



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116802356 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202180091879.3

(22) 申请日 2021.12.24

(30) 优先权数据

2021-033831 2021.03.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/048261 2021.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/185689 JA 2022.09.09

(71) 申请人 世联株式会社

地址 日本国福井县

(72) 发明人 菜畑康纪 加藤嘉治

(74) 专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所

(普通合伙) 11432

专利代理师 王轶 李伟

(51) Int.Cl.

D06N 3/14 (2006.01)

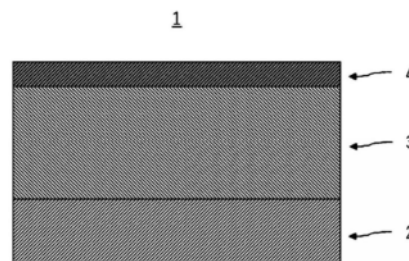
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

合成皮革

(57) 摘要

实施方式所涉及的合成皮革具有：纤维质基材；粘接层，该粘接层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂；以及表皮层，该表皮层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂，并隔着所述粘接层而层叠于所述纤维质基材。该合成皮革的耐油酸性优异。



1. 一种合成皮革,其中,具有:

纤维质基材;粘接层,该粘接层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂;以及表皮层,该表皮层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,并隔着所述粘接层而层叠于所述纤维质基材。

2. 根据权利要求1所述的合成皮革,其中,  
所述合成皮革还具有保护层,该保护层层叠于所述表皮层上。

3. 根据权利要求1或2所述的合成皮革,其中,  
在所述表皮层与所述粘接层之间还具有包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂的发泡层。

4. 根据权利要求3所述的合成皮革,其中,  
所述发泡层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

5. 根据权利要求3或4所述的合成皮革,其中,  
所述粘接层的厚度大于所述发泡层的厚度。

6. 根据权利要求3所述的合成皮革,其中,  
在所述发泡层与所述粘接层之间还具有包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂的锚固涂层。

7. 根据权利要求6所述的合成皮革,其中,  
所述锚固涂层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

8. 根据权利要求1~7中的任一项所述的合成皮革,其中,  
所述粘接层的厚度大于所述表皮层的厚度。

9. 根据权利要求1~8中的任一项所述的合成皮革,其中,  
所述难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂是:(A1)通过聚碳酸酯多元醇成分和难黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的树脂、或者(A2)通过聚碳酸酯多元醇和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且包含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂,

所述黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂是:(B)通过聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且不含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂。

10. 根据权利要求1~9中的任一项所述的合成皮革,其中,  
所述合成皮革具有L\*a\*b\*表色系中的L\*为27以下的表面色。

## 合成皮革

### 技术领域

[0001] 本发明涉及合成皮革。更详细而言,涉及耐油酸性优异的合成皮革。

### 背景技术

[0002] 以往,合成皮革在车辆座椅、门内衬等车辆内饰材料用途、家具、椅子等室内装饰材料用途、包、鞋等时尚用途等各种领域中被使用。其中,车辆内饰材料被置于严酷的使用状况,因此,要求有高度的耐久性。其中,在与人体直接接触的机会较多的车辆座椅、转向盘等的情况下,强烈要求有针对由人体分泌的油脂的耐久性、特别是针对作为油脂的主成分的油酸的耐久性。

[0003] 例如,专利文献1中记载一种合成皮革,其是聚氨酯树脂表皮层隔着聚氨酯树脂粘接层而层叠于纤维基材表面得到的。专利文献1中记载了:作为形成表皮层的聚氨酯树脂,使用有机硅改性无黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,由此,能够满足车辆内饰材料所要求的耐油酸性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平9-31862号公报

### 发明内容

[0007] 然而,关于专利文献1中记载的合成皮革,在要求有更高的耐油酸性的用途中具有改善的余地。作为这样的用途的例子,可以举出车辆内饰材料中的人体、特别是手接触的机会较多的部位、例如转向盘、变速杆、扶手等用途。

[0008] 本发明是鉴于上述现状而完成的,其目的在于,提供耐油酸性优异的合成皮革。

[0009] 本发明的实施方式所涉及的合成皮革具有:纤维质基材;粘接层,该粘接层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂;以及表皮层,该表皮层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,并隔着所述粘接层而层叠于所述纤维质基材。

[0010] 发明效果

[0011] 根据本发明的实施方式,能够提供耐油酸性优异的合成皮革。

### 附图说明

[0012] 图1是一实施方式所涉及的合成皮革的剖视简图。

[0013] 图2是另一实施方式所涉及的合成皮革的剖视简图。

[0014] 图3是另一实施方式所涉及的合成皮革的剖视简图。

### 具体实施方式

[0015] 本实施方式所涉及的合成皮革是将粘接层和表皮层层叠于纤维质基材得到的。所述表皮层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。所述粘接层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨

酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。通过表皮层和粘接层包含这样的聚氨酯树脂,使得该聚氨酯树脂的分子间相互作用(氢键、范德瓦尔斯力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用)提高,分子与分子的间隙变小。更详细而言,聚碳酸酯系与聚醚系、聚酯系相比,分子内极化较强。另外,难黄变型及黄变型具有芳香族结构,由芳香环彼此的 $\pi$ 电子的相互作用带来的分子间力发挥作用。因此,认为聚氨酯树脂的分子间相互作用提高。所以,能够抑制油酸侵入,提高耐油酸性。另外,在表皮层与粘接层的界面,聚氨酯树脂的分子间相互作用也提高,根据与上述同样的理由,能够提高耐油酸性。

[0016] 图1示意性地示出了一实施方式所涉及的合成皮革1的截面结构。该合成皮革1中,表皮层4隔着粘接层3而直接层叠于纤维质基材2的一个面。因此,在纤维质基材2的一个面依次层叠有粘接层3及表皮层4。

[0017] 图2示意性地示出了另一实施方式所涉及的合成皮革10的截面结构。该合成皮革10与图1的合成皮革1的不同点在于,表皮层4为2层结构。因此,图2的例子中,在纤维质基材2的一个面依次层叠有粘接层3、表皮层41及表皮层42。

[0018] 图3示意性地示出了另一实施方式所涉及的合成皮革100的截面结构。该合成皮革100中,在粘接层3与表皮层4之间设置有锚固涂层5和发泡层6,并且,在表皮层4之上设置有保护层7。因此,图3的例子中,在纤维质基材2的一个面依次层叠有粘接层3、锚固涂层5、发泡层6、表皮层4及保护层7。

[0019] 图1~3的例子中,合成皮革的正面是平坦的,不过,考虑设计性,可以设置有凹凸。此处,合成皮革的正面是指:合成皮革的表里中、使用时眼睛可见的面(设计面)。

[0020] 本实施方式中,作为纤维质基材,没有特别限定,可例示:机织物、针织物、无纺布等布帛、皮革(包含地板革)等。其中,从得到的合成皮革的缝制性良好的观点出发,优选针织物或机织物,更优选针织物。布帛可以使用:将以往公知的溶剂系、无溶剂系(包含水系)的高分子化合物(例如聚氨酯树脂及其共聚物、以及聚氯乙烯树脂)涂布或含浸,并进行干式凝固或湿式凝固而得到的布帛。应予说明,纤维质基材可以由染料或颜料进行着色。

[0021] 纤维质基材的厚度没有特别限定,从耐磨损性、强度及触感的观点出发,优选为0.9~1.3mm,更优选为1.0~1.2mm。应予说明,纤维质基材的上述厚度为层叠粘接层及表皮层之前的纤维质基材的厚度,不过,也可以将层叠后的合成皮革中的纤维质基材的厚度设定在同样的范围内。

[0022] 本实施方式所涉及的合成皮革是将作为树脂层的含有难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的粘接层和含有难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的表皮层层叠于上述的纤维质基材得到的。

[0023] 此处,难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂为分子内具有芳香环的聚碳酸酯系聚氨酯树脂,与不具有芳香环的无黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂不同。

[0024] 作为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,例如可以举出下述(A1)及(A2)。

[0025] (A1)通过聚碳酸酯多元醇成分和难黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的树脂

[0026] (A2)通过聚碳酸酯多元醇和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且包含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂

[0027] 难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂可以包含其他多元醇成分、多异氰酸酯成分作为

共聚成分,只要是无损其效果的程度即可。

[0028] 作为黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,例如可以举出:(B)通过聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且不含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂。黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂可以包含其他多元醇成分、多异氰酸酯成分作为共聚成分,只要是无损其效果的程度即可。

[0029] 作为聚碳酸酯多元醇成分,例如可以举出:选自由聚碳酸亚乙酯二醇、聚碳酸亚丁酯二醇及聚六亚甲基碳酸酯二醇构成的组中的至少一种聚亚烷基碳酸酯二醇。

[0030] 作为难黄变型多异氰酸酯成分,使用芳香脂肪族多异氰酸酯。芳香脂肪族多异氰酸酯为芳香环未直接键合异氰酸酯基的多异氰酸酯。例如可以举出:苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)等芳香脂肪族二异氰酸酯,它们可以使用任1种或2种。

[0031] 作为黄变型多异氰酸酯成分,使用芳香族多异氰酸酯。芳香族多异氰酸酯为芳香环直接键合有异氰酸酯基的多异氰酸酯。例如可以举出:苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯,它们可以使用任1种或2种以上。其中,从提高耐油酸性的观点出发,优选使用TDI和/或MDI。

[0032] 作为紫外线吸收剂,例如可以举出:“Tinuvin326”、“Tinuvin400”(以上均为BASF日本株式会社制)等。

[0033] 作为光稳定剂,例如可以举出:“Tinuvin144”、“Tinuvin5866”(以上均为BASF日本株式会社制)等。

[0034] 作为上述(A1)的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,可例示:使聚碳酸酯多元醇成分、难黄变型多异氰酸酯成分以及低分子扩链剂反应而得到的树脂。另外,可以为使聚碳酸酯多元醇成分和难黄变型多异氰酸酯成分反应得到的氨基甲酸酯聚碳酸酯多元醇预聚物与难黄变型多异氰酸酯成分(氨基甲酸酯固化剂)进一步反应得到的树脂。另外,也可以为使聚碳酸酯多元醇成分和难黄变型多异氰酸酯成分反应得到的难黄变型氨基甲酸酯多异氰酸酯预聚物与聚碳酸酯多元醇成分进一步进行反应得到的树脂。

[0035] 作为上述(A2)的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,可例示:除了聚碳酸酯多元醇成分、黄变型多异氰酸酯成分以及低分子扩链剂以外,还添加紫外线吸收剂、光稳定剂,使它们反应得到的树脂。另外,可以为除了聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分反应得到的氨基甲酸酯聚碳酸酯多元醇预聚物、黄变型多异氰酸酯成分(氨基甲酸酯固化剂)以外,还添加紫外线吸收剂、光稳定剂,使它们反应得到的树脂。另外,也可以为除了聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分反应得到的黄变型氨基甲酸酯多异氰酸酯预聚物、聚碳酸酯多元醇成分以外,还添加紫外线吸收剂、光稳定剂,使它们反应得到的树脂。

[0036] 作为上述(B)的黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,可例示:使聚碳酸酯多元醇成分、黄变型多异氰酸酯成分以及低分子扩链剂反应得到的树脂。另外,可以为使聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分反应得到的氨基甲酸酯聚碳酸酯多元醇预聚物与黄变型多异氰酸酯成分(氨基甲酸酯固化剂)进一步进行反应得到的树脂。另外,也可以为使聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分反应得到的黄变型氨基甲酸酯多异氰酸酯预聚物与聚碳酸酯多元醇成分进一步进行反应得到的树脂。

[0037] 作为上述的低分子扩链剂,可以举出:具有至少2个活性氢原子的化合物,例如可

以举出选自脂肪族二醇、脂环族二醇、脂肪族二胺、脂环族二胺、胍衍生物构成的组中的至少一种。

[0038] 作为构成表皮层的树脂,如上所述使用难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。通过使用该树脂,使得聚氨酯树脂的分子间相互作用(氢键、范德瓦尔斯力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用)提高,分子与分子的间隙变小。因此,能够抑制油酸侵入,从而能够提高耐油性。

[0039] 表皮层用的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态没有特别限定,根据用途适当选择即可。例如,可以为无溶剂系、热熔系、溶剂系或水系,也可以为一液型、二液固化型。从成膜性的观点出发,优选为溶剂系的一液型。

[0040] 表皮层包含以难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂为主成分的树脂。形成表皮层的树脂可以仅为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,不过,可以在无损效果的范围内包含其他聚氨酯树脂等树脂。例如,优选形成表皮层的树脂的60质量%以上、更优选80质量%以上为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0041] 表皮层可以根据需要包含交联剂、着色剂等添加剂。交联剂通过反应而被引入于树脂,从而形成交联结构。作为交联剂,可例示:异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂等。其中,优选为异氰酸酯系交联剂。通过添加异氰酸酯系交联剂,能够提高树脂的交联密度,因此,耐油性提高。另外,还能够赋予耐乙醇性。

[0042] 作为异氰酸酯系交联剂,例如可以举出:苯二异氰酸酯、TDI、MDI、萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯、XDI、TMXDI等芳香脂肪族多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯或脂环族多异氰酸酯。其中,从耐黄变性的观点出发,优选使用选自脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯及芳香脂肪族二异氰酸酯构成的组中的至少1种。从耐油性及耐乙醇性的观点出发,优选使用选自芳香族二异氰酸酯及芳香脂肪族二异氰酸酯构成的组中的至少1种。

[0043] 表皮层中的异氰酸酯系交联剂的含量没有特别限定,例如按用于形成表皮层的表皮层用树脂组合物中的固体成分换算,可以为0.1~15质量%,可以为1~10质量%,可以为3~10质量%。通过异氰酸酯系交联剂的含量为15质量%以下,能够防止手感变得粗硬。

[0044] 作为着色剂,没有特别限定,可例示:现有公知的颜料、染料等。通过添加着色剂,能够提高设计性。表皮层中的着色剂的含量没有特别限定,例如按表皮层用树脂组合物中的固体成分换算,优选为20~38质量%,更优选为25~35质量%,进一步优选为28~32质量%。通过着色剂的含量为20质量%以上,使得得到的合成皮革的表面色变浓,能够抑制聚氨酯树脂因热或光而变色。通过着色剂的含量为38质量%以下,摩擦牢度不会受损。

[0045] 本实施方式中,表皮层可以由1层形成,也可以由2层以上形成。图2中,表皮层由2层形成。这种情况下,关于形成正面侧的第一表皮层(表皮层42)的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态,从成膜性的观点出发,优选为溶剂系的一液型。关于形成粘接层侧的第二表皮层(表皮层41)的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态,从环境负荷少、层叠时(树脂液重叠涂布时)不易使第一表皮层溶解的观点出发,优选为水系的一液型,从成膜性的观点出发,优选为溶剂系的一液型。

[0046] 应予说明,表皮层也可以由3层以上形成。这种情况下,关于形成第一表皮层的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态,从成膜性的观点出发,优选为溶剂系的一液型。关于

形成与粘接层接触的表皮层的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态,从环境负荷少、层叠时(重叠涂布时)不易使已有的层溶解的观点出发,优选为水系的一液型,从成膜性的观点出发,优选为溶剂系的一液型。关于形成存在于第一表皮层和与粘接层接触的表皮层之间的表皮层的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态,可以与“与粘接层接触的表皮层”相同,即,根据目的而选择溶剂系和水系即可。

[0047] 另外,表皮层为2层以上的情况下,上述的表皮层中的交联剂及着色剂的含量在成为最外层的表皮层(图2的表皮层42)或者与保护层接触的表皮层中满足上述的数值范围即可。

[0048] 一实施方式中,表皮层的厚度优选为17~80 $\mu\text{m}$ ,更优选为20~70 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为25~60 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为17 $\mu\text{m}$ 以上,能够提高耐油酸性的提高效果。通过厚度为80 $\mu\text{m}$ 以下,能够防止得到的合成皮革的手感变得粗硬。应予说明,表皮层由多个层形成的情况下,多个表皮层的合计厚度满足上述的数值范围即可。

[0049] 作为构成粘接层的树脂,如上所述使用难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂及黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂中的任一者或两者。通过使用该树脂,使得聚氨酯树脂的分子间相互作用(氢键、范德瓦尔斯力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用)提高,分子与分子的间隙变小。因此,能够抑制油酸侵入,从而能够提高耐油酸性。另外,通过使表皮层为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,并使粘接层为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,使得表皮层和粘接层具有芳香族结构。因此,在表皮层与粘接层的界面,聚氨酯树脂的分子间相互作用也提高,根据与上述同样的理由,能够提高耐油酸性。

[0050] 粘接层用的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态没有特别限定,根据用途适当选择即可。例如,可以为无溶剂系、热熔系、溶剂系或水系,也可以为一液型、二液固化型。从表皮层与纤维质基材的粘接性的观点出发,优选为溶剂系的二液固化型。

[0051] 粘接层包含以难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂为主成分的树脂。形成粘接层的树脂可以仅为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,不过,也可以在无损效果的范围内包含其他聚氨酯树脂等树脂。例如,优选形成粘接层的树脂的60质量%以上、更优选为80质量%以上为难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0052] 粘接层可以根据需要包含交联剂、着色剂、催化剂、阻燃剂等添加剂。作为交联剂,可例示:异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂等。作为着色剂,可例示:颜料、染料。作为催化剂,可例示:胺系催化剂、有机锡化合物等。

[0053] 一实施方式中,粘接层的厚度优选为100~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为145~195 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为100 $\mu\text{m}$ 以上,能够使其耐油酸性良好且隐蔽纤维质基材而使设计性良好。通过厚度为200 $\mu\text{m}$ 以下,能够防止得到的合成皮革的手感变得粗硬。

[0054] 粘接层的厚度优选大于表皮层的厚度。据此,手感良好。另外,粘接层的厚度优选大于发泡层的厚度,另外,优选大于锚固涂层的厚度。据此,手感良好。

[0055] 应予说明,虽然没有特别限定,不过,粘接层优选为无孔质层。关于其他树脂层,除发泡层以外的树脂层、即表皮层、锚固涂层及保护层均优选为无孔质层。

[0056] 本实施方式中,根据需要,可以在表皮层与粘接层之间设置发泡层,或者也可以设置发泡层及锚固涂层。

[0057] 发泡层层叠于表皮层的背面(即、表皮层之下)。发泡层是:为了通过使合成皮革的树脂层的厚度增加以使油酸不易渗透、进一步提高耐油酸性而设置的层。应予说明,由于是发泡层,因此即便树脂层的厚度较厚,也不会有损手感。另外,通过设置发泡层,还能够赋予接触冷暖感。

[0058] 锚固涂层设置于发泡层与粘接层之间。即,锚固涂层是:层叠于发泡层的背面(即、发泡层之下),为了提高发泡层与粘接层的粘接性而设置的层。

[0059] 从提高粘接性的观点出发,发泡层及锚固涂层优选包含聚氨酯树脂。作为发泡层及锚固涂层中包含的聚氨酯树脂,优选为聚碳酸酯系聚氨酯树脂。更优选使用与表皮层同样的聚氨酯树脂。即,从提高耐油酸性的观点出发,发泡层和锚固涂层优选包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,优选与表皮层同样包含以难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂为主成分的树脂。通过使用难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,使得聚氨酯树脂的分子间相互作用(氢键、范德瓦尔斯力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积相互作用)提高,分子与分子的间隙变小。因此,能够抑制油酸侵入,从而能够提高耐油酸性。另外,在各层的界面,聚氨酯树脂的分子间相互作用也提高,根据与上述同样的理由,能够提高耐油酸性。

[0060] 发泡层及锚固涂层中使用的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态没有特别限定,根据用途适当选择即可。例如,可以为无溶剂系、热熔系、溶剂系或水系,也可以为一液型、二液固化型。若考虑后述的发泡层中添加的中空微粒的优选形态(具有包含热塑性树脂的外壳的中空微粒),则优选为水系的一液型。

[0061] 发泡层及锚固涂层中,除了树脂以外,可以根据需要使用发泡剂、中空微粒、交联剂、流平剂、增粘剂、pH调整剂、消泡剂、着色剂等添加剂。作为交联剂,可例示:异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂等。作为异氰酸酯系交联剂,优选与表皮层同样使用选自脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯及芳香脂肪族二异氰酸酯构成的组中的至少1种。

[0062] 作为形成发泡层的孔的手段,没有特别限定,可以采用公知的方法。例如可以举出:基于机械搅拌的物理发泡、基于发泡剂添加的化学发泡、或基于中空微粒添加的发泡(闭塞孔)形成。或者,可以利用聚氨酯树脂的湿式涂敷形成孔之后,将该层表面以无孔质层被覆,由此形成闭塞孔。从孔的形状及大小、发泡倍率容易调整的观点出发,优选为基于中空微粒添加的孔形成。

[0063] 中空微粒是指:将内部的微小空隙以由各种材料形成的被膜(也称为外壳、外壁等)覆盖的球形微粒。其中,优选为即便热处理也不会引起体积膨胀的中空微粒。通过使用这样的中空微粒,能够将制造时的发泡层的体积变化抑制在最小限度,使品质的偏差变少,并且,防止中空微粒周边的树脂被拉长而变薄,从而防止耐油酸性受损。

[0064] 作为中空微粒,可以使用满足上述条件的各种中空微粒。例如可以举出:具有由酚醛树脂、环氧树脂或脲醛树脂等热固性树脂、丙烯酸树脂或氯乙烯树脂等热塑性树脂形成的外壳的有机系中空微粒。或者,还可以举出具有由玻璃、白砂、二氧化硅、氧化铝或碳形成的外壳的无机系中空微粒。另外,还可以使用将有机系中空微粒的表面以碳酸钙、滑石粉或氧化钛等无机微粉末被覆得到的中空微粒。其中,从耐热性、耐磨损性、强度的观点出发,优选具有由热塑性树脂形成的外壳的有机系中空微粒或将表面以无机微粉末被覆的有机系中空微粒。

[0065] 典型地,作为优选的实施方式使用的具有由热塑性树脂形成的外壳的中空微粒是

使微胶囊型发泡剂预先发泡得到的。微胶囊型发泡剂自身在利用热处理能够软化且膨胀的由热塑性树脂形成的外壳中内包有低沸点烃等挥发型发泡剂。作为一实施方式,可以直接使用微胶囊型发泡剂,或者可以以使其预先发泡得到的已发泡体的形式使用。其中,从耐热性的观点出发,优选为已发泡体。

[0066] 一实施方式中,发泡层的厚度优选为70~170 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为70 $\mu\text{m}$ 以上,能够使耐油性变得良好。通过厚度为170 $\mu\text{m}$ 以下,能够使加工性变得良好。

[0067] 一实施方式中,锚固涂层的厚度优选为17~27 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为17 $\mu\text{m}$ 以上,能过防止发泡层中的中空微粒的外壳因粘接层的溶剂而溶解。通过厚度为27 $\mu\text{m}$ 以下,能够防止手感变得粗硬。

[0068] 本实施方式中,可以在表皮层上进一步设置保护层。通过在表皮层上设置保护层,能够使得到的合成皮革的耐磨损性提高。保护层优选包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0069] 保护层用的聚碳酸酯系聚氨酯树脂的形态没有特别限定,根据用途适当选择即可。例如,可以为无溶剂系、热熔系、溶剂系或水系,也可以为一液型、二液固化型。从耐磨损性、手感、触感的观点出发,优选为水系的一液型。

[0070] 构成保护层的聚碳酸酯系聚氨酯树脂是例如使聚碳酸酯多元醇成分、多异氰酸酯成分以及低分子扩链剂反应而得到的。

[0071] 此处,作为聚碳酸酯多元醇成分,例如可以使用选自自由聚碳酸亚乙酯二醇、聚碳酸亚丁酯二醇及聚六亚甲基碳酸酯二醇构成的组中的至少一种聚亚烷基碳酸酯二醇。

[0072] 作为多异氰酸酯成分,例如可以使用选自脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等中的至少一种有机多异氰酸酯,不过,从耐磨损性、耐光性的观点出发,优选为选自自由脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯及芳香脂肪族二异氰酸酯构成的组中的至少1种,其中,优选使用选自自由HDI、XDI及IPDI构成的组中的至少1种。

[0073] 另外,作为低分子扩链剂,可以举出具有至少2个活性氢原子的化合物,例如可以举出选自自由脂肪族二醇、脂环族二醇、脂肪族二胺、脂环族二胺、胍衍生物构成的组中的至少一种。

[0074] 保护层中可以包含除聚碳酸酯系聚氨酯树脂以外的树脂,另外,除了树脂以外,可以根据需要包含交联剂、流平剂、消光剂、着色剂等添加剂。作为交联剂,可例示:异氰酸酯系交联剂、碳二亚胺系交联剂等。作为异氰酸酯系交联剂,优选为脂肪族多异氰酸酯和/或脂环族多异氰酸酯。作为消光剂,可例示二氧化硅等无机粒子。在保护层中添加消光剂的情况下,保护层中的消光剂的含量没有特别限定,按固体成分换算,可以为3~40质量%。

[0075] 一实施方式中,保护层的厚度优选为6~16 $\mu\text{m}$ 。通过厚度为6 $\mu\text{m}$ 以上,能够使耐磨损性变得良好。通过厚度为16 $\mu\text{m}$ 以下,能够防止手感变得粗硬。

[0076] 本实施方式所涉及的合成皮革的表面色(即、正面的颜色)优选为浓色。通过其为浓色,能够抑制难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂因热、光而变色(使其不显眼)。

[0077] 具体而言, $L^*a^*b^*$ 表色系中的 $L^*$ 优选为27以下,更优选为25以下。 $L^*a^*b^*$ 表色系是:由国际照明委员会标准化(CIE 1976)且在JIS中也标准化(JIS Z 8781-4:2013)的颜色的表示方法。应予说明, $L^*$ 可以如下求解,即,使用积分球分光光度计(Color-i5、X-Rite公司制),测定任意3处的 $L^*$ ,计算出它们的平均值。

[0078] 合成皮革的表皮层及粘接层的层叠以例如以下方法进行。将形成表皮层的树脂液(表皮层用树脂组合物)涂布于脱模性基材之后,使其干式凝固,由此形成表皮层。之后,在表皮层上涂布形成粘接层的树脂液(粘接层用树脂组合物),然后,趁着具有粘稠性,将其压接于纤维质基材的单面,由此将粘接层、表皮层进行层叠。脱模性基材的表面可以为平坦的,也可以形成有褶皱模样等凹凸。

[0079] 在设置发泡层的情况下,其层叠以例如以下方法进行。将形成表皮层的树脂液涂布于脱模性基材之后,使其干式凝固,由此形成表皮层,之后,在表皮层上涂布形成发泡层的树脂液(发泡层用树脂组合物),然后,进行干式凝固,在脱模性基材上形成表皮层、发泡层。之后,在发泡层上涂布形成粘接层的树脂液后,趁着具有粘稠性,将其压接于纤维质基材的单面,由此将粘接层、发泡层、表皮层进行层叠。

[0080] 在设置锚固涂层的情况下,其层叠以与发泡层同样的方法进行。即,在脱模性基材上形成表皮层、发泡层后,在涂布形成粘接剂的树脂液之前,在发泡层上涂布形成锚固涂层的树脂液(锚固涂层用树脂组合物),然后,进行干式凝固,在脱模性基材上形成表皮层、发泡层、锚固涂层即可。

[0081] 另外,在设置保护层的情况下,其层叠以例如以下方法进行。利用上述方法在纤维质基材层叠了粘接层和表皮层之后,在表皮层上涂布形成保护层的树脂液(保护层用树脂组合物),进行干式凝固,形成保护层。

[0082] 应予说明,各树脂液的涂布方法可以举出:刮刀涂布、辊涂、凹版涂布、或喷雾涂布等公知的方法。各树脂液的涂布可以以1次涂布期望量,也可以分2次以上涂布期望量。

[0083] 本实施方式所涉及的合成皮革的用途没有特别限定。例如可以举出:以汽车用座椅、天花板材、仪表盘、门内衬材料、转向盘、变速杆、扶手等汽车内饰材料为代表的用于各种车辆的内饰材料用途。另外,作为其他用途,可以举出:用于沙发、椅子的表皮等内装用途、包、鞋等时尚用途。

[0084] 实施例

[0085] 以下,利用实施例,对本发明进一步详细地进行说明,不过,本发明并不限定于以下的实施例。

[0086] 各评价项目依据以下的方法。

[0087] [耐油酸性]

[0088] (1) 油酸处理后的外观变化

[0089] 以纵100mm、横160mm的大小取得试验片。使用双面胶(No. 7570、株式会社寺冈制作所制),将试验片粘贴于厚度1.0mm的相同尺寸的衬纸(白卡纸12号、WORKUP株式会社制)的整面。

[0090] 在该试验片的表面重叠裁切成纵50mm、横120mm的纸巾(WypA11 X50、日本制纸Crecia株式会社制),隔着纸巾涂布油酸(CAS编号:112-80-1)3.5g,放置5分钟。接下来,在试验片的纸巾上重新重叠裁切成纵50mm、横120mm的纸巾。

[0091] 将该试验片静置于带盖的不锈钢盒(EBM18-8带盖调料盒、江部松商事株式会社制)的中央,将该不锈钢盒在设定为规定温度的送风恒温干燥器(DRS420DA、Advantec东洋株式会社制)中静置(热处理)规定时间。

[0092] 按照下述热处理条件进行热处理后,从送风恒温干燥器中取出不锈钢盒,于室温

放置1小时。之后,自试验片去除纸巾,按上新的纸巾,除去多余的油酸。使用由此得到的油酸处理后的试验片,肉眼观察表面外观。将表面外观没有异常的情形设为合格,将存在异常的情形(涂膜浮起等)设为不合格。

[0093] <热处理条件>

[0094] • 80℃×30小时

[0095] • 90℃×30小时

[0096] • 100℃×12小时

[0097] • 100℃×24小时

[0098] • 100℃×30小时

[0099] (2) 油酸处理后的耐磨损性

[0100] 将上述油酸处理后的试验片连同衬纸以纵50mm、横120mm的大小进行裁切。将试验片利用双面胶(橡胶用双面胶、775、株式会社寺冈制作所制)安装于VESLIC磨损试验机(GIULIANI TECHNOLOGIE srl制)的工作台。将1.5cm见方的毛毡(701(型号)、Swissatest Testmaterialien AG公司制)利用双面胶(橡胶用双面胶、775、株式会社寺冈制作所制)安装于摩擦件(1.5cm见方的平板)的前端。在按针对试验片表面的面压为444g/cm<sup>2</sup>(4.5N/cm<sup>2</sup>)的方式对摩擦件施加了载荷9.8N(1000gf)的状态下,将行程设为37.5mm,以40次(往复)/分钟,使毛毡摩擦试验片。摩擦1000次后,观察试验片的表面外观。按下述评价基准进行评价,将4级以上设为合格。

[0101] <评价基准>

[0102] 5级:完全没有看到异常(涂膜浮起、破裂)

[0103] 4级:稍微看到异常(涂膜浮起、破裂),但不显眼

[0104] 3级:看到异常(涂膜浮起、破裂)

[0105] 2级:稍微明显看到异常(涂膜浮起、破裂)

[0106] 1级:明显看到异常(涂膜浮起、破裂)

[0107] [耐黄变性]

[0108] 以宽度70mm、长度200mm的大小取得试验片。将试验片安装于高温型褪色计(Suga试验机株式会社制的紫外线褪色计U48),对试验片的树脂层面侧照射400小时。照射范围设为45mm×65mm,对各试验片的3处进行照射。此时,高温型褪色计设定为:碳弧(光度构成依据JIS L0842:2004)点亮1盏、光源至试验片的距离250mm、褪色计内温度55~65℃、试样座的黑色面板温度83±3℃、相对湿度30~50%、弧电压120~145V、电流15~17A、试样旋转速度3~4次/分钟。照射后,观察试验片的照射部分的表面外观,与同一试样的未照射部进行比较,关于变褪色的程度,利用基于色差 $\Delta E^*_{ab}$ 的测色仪,测定变褪色用灰度(JIS L0804)。按下述评价基准进行评价,将4级以上设为合格。应予说明,JIS L0804中的号与号之间的评价(例如3-4号)表示为级与级之间的评价(例如3-4级)。

[0109] (评价基准)

[0110] 5级:颜色的变色为标准灰色的5号左右

[0111] 4级:颜色的变色为标准灰色的4号左右

[0112] 3级:颜色的变色为标准灰色的3号左右

[0113] 2级:颜色的变色为标准灰色的2号左右

- [0114] 1级:颜色的变色为标准灰色的1号左右
- [0115] [手感]
- [0116] 小组成员利用触感进行感官评价,按照下述的基准进行判定。B以上为合格。
- [0117] (判定基准)
- [0118] A:触感柔软
- [0119] B:触感稍微粗硬
- [0120] C:触感粗硬
- [0121] [实施例1]
- [0122] <纤维质基材>
- [0123] 使用18G的圆织机,作为表面线及连结线,使用330dtex/96f的聚酯加工线,作为背面线,使用330dtex/96f的聚酯加工线,按Mockrody组织的编织组织编制圆编织物。将得到的圆编织物水洗、干燥,得到作为纤维质基材的圆编织物(克重480g/m<sup>2</sup>、厚度1.0mm)。
- [0124] <处方1:表皮层用树脂组合物>
- [0125] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0126] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE CU-9450NL、溶剂系一液型、固体成分30质量%)
- [0127] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):5质量份
- [0128] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)
- [0129] • 着色剂:炭黑颜料:30质量份
- [0130] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)
- [0131] • DMF:45质量份
- [0132] 制备方法:利用DMF,将粘度调整为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0133] <处方2:发泡层用树脂组合物>
- [0134] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0135] (DIC株式会社制、HYDRAN WLI-620AR、水系一液型、固体成分40质量%)
- [0136] • 中空微粒:已发泡微胶囊:25质量份
- [0137] (松本油脂制药株式会社制、Matsumoto microsphere FN-100S(利用热处理使其为已发泡状态进行使用)、平均粒径50μm、固体成分100质量%、粉末状、外壳:丙烯腈系聚合物、内包物:异戊烷、已发泡品)
- [0138] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):1质量份
- [0139] (Lanxess株式会社制、AQUADERM XL-50、固体成分50质量%)
- [0140] • 流平剂:有机硅系流平剂:1质量份
- [0141] (Lanxess株式会社制、AQUADERM Fluid H、固体成分100质量%)
- [0142] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0143] (Lanxess株式会社制、EUDERM Black B-N、固体成分25质量%)
- [0144] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备发泡层用树脂组合物。得到的发泡层用树脂组合物的粘度为5,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0145] <处方3:锚固涂层用树脂组合物>

- [0146] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0147] (DIC株式会社制、HYDRAN WLI-620AR、水系一液型、固体成分40质量%)
- [0148] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):1质量份
- [0149] (Lanxess株式会社制、AQUADERM XL-50、固体成分50质量%)
- [0150] • 流平剂:有机硅系流平剂:1质量份
- [0151] (Lanxess株式会社制、AQUADERM Fluid H、固体成分100质量%)
- [0152] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0153] (Lanxess株式会社制、EUDERM Black B-N、固体成分25质量%)
- [0154] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备锚固涂层用树脂组合物。得到的锚固涂层用树脂组合物的粘度为5,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0155] <处方4:粘接层用树脂组合物>
- [0156] (1) 制造例1:多异氰酸酯溶液
- [0157] • 多元醇成分:聚碳酸酯系多元醇:20质量份
- [0158] (宇部兴产株式会社制、ETERNACOLL UH-200、固体成分100质量%)
- [0159] • 二异氰酸酯成分:XDI系:9.02质量份
- [0160] (三井化学株式会社制、TAKENATE 500、固体成分100质量%)
- [0161] 制备方法:将上述物质混合,以1℃/分钟的升温速度升温至25~80℃。于80℃搅拌60分钟,使氨基反应完成,得到多异氰酸酯溶液。
- [0162] (2) 制造例2:多元醇溶液
- [0163] • 主剂:聚碳酸酯系多元醇:30质量份
- [0164] (宇部兴产株式会社制、ETERNACOLL UH-100、固体成分100质量份)
- [0165] • 催化剂:胺系催化剂:2质量份
- [0166] (东曹株式会社制、TEDA-L33、固体成分100质量%)
- [0167] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0168] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)
- [0169] • 阻燃剂:磷系阻燃剂:20质量份
- [0170] (Clariant Japan株式会社制、PEKOFILAM STC powder、固体成分100质量%)
- [0171] • DMF:90质量份
- [0172] 制备方法:利用DMF,将粘度调整为10,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0173] (3) 称量制造例1的多异氰酸酯溶液29.02质量份、制造例2的多元醇溶液152质量份,进行搅拌混合,得到包含二液固化型难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的粘接层用树脂组合物。
- [0174] <处方5:保护层用树脂组合物>
- [0175] • 主剂:水系聚碳酸酯系聚氨酯树脂:90质量份
- [0176] (BAYDERM Finish 61UD、水系一液型、固体成分35质量%)
- [0177] • 消光剂:含二氧化硅的水系聚碳酸酯系聚氨酯树脂:10质量份
- [0178] (HYDRHOLAC UD-2、固体成分25质量%)
- [0179] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):1质量份

- [0180] (AQUADERM XL-50、固体成分50质量%)
- [0181] • 流平剂:有机硅系流平剂:1质量份
- [0182] (AQUADERM Fluid H、固体成分100质量%)
- [0183] • 水:20质量份
- [0184] 原料中,除水以外,均为Lanxess株式会社制。
- [0185] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备保护层用树脂组合物。得到的保护层用树脂组合物的粘度为200mPa·s(B型粘度计、转子:No.1、12rpm、23℃)。
- [0186] <合成皮革的制作>
- [0187] 利用逗号涂布机,将按照上述处方1制备的表皮层用树脂组合物按涂布量为110g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于具有褶皱风格的凹凸模样的脱模纸(ARX196M、Asahiroll株式会社制),利用干燥机于100℃处理3分钟,接着,于130℃处理3分钟,形成表皮层。得到的表皮层的厚度为27μm。
- [0188] 接下来,利用逗号涂布机,将按照上述处方2制备的发泡层用树脂组合物按涂布量为90g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于在脱模纸上形成的表皮层表面,利用干燥机于100℃处理3分钟,形成发泡层。得到的发泡层的厚度为120μm。
- [0189] 接下来,利用逗号涂布机,将按照上述处方3制备的锚固涂层用树脂组合物按涂布量为65g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于在脱模纸上形成的发泡层表面,利用干燥机于100℃处理3分钟,接着,于130℃处理3分钟,形成锚固涂层。得到的锚固涂层的厚度为22μm。
- [0190] 接下来,利用刮刀涂布机,将按照上述处方4制备的粘接层用树脂组合物按涂布量为360g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于在脱模纸上形成的锚固涂层表面,利用干燥机于80℃处理2分钟,接着,于100℃处理2分钟,进而,于130℃处理2分钟,进行预干燥。接下来,将纤维质基材的聚酯圆编织物与粘接层重叠,利用层压机于120℃以39.2N/cm<sup>2</sup>加压1分钟后,将脱模纸剥离。得到的粘接层的厚度为170μm。
- [0191] 接下来,利用反向涂布机,将按照上述处方5制备的保护层用树脂组合物按涂布量为59g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于将脱模纸剥离后的表皮层表面。利用干燥机于100℃处理3分钟,接着,于140℃处理3分钟,形成厚度11μm的保护层,得到合成皮革。
- [0192] 此处,各层的厚度是:利用显微镜(Keyence株式会社制、数字HF显微镜VH-8000)观察合成皮革的垂直截面,测定任意10处的厚度,计算它们的平均值而得到的值。
- [0193] [实施例2]
- [0194] 没有形成发泡层和锚固涂层,另外,将表皮层的厚度设为30μm,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0195] [实施例3]
- [0196] 在实施例2中,形成表皮层后,利用逗号涂布机,将按照下述处方6制备的第二表皮层用树脂组合物按涂布量为70g/m<sup>2</sup>呈片状涂布于在脱模纸上形成的表皮层表面。利用干燥机于100℃处理3分钟,接着,于130℃处理3分钟,形成层的厚度为30μm的第二表皮层。除此以外,全部与实施例2相同,得到合成皮革。
- [0197] <处方6:第二表皮层用树脂组合物>
- [0198] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0199] (DIC株式会社制、HYDRAN WLI-620AR、水系一液型、固体成分40质量%)

- [0200] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):1质量份
- [0201] (Lanxess株式会社制、AQUADERM XL-50、固体成分50质量%)
- [0202] • 流平剂:有机硅系流平剂:1质量份
- [0203] (Lanxess株式会社制、AQUADERM Fluid H、固体成分100质量%)
- [0204] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0205] (Lanxess株式会社制、EUDERMBlackB-N、固体成分25质量%)
- [0206] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备第二表皮层用树脂组合物。得到的第二表皮层用树脂组合物的粘度为5,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0207] [实施例4]
- [0208] 将形成表皮层的表皮层用树脂组合物变更为下述处方7,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0209] <处方7:表皮层用树脂组合物>
- [0210] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0211] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE ME-8210NS、溶剂系一液型、固体成分30质量%)
- [0212] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):5质量份
- [0213] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)
- [0214] • 着色剂:炭黑颜料:24质量份
- [0215] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)
- [0216] • DMF:45质量份
- [0217] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备表皮层用树脂组合物。得到的表皮层用树脂组合物的粘度为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0218] [实施例5]
- [0219] 没有形成发泡层、锚固涂层及保护层,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0220] [实施例6]
- [0221] 将粘接层的厚度设为100 $\mu\text{m}$ ,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0222] [实施例7]
- [0223] 将粘接层的厚度设为200 $\mu\text{m}$ ,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0224] [实施例8]
- [0225] 将发泡层的厚度设为70 $\mu\text{m}$ ,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0226] [实施例9]
- [0227] 将发泡层的厚度设为170 $\mu\text{m}$ ,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0228] [实施例10]
- [0229] 将形成表皮层的表皮层用树脂组合物变更为下述处方8,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0230] <处方8:表皮层用树脂组合物>
- [0231] • 主剂:难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份
- [0232] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE ME-8210NS、溶剂系一液型、固体成分30质

量%)

[0233] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂(HDI系):5质量份

[0234] (大日精化工株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)

[0235] • 着色剂:炭黑颜料:30质量份

[0236] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)

[0237] • DMF:45质量份

[0238] 制备方法:利用DMF,将粘度调整为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。

[0239] [实施例11]

[0240] 将形成粘接层的粘接层用树脂组合物变更为下述处方9,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。

[0241] <处方9:粘接层用树脂组合物>

[0242] (1) 制造例3:多异氰酸酯溶液

[0243] • 多元醇成分:聚碳酸酯系多元醇:20质量份

[0244] (宇部兴产株式会社制、ETERNACOLL UH-200、固体成分100质量%)

[0245] • 二异氰酸酯成分:MDI系:12质量份

[0246] (东曹株式会社制、MILLIONATE MT、固体成分100质量%)

[0247] 制备方法:将上述物质混合,以1℃/分钟的升温速度升温至25~80℃。于80℃搅拌60分钟,使氨基反应完成,得到多异氰酸酯溶液。

[0248] (2) 称量制造例3的多异氰酸酯溶液32质量份、制造例2的多元醇溶液152质量份,进行搅拌混合,得到包含二液固化型黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂的粘接层用树脂组合物。

[0249] [实施例12]

[0250] 将粘接层的厚度设为20μm,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。

[0251] [比较例1]

[0252] 在实施例1中,没有形成锚固涂层,另外,将形成发泡层发泡层用树脂组合物和形成粘接层的粘接层用树脂组合物变更为下述处方10、11,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。

[0253] <处方10:发泡层用树脂组合物>

[0254] • 主剂:黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份

[0255] (Lanxess株式会社制、LCC Binder UB-1770、水系一液型、固体成分30质量%)

[0256] • 中空微粒:已发泡微胶囊:25质量份

[0257] (松本油脂制药株式会社制、Matsumoto microsphere FN-100S(利用热处理使其为已发泡状态进行使用)、平均粒径50μm、固体成分100质量%、粉末状、外壳:丙烯腈系聚合物、内包物:异戊烷、已发泡品)

[0258] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂:1质量份

[0259] (Lanxess株式会社制、AQUADERM XL-50、固体成分50质量%)

[0260] • 流平剂:有机硅系流平剂:1质量份

[0261] (Lanxess株式会社制、AQUADERM Fluid H、固体成分100质量%)

- [0262] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0263] (Lanxess株式会社制、EUDERM Black B-N、固体成分25质量%)
- [0264] • 水:10质量份
- [0265] 制备方法:将粘度调整为5,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0266] <处方11:粘接层用树脂组合物>
- [0267] (1) 制造例4:多异氰酸酯溶液
- [0268] • 多元醇成分:聚醚系多元醇:20质量份
- [0269] (AGC株式会社制、EXCENOL 2020、固体成分100质量%)
- [0270] • 二异氰酸酯成分:MDI系:12质量份
- [0271] (东曹株式会社制、MILLIONATE MT、固体成分100质量%)
- [0272] 制备方法:将上述物质混合,以1℃/分钟的升温速度升温至25~80℃。于80℃搅拌60分钟,使氨酯反应完成,得到多异氰酸酯溶液。
- [0273] (2) 制造例5:多元醇溶液
- [0274] • 主剂:聚醚系多元醇:30质量份
- [0275] (AGC株式会社制、EXCENOL 1020、固体成分100质量份)
- [0276] • 催化剂:胺系催化剂:2质量份
- [0277] (东曹株式会社制、TEDA-L33、固体成分100质量%)
- [0278] • 着色剂:炭黑颜料:10质量份
- [0279] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)
- [0280] • 阻燃剂:磷系阻燃剂:20质量份
- [0281] (Clariant Japan株式会社制、PEKOFILAM STC powder、固体成分100质量%)
- [0282] • DMF:90质量份
- [0283] 制备方法:利用DMF,将粘度调整为10,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。
- [0284] (3) 称量制造例4的多异氰酸酯溶液32质量份、制造例5的多元醇溶液152质量份,进行搅拌混合,得到包含二液固化型黄变型聚醚系聚氨酯树脂的粘接层用树脂组合物。
- [0285] [比较例2]
- [0286] 在实施例1中,没有形成发泡层及锚固涂层,进而,将形成表皮层的表皮层用树脂组合物变更为下述处方12,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。
- [0287] <处方12:表皮层用树脂组合物>
- [0288] • 主剂:难黄变型聚醚系聚氨酯树脂:100质量份
- [0289] (大日精化工工业株式会社制、HI-MUREN Y-201B、溶剂系一液型、固体成分30质量%)
- [0290] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂:5质量份
- [0291] (大日精化工工业株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)
- [0292] • 着色剂:炭黑颜料:30质量份
- [0293] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)
- [0294] • DMF:45质量份
- [0295] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备表皮层用树脂组合物。得到的表皮层用树

脂组合物的粘度为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。

[0296] [比较例3]

[0297] 在实施例1中,没有形成发泡层及锚固涂层,进而,将形成表皮层的表皮层用树脂组合物变更为下述处方13,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。

[0298] <处方13:表皮层用树脂组合物>

[0299] • 主剂:无黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:100质量份

[0300] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NE-8850、溶剂系一液型、固体成分30质量%)

[0301] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂:5质量份

[0302] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)

[0303] • 着色剂:炭黑颜料:30质量份

[0304] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)

[0305] • DMF:45质量份

[0306] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备表皮层用树脂组合物。得到的表皮层用树脂组合物的粘度为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。

[0307] [比较例4]

[0308] 在实施例1中,没有形成发泡层及锚固涂层,进而,将形成表皮层的表皮层用树脂组合物变更为下述处方14,除此以外,全部与实施例1相同,得到合成皮革。

[0309] <处方14:表皮层用树脂组合物>

[0310] • 主剂:有机硅改性无黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂:135质量份

[0311] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NES-9015-22、溶剂系一液型、固体成分22质量%)

[0312] • 交联剂:异氰酸酯系交联剂:5质量份

[0313] (大日精化工业株式会社制、RESAMINE NE交联剂、固体成分75质量%)

[0314] • 着色剂:炭黑颜料:30质量份

[0315] (Stahl Japan株式会社制、EX-GP-16-249BLACK、固体成分45质量%)

[0316] • DMF:45质量份

[0317] 制备方法:将上述药剂混合、搅拌,制备表皮层用树脂组合物。得到的表皮层用树脂组合物的粘度为3,000mPa·s(B型粘度计、转子:No4、12rpm、23℃)。

[0318] 针对上述实施例及比较例中得到的合成皮革,测定表面色(L\*a\*b\*表色系中的L\*),并且,评价耐油酸性及耐黄变性。将结果记载于表1~3。

[0319] [表1]

[0320]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
纤维质基材	厚度(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	保护层	聚氨酯树脂	PC	PC	PC	PC	—
厚度(μm)		11	11	11	11	—	11
表皮层 (第一)	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
		溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液
	着色剂量(%)	29	29	29	24	29	29
	交联剂量(%)	8	8	8	8	8	8
厚度(μm)	27	30	30	27	27	27	
表皮层 (第二)	聚氨酯树脂	—	—	难黄变型	—	—	—
		—	—	PC	—	—	—
		—	—	水系一液	—	—	—
	着色剂量(%)	—	—	6	—	—	—
	交联剂量(%)	—	—	1	—	—	—
厚度(μm)	—	—	30	—	—	—	
表皮层合计厚度(μm)		27	30	60	27	27	27
发泡层	聚氨酯树脂	难黄变型	—	—	难黄变型	—	难黄变型
		PC	—	—	PC	—	PC
	厚度(μm)	120	—	—	120	—	120
锚固涂层	聚氨酯树脂	难黄变型	—	—	难黄变型	—	难黄变型
		PC	—	—	PC	—	PC
	厚度(μm)	22	—	—	22	—	22
粘接层	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
	厚度(μm)	170	170	170	170	170	100
表面色 L*值		24.5	24.5	24.5	28.0	26.0	24.5
耐油酸性 外观变化	80°C×30hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	90°C×30hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	100°C×12hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	100°C×24hr	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
	100°C×30hr	合格	不合格	合格	合格	不合格	合格
耐油酸性 耐磨损性	80°C×30hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	90°C×30hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	100°C×12hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	100°C×24hr	4级	2级	4级	4级	2级	4级
	100°C×30hr	4级	1级	4级	4级	1级	4级
耐黄变性		5级	5级	5级	3级	5级	5级
手感		A	A	A	A	A	B

[0321] (PC:聚碳酸酯系,水系一液:水系一液型,溶剂一液:溶剂系一液型,溶剂二液:溶剂系二液固化型)

[0322] [表2]

[0323]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
纤维质基材	厚度(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	保护层	PC	PC	PC	PC	PC	PC
保护层	聚氨酯树脂	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液
	厚度(μm)	11	11	11	11	11	11
表皮层 (第一)	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
		溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液
	着色剂量(%)	29	29	29	29	29	29
	交联剂量(%)	8	8	8	8	8	8
	厚度(μm)	27	27	27	27	27	27
表皮层 (第二)	聚氨酯树脂	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
	着色剂量(%)	—	—	—	—	—	—
	交联剂量(%)	—	—	—	—	—	—
	厚度(μm)	—	—	—	—	—	—
表皮层合计厚度(μm)		27	27	27	27	27	27
发泡层	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
		水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液
	厚度(μm)	120	70	170	120	120	120
锚固涂层	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
		水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液
	厚度(μm)	22	22	22	22	22	22
粘接层	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型	黄变型	难黄变型
		PC	PC	PC	PC	PC	PC
		溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液
	厚度(μm)	200	170	170	170	170	20
表面色 L*值		24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
耐油酸性 外观变化	80°C×30hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	90°C×30hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	100°C×12hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	100°C×24hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	100°C×30hr	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐油酸性 耐磨损性	80°C×30hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	90°C×30hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	100°C×12hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	100°C×24hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
	100°C×30hr	4级	4级	4级	4级	4级	4级
耐黄变性		5级	5级	5级	5级	5级	5级
手感		A	A	A	A	A	C

[0324] (PC:聚碳酸酯系,水系一液:水系一液型,溶剂一液:溶剂系一液型,溶剂二液:溶剂系二液固化型)

[0325] [表3]

[0326]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
纤维质基材	厚度(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0
保护层	聚氨酯树脂	PC	PC	PC	PC
	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液	水系一液
	厚度( $\mu\text{m}$ )	11	11	11	11
表皮层 (第一)	聚氨酯树脂	难黄变型	难黄变型	无黄变型	Si无黄变型
	PC	PEt	PC	PC	
	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	溶剂一液	
	着色剂量(%)	29	29	29	29
	交联剂量(%)	8	8	8	8
	厚度( $\mu\text{m}$ )	27	27	27	27
表皮层 (第二)	聚氨酯树脂	—	—	—	—
	着色剂量(%)	—	—	—	—
	交联剂量(%)	—	—	—	—
	厚度( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—
表皮层合计厚度( $\mu\text{m}$ )		27	27	27	27
发泡层	聚氨酯树脂	黄变型	—	—	—
	PC	—	—	—	—
	水系一液	—	—	—	—
	厚度( $\mu\text{m}$ )	120	—	—	—
锚固涂层	聚氨酯树脂	—	—	—	—
	厚度( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—
	厚度( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—
粘接层	聚氨酯树脂	黄变型	难黄变型	难黄变型	难黄变型
	PEt	PC	PC	PC	
	溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液	溶剂二液	
	厚度( $\mu\text{m}$ )	170	170	170	170
表面色 L*值		24.5	24.5	24.5	24.5
耐油酸性 外观变化	80°C×30hr	合格	不合格	不合格	不合格
	90°C×30hr	不合格	不合格	不合格	不合格
	100°C×12hr	不合格	不合格	不合格	不合格
	100°C×24hr	不合格	不合格	不合格	不合格
	100°C×30hr	不合格	不合格	不合格	不合格
耐油酸性 耐磨损性	80°C×30hr	1级	1级	1级	1级
	90°C×30hr	1级	1级	1级	1级
	100°C×12hr	1级	1级	1级	1级
	100°C×24hr	1级	1级	1级	1级
	100°C×30hr	1级	1级	1级	1级
耐黄变性		5级	5级	5级	5级
手感		A	A	A	A

[0327] (PC:聚碳酸酯系,PEt:聚醚系,Si无黄变型:有机硅改性无黄变型,水系一液:水系一液型,溶剂一液:溶剂系一液型,溶剂二液:溶剂系二液固化型)

[0328] 如表3所示,比较例1中,粘接层使用了黄变型聚醚系聚氨酯树脂,因此,耐油酸性变差。比较例2中,表皮层使用了聚醚系聚氨酯树脂,比较例3中,表皮层使用了无黄变型聚

氨酯树脂,比较例4中,表皮层使用了有机硅改性无黄变型聚氨酯树脂,因此,相对于比较例1而言,耐油酸性均进一步变差。

[0329] 与此相对,如表1、表2所示,实施例1~12中,耐油酸性优异,特别是,实施例1、3、4、6~12中,即便是100℃×30小时的热处理条件,耐油酸性的外观变化也合格,且耐磨损性为4级,耐油酸性优异。另外,根据实施例1~3、5~12,表面色的L\*为27以下,尽管未使用无黄变型聚氨酯树脂,但是,耐黄变性优异。

[0330] 以下列举若干实施方式,但不限于于此。

[0331] [1]一种合成皮革,其中,具有:纤维质基材;粘接层,该粘接层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂;以及表皮层,该表皮层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂,并隔着所述粘接层而层叠于所述纤维质基材。

[0332] [2]根据[1]所述的合成皮革,其中,所述合成皮革还具有保护层,该保护层层叠于所述表皮层上。

[0333] [3]根据[2]所述的合成皮革,其中,所述保护层包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0334] [4]根据[2]或[3]所述的合成皮革,其中,所述保护层包含消光剂,保护层中的消光剂的含量为3~40质量%。

[0335] [5]根据[1]~[4]中的任一项所述的合成皮革,其中,在所述表皮层与所述粘接层之间还具有包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂的发泡层。

[0336] [6]根据[5]所述的合成皮革,其中,所述发泡层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0337] [7]根据[5]或[6]所述的合成皮革,其中,所述粘接层的厚度大于所述发泡层的厚度。

[0338] [8]根据[5]~[7]中的任一项所述的合成皮革,其中,在所述发泡层与所述粘接层之间还具有包含聚碳酸酯系聚氨酯树脂的锚固涂层。

[0339] [9]根据[8]所述的合成皮革,其中,所述锚固涂层包含难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0340] [10]根据[8]或[9]所述的合成皮革,其中,所述粘接层的厚度大于所述锚固涂层的厚度。

[0341] [11]根据[1]~[10]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述粘接层的厚度大于所述表皮层的厚度。

[0342] [12]根据[1]~[11]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述粘接层和/或所述表皮层中包含的难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂是:(A1)通过聚碳酸酯多元醇成分和难黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的树脂、或者(A2)通过聚碳酸酯多元醇和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且包含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂。

[0343] [13]根据[12]所述的合成皮革,其中,所述难黄变型多异氰酸酯成分为芳香脂肪族多异氰酸酯,优选为XDI和/或TMXDI。

[0344] [14]根据[1]~[13]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述粘接层中包含的黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂是:(B)通过聚碳酸酯多元醇成分和黄变型多异氰酸酯成分的反应而得到的且不含紫外线吸收剂和/或光稳定剂的树脂。

[0345] [15]根据[12]~[14]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述黄变型多异氰酸酯

成分为芳香族多异氰酸酯,优选为选自由苯二异氰酸酯、TDI、MDI及萘二异氰酸酯构成的组中的至少1种。

[0346] [16]根据[1]~[15]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述形成表皮层的树脂的60质量%以上、更优选为80质量%以上为所述难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0347] [17]根据[1]~[16]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述表皮层具有由异氰酸酯系交联剂形成的交联结构,所述表皮层中的所述异氰酸酯系交联剂的含量优选为0.1~15质量%,更优选为1~10质量%,进一步优选为3~10质量%。

[0348] [18]根据[1]~[17]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述表皮层包含着色剂,表皮层中的着色剂的含量优选为20~38质量%,更优选为25~35质量%,进一步优选为28~32质量%。

[0349] [19]根据[1]~[18]中的任一项所述的合成皮革,其中,所述形成粘接层的树脂的60质量%以上、更优选为80质量%以上为所述难黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂和/或所述黄变型聚碳酸酯系聚氨酯树脂。

[0350] [20]根据[1]~[19]中的任一项所述的合成皮革,其中,具有L\*a\*b\*表色系中的L\*为27以下的表面色。

[0351] 符号说明

[0352] 1、10、100…合成皮革,2…纤维质基材,3…粘接层,4…表皮层,5…锚固涂层,6…发泡层,7…保护层。

1

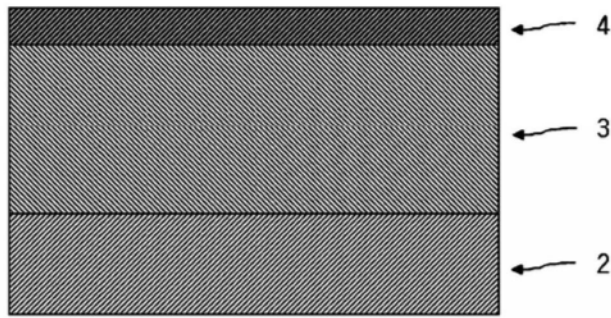


图1

10

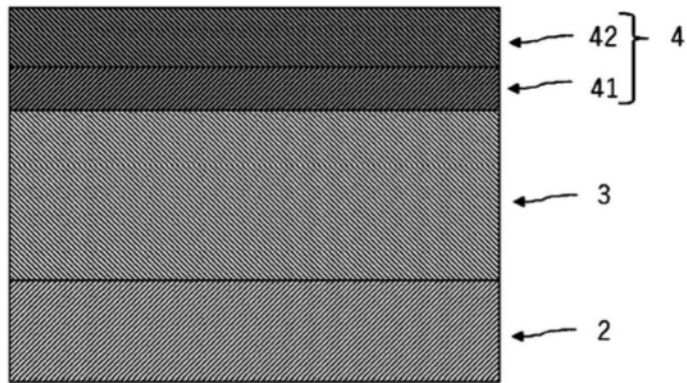


图2

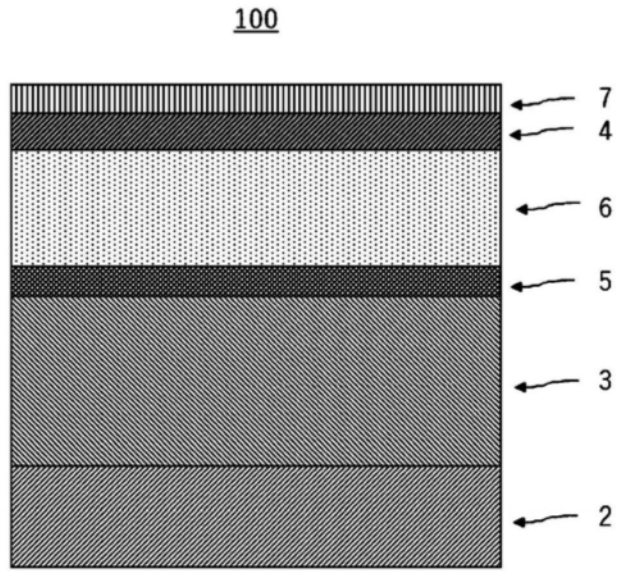


图3