分子量同样的方法进行测定。

[0175] 使水分散液含浸于纤维质基材后,可使用干热凝固法、液中凝固法等本领域通常使用的凝固方法进行凝固。使用干热凝固法的情况下,优选在对纤维质基材赋予水分散液后,于120℃以上180℃以下的温度进行加热处理、使其干热凝固,从而对纤维质基材赋予具有亲水性基团的聚氨酯。另外,使用液中凝固法的情况下,可使用利用pH为1以上3以下的凝固溶剂进行凝固处理的酸凝固法、或者利用80℃以上100℃以下的水进行凝固处理的水凝固法等。

[0176] 在本发明的人造皮革的制造方法中,使用干热凝固法的情况下,水分散液中可含无机盐。通过含无机盐,能够对水分散液赋予热敏凝固性。本发明中,热敏凝固性是指对水分散液进行加热时,当达到某温度(热敏凝固温度)时,水分散液的流动性减小而凝固的性质。

[0177] 水分散液的热敏凝固温度优选为55℃以上80℃以下。通过使热敏凝固温度为55℃以上、更优选为60℃以上,能够抑制水分散液的制备时、储存时的凝胶化。另一方面,通过使该热敏凝固温度为80℃以下、更优选为70℃以下,从而聚氨酯前体的凝固在水分从纤维质基材蒸发之前进行,由此能够形成与使溶剂系的聚氨酯湿式凝固而得到的情况类似的结构、即能够形成聚氨酯不会牢固地约束纤维的结构,能够实现良好的柔软性、回弹感。

[0178] 本发明中,使用无机盐作为热敏凝固剂的情况下,优选使用含1价阳离子的无机盐。所述含1价阳离子的无机盐优选氯化钠及/或硫酸钠。含离子价数小的1价阳离子的无机盐对水分散液的稳定性的影响小,通过调整添加量,能够保证水分散液的稳定性,同时能够严格控制热敏凝固温度。

[0179] 进而,本发明中,水分散液中的含1价阳离子的无机盐的含量优选相对聚氨酯前体而言为10质量%以上50质量%以下。通过使含量为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上,从而水分散液中大量存在的离子均匀地作用于聚氨酯前体粒子,由此能够在特定的热敏凝固温度下迅速完成凝固。由此,如上所述,能够在纤维质基材中含有大量水分的状态下使聚氨酯前体的凝固进行方面获得更显著的效果。其结果,形成与使溶剂系的聚氨酯湿式凝固而获得的情况非常类似的结构,能够实现良好的柔软性、回弹感。进而,通过使添加量如上所述,从而无机盐成为聚氨酯前体的粒子的熔接时的抑制剂,还能够对由连续形成覆膜引起的聚氨酯前体的固化进行抑制。另一方面,通过使含量为50质量%以下,使适度的聚氨酯前体的连续覆膜结构残留,能够抑制物性的降低。另外,还能够保持水分散液的稳定性。

[0180] 在本发明的人造皮革的制造方法中,使水分散液中含有交联剂是重要的。通过利用交联剂在聚氨酯前体中导入三维网眼结构,能够提高耐磨损性等物性。

[0181] 所述水分散液中的交联剂的浓度优选相对聚氨酯前体的质量而言设为1质量%以上10质量%以下。通过使水分散液中的交联剂的浓度为1质量%以上、更优选为2质量%以上,能够利用交联剂将三维网眼结构更多地导入聚氨酯前体,能够获得耐磨损性等优异的人造皮革。另一方面,通过使交联剂的浓度为10质量%以下、更优选为7质量%以下,从而在形成聚氨酯前体时,抑制过剩的交联剂阻碍聚氨酯前体的凝固,容易抑制耐磨损性等物性的降低。

[0182] 本发明的人造皮革的制造方法涉及的交联剂优选碳二亚胺系交联剂及/或封端异氰酸酯交联剂。由此,能够利用耐光性、耐热性、耐磨损性等物性以及柔软性优异的N-酰基

脲键及/或异脲键在人造皮革中的高分子弹性体的分子内赋予三维交联结构,能够在保持人造皮革的柔软性的同时飞跃性地提高耐久性、耐磨损性等物性。

[0183] 然后,在含浸所述水分散液之后,进行加热干燥处理,形成包含纤维质基材、具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的含浸片材。

[0184] 作为含浸水分散液之后的加热干燥处理的温度,优选为110℃以上,更优选为120℃以上。通过使加热干燥处理的温度为110℃以上,不仅能够提高片材的干燥效率,而且能够促进交联反应的进行,能够制成耐久性、耐磨损性等物性更高的人造皮革。另一方面,通过使加热干燥处理的温度为180℃以下、170℃以下,能够对具有亲水性基团的聚氨酯的热劣化进行抑制。

[0185] 加热干燥处理的时间优选为5分钟以上、30分钟以下。通过加热5分钟以上、更优选10分钟以上,能够促进交联反应的进行。通过使加热时间为30分钟以下、优选为25分钟以下,能够对由过度加热引起的具有亲水性基团的聚氨酯的热劣化进行抑制。

[0186] <形成热处理前片材的工序>

[0187] 本工序中,使聚酯极细纤维从所述含浸片材的极细纤维显现型纤维显现,形成包含由聚酯极细纤维构成的纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯作为构成要素的热处理前片材。

[0188] 关于使用海岛型复合纤维作为极细纤维显现型纤维的情况下的纤维极细化处理(脱海处理),例如可通过在将海岛型复合纤维浸渍在溶剂中之后进行加热处理等方法来进行。作为溶解海成分的溶剂,可根据海成分的种类适当选择。海成分为共聚聚酯的情况下,可使用氢氧化钠水溶液等碱性水溶液。

[0189] 使用碱性水溶液作为脱海处理的溶剂的情况下,为了防止具有亲水性基团的聚氨酯的过度劣化,作为碱性水溶液的摩尔浓度,优选为3mol/L以下。

[0190] <进行热处理的工序>

[0191] 本工序中,于150℃以上200℃以下的气氛温度对所述热处理前片材以5分钟以上20分钟以下进行热处理。

[0192] 该热处理在获得所述热处理前片材之后进行,为了抑制因工序中的伸长引起的品质降低,优选在刚进行极细纤维化处理之后进行。

[0193] 作为热处理的方法,优选使用浮子干燥器、滚筒干燥器、针板拉幅机等热风干燥机。

[0194] 在该热处理中,设为150℃以上200℃以下的气氛温度、5分钟以上20分钟以下的加热时间是重要的。由此,提高极细纤维与具有亲水性基团的聚氨酯的粘接性而使人造皮革的强度、耐磨损性提高,并且通过使具有亲水性基团的聚氨酯中的一部分低分子量化而使人造皮革柔软化,能够制成兼顾柔软的手感和优异的耐磨损性的人造皮革。

[0195] 首先,气氛温度设为150℃以上200℃以下是重要的。通过使温度为150℃以上、更优选为155℃以上,极细纤维与具有亲水性基团的聚氨酯之间的粘接性提高,不仅能够提高人造皮革的强度、耐磨损性,而且能够使具有亲水性基团的聚氨酯中的一部分低分子量化来提高人造皮革的柔软性。另一方面,通过使温度为200℃以下、优选为190℃以下、更优选为180℃以下,能够使具有亲水性基团的聚氨酯中的一部分缓慢地低分子量化。

[0196] 其次,加热时间设为5分钟以上20分钟以下是重要的。通过使加热时间为5分钟以

上、优选为6分钟以上,从而极细纤维与具有亲水性基团的聚氨酯之间的粘接性提高,能够提高人造皮革的强度、耐磨损性。另一方面,通过使加热时间为20分钟以下、优选为15分钟以下、更优选为12分钟以下,能够防止由具有亲水性基团的聚氨酯的低分子量化变得过度而引起的人造皮革的物性降低。

[0197] <精加工工序>

[0198] 在本发明的人造皮革的制造方法中,还优选与一般的人造皮革同样地进行各种精加工工序。

[0199] 首先,本发明的人造皮革的制造方法优选包括对人造皮革进行染色的染色工序。作为该染色处理,可采用本领域中通常使用的各种方法。例如,可使用:使用了卷染机、液流染色机的液流染色处理、使用了连续染色机的热溶胶染色处理等浸染处理、或者基于滚筒印染、丝网印染、喷墨方式印染、升华印染及真空升华印染等的对绒头面的印染处理等。其中,由于能够在未起毛人造皮革或人造皮革的染色的同时赋予揉搓效果而使未起毛人造皮革或人造皮革柔软化,因此优选使用液流染色机。另外,根据需要,可在染色后实施各种树脂精加工。

[0200] 另外,能够在与染色同浴地或在染色后实施整理剂处理,该整理剂处理中使用例如有机硅等柔软剂、防静电剂、拒水剂、阻燃剂、耐光剂及抗菌剂等。

[0201] 本发明中,从制造效率的观点考虑,无论在染色工序之前或之后,沿厚度方向进行半切也均为优选的实施方式。

[0202] 在本发明的人造皮革的制造方法中,无论在染色工序的之前或之后,还优选包括形成绒头的起毛工序。形成绒头的方法没有特别限定,可使用利用砂纸等的抛光等本领域中通常进行的各种方法。

[0203] 在实施起毛处理的情况下,可在起毛处理之前向人造皮革的表面赋予有机硅乳液等润滑剂。另外,通过在起毛处理之前赋予防静电剂,因磨削而从人造皮革产生的磨削粉不易堆积在砂纸上。如此形成人造皮革。

[0204] 进而,在本发明的人造皮革的制造方法中,根据需要,可对人造皮革实施例如穿孔(perforation)等开孔加工、压花加工、激光加工、超声波热粘合加工、及印刷加工等后加工处理。

[0205] 实施例

[0206] 使用实施例对本发明的人造皮革进行进一步具体说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0207] [评价方法]

[0208] 对于实施例中使用的评价方法及其测定条件进行说明。需要说明的是,在各物性的测定中,在没有特别说明的情况下,基于前述方法进行测定。

[0209] (1) 平均单纤维直径(μm):

[0210] 关于平均单纤维直径(μm),使用株式会社KEYENCE制造的“VHX-D500/D510”作为扫描型电子显微镜(SEM),通过上述方法进行测定、算出。

[0211] (2) 聚氨酯前体、溶解成分的重均分子量(无单位):

[0212] 关于聚氨酯前体或者溶解成分的重均分子量,通过上述方法,使用下述装置并以下述条件进行测定、算出。

- [0213] • 仪器:HLC-8020(东曹株式会社制造)
- [0214] • 色谱柱:TSKge1 GMH-XL(东曹株式会社制造)
- [0215] • 溶剂:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)
- [0216] • 温度:40°C
- [0217] • 校正用标准试样:聚苯乙烯(东曹株式会社制造的“TSK standard POLYSTYRENE”)
- [0218] • 流量:1.0ml/分钟。
- [0219] (3) 具有亲水性基团的聚氨酯具有N-酰基脲键及/或异脲键的确认
- [0220] 使用日本分光株式会社制造的“FT/IR 4600”作为红外光谱分析的测定装置,通过以下方法进行确认。从人造皮革切出5cm×5cm的试验片,使该试验片浸渍于六氟异丙醇中,将聚酯极细纤维从人造皮革中溶出。接着,用100°C的干燥机对不溶成分(具有亲水性基团的聚氨酯)进行干燥,然后进行红外光谱分析,可在1650cm⁻¹附近所被观测到的源自N-酰基脲键及/或异脲键的C=O伸缩振动的峰被观测到的情况下,判断为具有亲水性基团的聚氨酯具有N-酰基脲键及/或异脲键。
- [0221] (4) 具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例(质量%):
- [0222] 具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例(质量%)通过上述方法进行测定、算出。
- [0223] (5) 具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率(%):
- [0224] 具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率(%)通过上述方法进行测定、算出。
- [0225] (6) 人造皮革的表观密度(g/cm³):
- [0226] 关于人造皮革的表观密度(g/cm³),使用株式会社尾崎制作所制造的“刻度盘式测厚仪型号H”作为厚度计,并通过上述方法进行测定、算出。
- [0227] (7) 绒头长度(μm):
- [0228] 关于绒头长度,使用株式会社KEYENCE制造的“VHX-D500/D510”作为扫描型电子显微镜(SEM),并通过上述方法进行测定、算出。
- [0229] (8) 人造皮革的磨损减量(mg):
- [0230] 在人造皮革的磨损减量(mg)的测定、算出之时,使用James H.Heal&Co.制造的“Model 406”作为马丁代尔磨损试验机,使用同公司的“ABRASTIVE CLOTH SM25”作为标准摩擦布。然后,对人造皮革施加12kPa的载荷,磨损次数设为50000次。使用磨损前后的人造皮革的质量,利用下式算出磨损减量。
- [0231] 磨损减量(mg) = 磨损前的质量(mg) - 磨损后的质量(mg)
- [0232] 需要说明的是,磨损减量(mg)是将小数点后第1位的值四舍五入而得的值作为磨损减量。
- [0233] (9) 人造皮革的手感
- [0234] 以20名健康的成人作为评价者,如下所述以A、B、C评价人造皮革的手感,将最多的评价作为人造皮革的触感。本发明中,良好的水平为“A或B”。
- [0235] A:握的时候没有阻力感、是柔软的
- [0236] B:握的时候稍有阻力感、是柔软的
- [0237] C:握的时候阻力感大、是硬的。
- [0238] [聚氨酯前体]

[0239] 实施例、比较例中使用的聚氨酯前体如下所示。

[0240] PU-A:使用聚四亚甲基二醇作为高分子多元醇、使用MDI作为有机二异氰酸酯、使用2,2-二羟甲基丙酸作为具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物、使用乙二醇作为扩链剂的、重均分子量为80000的聚氨酯前体。

[0241] PU-B:使用聚四亚甲基二醇作为高分子多元醇、使用MDI作为有机二异氰酸酯、使用2,2-二羟甲基丙酸作为具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物、使用乙二醇作为扩链剂的、重均分子量为55000的聚氨酯前体。

[0242] PU-C:使用聚四亚甲基二醇作为高分子多元醇、使用MDI作为有机二异氰酸酯、使用2,2-二羟甲基丙酸作为具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物、使用乙二醇作为扩链剂的、重均分子量为90000的聚氨酯前体。

[0243] PU-D:使用聚四亚甲基二醇与聚六亚甲基碳酸酯以摩尔比3:1共聚而成的多元醇作为高分子多元醇、使用MDI作为有机二异氰酸酯、使用2,2-二羟甲基丙酸作为具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物、使用乙二醇作为扩链剂的、重均分子量为80000的聚氨酯前体。

[0244] PU-E:使用聚四亚甲基二醇作为高分子多元醇、使用MDI作为有机二异氰酸酯、使用2,2-二羟甲基丙酸作为具有亲水性基团的含活性氢成分的化合物、使用乙二醇作为扩链剂的、重均分子量为110000的聚氨酯前体。

[0245] [实施例1]

[0246] <形成纤维质基材的工序>

[0247] 使用共聚有8摩尔%间苯二甲酸-5-磺酸钠而得的聚酯作为海成分,使用特性粘度为0.73的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为岛成分,使用岛数为16岛/孔的海岛型复合用喷丝头,在纺丝温度为285℃、岛/海质量比率为80/20、喷出量为1.6g/分钟·孔、纺丝速度为1100m/分钟的条件下进行熔融纺丝。接着,将获得的纤维在油剂液浴中拉伸至3.7倍,同时相对纤维质量而言赋予0.5质量%的二甲基有机硅(以下,记载为“相对原棉而言的有机硅的赋予量”为0.5质量%),然后切割成51mm的长度,获得单纤维纤度为3.8dtex的海岛型复合纤维的原棉。接着,使用上述海岛型复合纤维的原棉并经由梳理及交叉铺网工序,形成表观密度为0.09g/cm³的层叠网。使用具备最大能把持10根原棉(以下,记载为“针倒钩的最大把持根数”为10根)的倒钩的针,以3500根/cm²的针刺密度对所述层叠网进行针刺处理,获得单位面积重量为700g/m²、厚度为2.6mm、表观密度为0.27g/cm³(络合前后的密度变化率为3.0倍)的纤维质基材。将获得的纤维质基材在98℃温度的热水中浸渍2分钟使其收缩后,于100℃的温度干燥5分钟,获得包含海岛型复合纤维的无纺布的纤维质基材。

[0248] <形成含浸片材的工序>

[0249] 作为聚氨酯前体,制备包含“PU-A”11质量份、交联剂A(碳二亚胺系交联剂,日清纺化学株式会社制造的“Carbodilite V-02-L2”)1质量份、硫酸钠5质量份、水83质量份的水分散液。在将所述纤维质基材含浸在该水分散液之后,以水分散液的轧液率成为200%的方式用轧液机压榨,进而用120℃的热风加热20分钟,从而使聚氨酯前体凝固并且形成包含N-酰基脲键及/或异脲键的交联结构,获得包含海岛型复合纤维的无纺布和具有亲水性基团的聚氨酯的含浸片材。

[0250] <形成热处理前片材的工序>

[0251] 在将获得的含浸片材浸渍于5%的氢氧化钠水溶液之后,以氢氧化钠水溶液的轧液率成为100%的方式用轧液机压榨,进而用95℃的蒸汽热处理10分钟,从而对海岛型复合纤维的海成分进行碱分解,接着对剩余的氢氧化钠及硫酸钠进行水洗,获得热处理前片材。

[0252] <进行热处理的工序>

[0253] 用已使气氛温度升温至160℃的针板拉幅机对水洗后的热处理前片材热处理10分钟,获得包含具有极细纤维的纤维质基材和具有亲水性基团的聚氨酯的片材。

[0254] <精加工工序>

[0255] 将获得的片材沿与厚度方向垂直的方向进行半切,用砂纸型号120号的环形砂纸磨削半切面的相反侧,由此获得厚度为0.70mm的绒头片材。

[0256] 对于获得的绒头片材,使用液流染色机在120℃的温度条件下,使用分散染料染色成黑色。用干燥机对经染色的绒头片材进行干燥,获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0257] [实施例2]

[0258] 在<形成含浸片材的工序>中,将聚氨酯前体改为“PU-B”,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0259] [实施例3]

[0260] 在<形成含浸片材的工序>中,将聚氨酯前体改为“PU-C”,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽稍有阻力感,但具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0261] [实施例4]

[0262] 在<形成含浸片材的工序>中,将水分散液的轧液率改为150%,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含18质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0263] [实施例5]

[0264] 在<形成含浸片材的工序>中,将聚氨酯前体改为“PU-D”,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽稍有阻力感,但具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0265] [实施例6]

[0266] 在<进行热处理的工序>中,将热处理的气氛温度改为180℃,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表1中。

[0267] [实施例7]

[0268] 在<进行热处理的工序>中,将热处理时间改为15分钟,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表2中。

[0269] [实施例8]

[0270] 在<进行热处理的工序>中,将热处理的气氛温度改为150℃,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽稍有阻力感,但具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表2中。

[0271] [实施例9]

[0272] 在<形成纤维质基材的工序>中,未对原棉赋予二甲基有机硅,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表2中。

[0273] [实施例10]

[0274] 在<形成纤维质基材的工序>中,未对原棉赋予二甲基有机硅,以3000根/cm²的针刺根数进行针刺处理,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革具有柔软的手感和优异的耐久性。结果示于表2中。

[0275] [比较例1]

[0276] 在<进行热处理的工序>中,将热处理时间改为30分钟,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有柔软的手感,但耐久性大幅降低。结果示于表3中。

[0277] [比较例2]

[0278] 在<形成含浸片材的工序>中,将聚氨酯前体改为“PU-E”,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有优异的耐久性,但手感硬。结果示于表3中。

[0279] [比较例3]

[0280] 在<形成含浸片材的工序>中,将水分散液的轧液率改为110%,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含13质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有柔软的手感,但耐久性大幅降低。结果示于表3中。

[0281] [比较例4]

[0282] 在<形成含浸片材的工序>中,将水分散液的轧液率改为250%,除此以外,与实施例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含29质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有优异的耐久性,但手感硬。结果示于表3中。

[0283] [比较例5]

[0284] 在<形成纤维质基材的工序>中,未对原棉赋予二甲基有机硅,以2500根/cm²的针刺根数进行针刺处理,除此以外,与比较例1同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有柔软的手感,但耐久性大幅降低。结果示于表4中。

[0285] [比较例6]

[0286] 在<形成纤维质基材的工序>中,使用“针倒钩的最大把持根数”为6根的针作为针刺中使用的针,除此以外,与比较例5同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4μm、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有柔软的手感,但

耐久性大幅降低。结果示于表4中。

[0287] [比较例7]

[0288] 在<进行热处理的工序>中,将热处理时间改为3分钟,除此以外,与实施例2同样地获得极细纤维的平均单纤维直径为4.4 μm 、包含23质量%的具有亲水性基团的聚氨酯的人造皮革。获得的人造皮革虽具有柔软的手感,但耐久性大幅降低。结果示于表4中。

[0289] [表1]

[0290] 【表1】

[0291]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
平均单纤维直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
相对原棉而言的有机硅的赋予量 [质量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
针倒钩的最大纤维把持根数 [根]	10	10	10	10	10
针刺密度 [根/ cm^2]	3500	3500	3500	3500	3500
络合前后的表观密度的变化率 [-]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
聚氨酯前体的种类	PU-A	PU-B	PU-C	PU-A	PU-D
聚氨酯前体的重均分子量 [-]	80000	55000	90000	80000	80000
交联剂的种类	A	A	A	A	A
具有亲水性基团的聚氨酯包含 聚酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯还包含 聚碳酸酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	N	N	N	N	Y
具有亲水性基团的聚氨酯具有 N-酰基脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯具有 异脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例 [质量%]	23	23	23	18	23
进行热处理工序时的气氛温度 [$^{\circ}\text{C}$]	160	160	160	160	160
进行热处理工序时的热处理时间 [分钟]	10	10	10	10	10
具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率 [%]	72	65	76	72	72
溶解成分的重均分子量 [-]	84000	60000	95000	84000	84000
人造皮革的表观密度 [g/cm^3]	0.37	0.37	0.37	0.36	0.37
线头长度 [μm]	280	330	290	320	220
人造皮革的磨损减量 [mg]	20	22	18	24	15
人造皮革的手感	A	A	B	A	B

[0292] [表2]

[0293] 【表2】

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
平均单纤维直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
相对原棉而言的有机硅的赋予量 [质量%]	0.5	0.5	0.5	0	0
针倒钩的最大纤维把持根数 [根]	10	10	10	10	10
针刺密度 [根/ cm^2]	3500	3500	3500	3500	3000
络合前后的表观密度的变化率 [-]	3.0	3.0	3.0	2.6	2.5
聚氨酯前体的种类	PU-A	PU-A	PU-A	PU-A	PU-A
聚氨酯前体的重均分子量 [-]	80000	80000	80000	80000	80000
交联剂的种类	A	A	A	A	A
具有亲水性基团的聚氨酯包含 聚酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯还包含 聚碳酸酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	N	N	N	N	N
具有亲水性基团的聚氨酯具有 N-酰基脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯具有 异脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例 [质量%]	23	23	23	23	23
进行热处理工序时的气氛温度 [$^{\circ}\text{C}$]	180	160	150	160	160
进行热处理工序时的热处理时间 [分钟]	10	15	10	10	10
具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率 [%]	63	66	78	72	72
溶解成分的重均分子量 [-]	86000	85000	89000	84000	84000
人造皮革的表观密度 [g/cm^3]	0.37	0.37	0.37	0.33	0.30
绒头长度 [μm]	260	270	290	320	360
人造皮革的磨损减量 [mg]	29	28	35	32	36
人造皮革的手感	A	A	B	A	A

[0295] [表3]

[0296] 【表3】

[0297]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
平均单纤维直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4
相对原棉而言的有机硅的赋予量 [质量%]	0.5	0.5	0.5	0.5
针倒钩的最大纤维把持根数 [根]	10	10	10	10
针刺密度 [根/ cm^2]	3500	3500	3500	3500
络合前后的表观密度的变化率 [-]	3.0	3.0	3.0	3.0
聚氨酯前体的种类	PU-A	PU-E	PU-A	PU-A
聚氨酯前体的重均分子量 [-]	80000	110000	80000	80000
交联剂的种类	A	A	A	A
具有亲水性基团的聚氨酯包含 聚酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯还包含 聚碳酸酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	N	N	N	N
具有亲水性基团的聚氨酯具有 N-酰基脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯具有 异脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例 [质量%]	23	23	13	29
进行热处理工序时的气氛温度 [$^{\circ}\text{C}$]	160	160	160	160
进行热处理工序时的热处理时间 [分钟]	30	10	10	10
具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率 [%]	47	86	72	72
溶解成分的重均分子量 [-]	93000	115000	84000	84000
人造皮革的表观密度 [g/cm^3]	0.37	0.37	0.35	0.39
绒头长度 [μm]	250	250	340	250
人造皮革的磨损减量 [mg]	47	18	55	17
人造皮革的手感	A	C	A	C

[0298] [表4]

[0299] 【表4】

[0300]

	比较例 5	比较例 6	比较例 7
平均单纤维直径 [μm]	4.4	4.4	4.4
相对原棉而言的有机硅的赋予量 [质量%]	0	0	0.5
针倒钩的最大纤维把持根数 [根]	10	8	10
针刺密度 [根/ cm^2]	2500	2500	3500
络合前后的表观密度的变化率 [-]	2.2	2.0	3.0
聚氨酯前体的种类	PU-A	PU-A	PU-B
聚氨酯前体的重均分子量 [-]	80000	80000	55000
交联剂的种类	A	A	A
具有亲水性基团的聚氨酯包含 聚酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯还包含 聚碳酸酯多元醇作为构成成分[Y]或[N]	N	N	N
具有亲水性基团的聚氨酯具有 N-酰基脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯具有 异脲键[Y]或[N]	Y	Y	Y
具有亲水性基团的聚氨酯的含有比例 [质量%]	23	23	23
进行热处理工序时的气氛温度 [$^{\circ}\text{C}$]	160	160	160
进行热处理工序时的热处理时间 [分钟]	30	30	3
具有亲水性基团的聚氨酯的质量保持率 [%]	45	46	24
溶解成分的重均分子量 [-]	92000	92000	46000
人造皮革的表观密度 [g/cm^3]	0.33	0.31	0.37
绒头长度 [μm]	270	280	290
人造皮革的磨损减量 [mg]	54	62	53
人造皮革的手感	A	A	A

[0301] 附图标记说明

[0302] 1:绒头部

[0303] 2:基体部

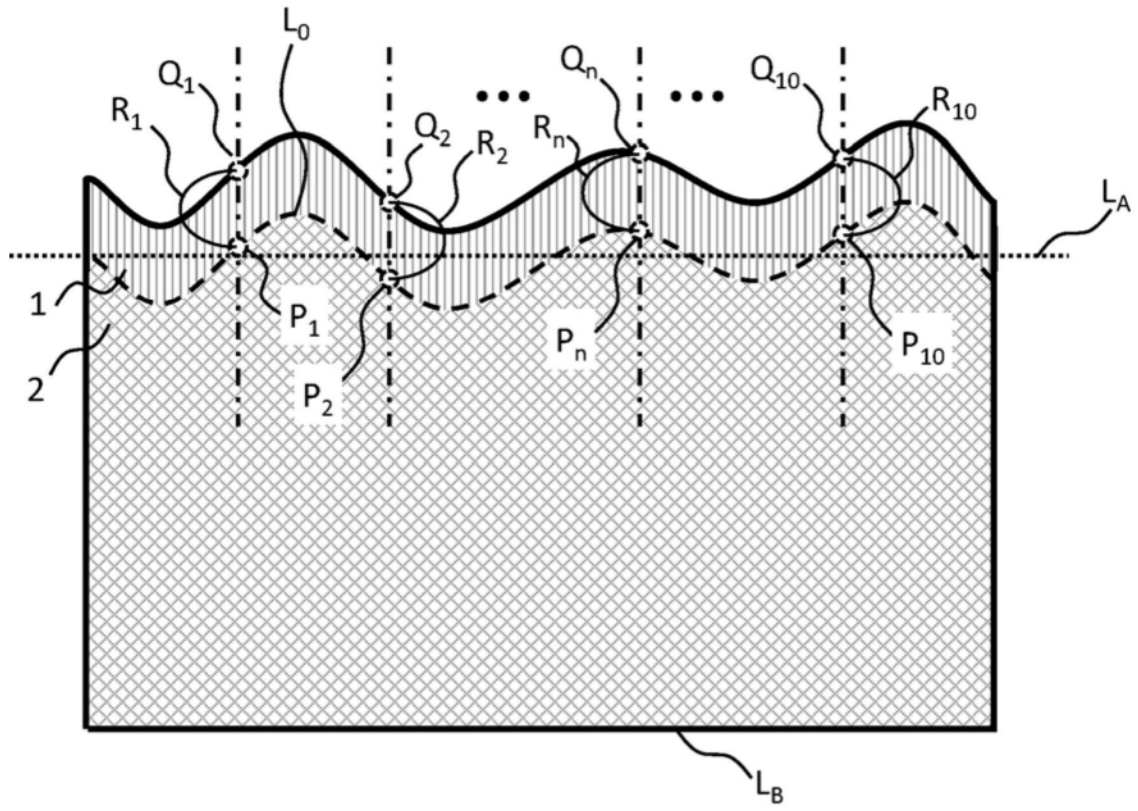


图1