



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201040352 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

---

(21) 申請案號：099105437 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 25 日  
(51) Int. Cl. : **D06N3/00 (2006.01)** **D06N7/00 (2006.01)**  
**D04H3/08 (2006.01)**  
(30) 優先權：2009/02/27 日本 2009-045916  
2009/03/31 日本 2009-087339  
(71) 申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD (JP)  
日本  
(72) 發明人：田中次郎 TANAKA, JIRO (JP)；山崎豪 YAMASAKI, TSUYOSHI (JP)  
(74) 代理人：何金塗；何秋遠  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：9 共 67 頁

---

(54) 名稱

人工皮革、長纖維絡合網及其製法

ARTIFICIAL LEATHER, LONG FIBER ENTANGLED WEB AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) 摘要

一種人工皮革，具有基體層以及形成於該基體層的一面之表面層。基體層包括含有多根極細長纖維的纖維束以及高分子彈性體。表面層由極細長纖維構成，或由極細長纖維與高分子彈性體構成。藉由使表面層滿足  $X/Y \geq 1.5$  ( $X$  係在該人工皮革任意剖面中離表面  $20\mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數， $Y$  係在與該剖面成正交之剖面中離表面  $20\mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ )，人工皮革即使不以金屬粉末顏料等進行塗佈，仍能發揮充分的光澤感。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201040352 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 16 日

---

(21) 申請案號：099105437 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 25 日  
(51) Int. Cl. : **D06N3/00 (2006.01)** **D06N7/00 (2006.01)**  
**D04H3/08 (2006.01)**  
(30) 優先權：2009/02/27 日本 2009-045916  
2009/03/31 日本 2009-087339  
(71) 申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD (JP)  
日本  
(72) 發明人：田中次郎 TANAKA, JIRO (JP)；山崎豪 YAMASAKI, TSUYOSHI (JP)  
(74) 代理人：何金塗；何秋遠  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：9 共 67 頁

---

(54) 名稱

人工皮革、長纖維絡合網及其製法

ARTIFICIAL LEATHER, LONG FIBER ENTANGLED WEB AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) 摘要

一種人工皮革，具有基體層以及形成於該基體層的一面之表面層。基體層包括含有多根極細長纖維的纖維束以及高分子彈性體。表面層由極細長纖維構成，或由極細長纖維與高分子彈性體構成。藉由使表面層滿足  $X/Y \geq 1.5$  ( $X$  係在該人工皮革任意剖面中離表面  $20\mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數， $Y$  係在與該剖面成正交之剖面中離表面  $20\mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ )，人工皮革即使不以金屬粉末顏料等進行塗佈，仍能發揮充分的光澤感。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有光澤感的人工皮革及其製法。本發明更關於由極細纖維發生型長纖維構成的長纖維絡合網。更詳言之，係關於一種長纖維絡合網，能夠製造有光澤感、無反跳感的披覆性、高剝離強度等的人工皮革、由於切斷等所致之纖維損傷少。又，係關於一種長纖維絡合網，能製造類似天然皮革的產生自然折皺的粒紋 (grained) 人工皮革，及可製造具有光澤感、觸感優異的立毛面及優雅外觀的麂皮調 (suede-toned) 人工皮革。本發明更包含製造上述人工皮革及長纖維絡合網之方法。

### 【先前技術】

人工皮革在質輕、容易操作度等比起天然皮革更為優異之點，已為消費者所認同，廣泛使用在衣料、一般器材、體育製品、袋材料等。

最近，人工皮革的用途中，又從嗜好的多樣性的觀點，為人喜好者為賦予付加價值者，例如，開始需求有光澤感的具高級外觀的人工皮革。如此種的人工皮革，已往，已知有珍珠樣的人工皮革。例如，於專利文獻 1，有人提出具有金屬粉末的發泡聚胺基甲酸酯的起毛型的人工皮革。

但是，專利文獻 1 之人工皮革，由於僅不過是在表面塗佈金屬粉末如此而已，因此，伴隨長期使用，會有該顏

料脫離而有光澤感下降的問題。

以往的一般的人工皮革，大概係以如下方法得到：將溶劑溶解性不同的 2 種聚合體構成的極細纖維發生型纖維於予以短纖維化，並使用梳毛機、棉網成型機 (cross-lapper)、無規織布機等予以網化，並以針刺等使纖維彼此交絡而不織布化後，賦予溶解於溶劑之聚胺基甲酸酯等高分子彈性體，並且將該複合纖維中的一成分除去，藉此，使纖維極細化。

但是，構成不織布構造體的短纖維纖維，由於纖維長度短，故較容易從不織布構造體脫出，或無法避免有脫落的傾向。由於此傾向，麂皮調人工皮革的立毛面的磨擦耐久性或粒紋人工皮革的黏著剝離強度等的重要表面物性變得不充分。又，於製造步驟會有大幅伸長，或表面纖維發生毛羽脫落，充實感或表面感劣化，或品質安定性差的問題。

長纖維不織布，比起短纖維不織布，由於不需要原料纖維供給裝置、開纖裝置、梳毛機等一系列的大型設備，因此，其製法簡略，且強度或形態安定性也比起短纖維不織布有較優異的優點。但是，至今雖有人嘗試將長纖維不織布利用作為人工皮革的基體，但是實際市售的製品，係具有 0.5dtex 以上的通常纖維度的長纖維基體的粒紋人工皮革，尙未有使用極細長纖維的人工皮革在市面販售。其原因有欲得到安定的單位面疊層量的長纖維絡合不織布為

困難、由於複合長纖維的纖度不均或形變使容易發生製品不均一、長纖維與具捲曲的短纖維不同而難以使絡合、欠缺膨鬆性、充實感差，容易變得類似布帛的材質感等。

就防止上述不均並改良膨鬆性之方法而言，有人提出將長纖維部分地切斷，部分地解除形變並緻密化的方法(例如，參照專利文獻 2)。專利文獻 2 中記載：以針刺使絡合時，藉由將長纖維積極的切斷，並使不織布表面存在 5~100 個/mm<sup>2</sup> 的纖維的切斷端，會使長纖維的絡合處理中特徵性發生的形變解除。於平行該長纖維不織布的厚度方向的任意剖面，每寬 1cm 存在有 5~70 根的纖維束(亦即，以針刺而配向於厚度方向的纖維的根數，相當於前述剖面的每寬 1cm，有 5~70 根)。又，記載：於正交該長纖維不織布的厚度方向的任意剖面，纖維束所佔的總面積為該剖面面積的 5~70%。但是，雖可說於可得到目標物性的範圍內將長纖維切斷，但爲了得到提案的長纖維不織布構造，需要切斷相當數目的長纖維。因此，長纖維的優點，亦即由於纖維的連續性對於不織布強力物性的貢獻顯著降低，無法充分活用長纖維的特徵。又，爲了將不織布表面的纖維均勻切斷，需要比起一般的絡合條件強相當多的條件反復相當次數的針刺，因此，難以得到本發明目的的高品質且高強度的長纖維不織布構造。

又，有人提出：將剝離分割型複合長纖維網(紡黏絨頭網(spun bound fleece))於高溫以熱壓接著並控制收縮率

後，最初以倒鉤深度相對於纖維直徑為 3~10 倍的深度以織針(1)穿刺，其次，以倒鉤深度相對於纖維直徑為 1~6 倍的深度的織針(2)進行穿刺處理，藉此，可得到平滑性、材質感優異的長纖維不織布(例如，參照專利文獻 3。)。但是，此方法作為於一面將剝離分割型複合長纖維網適度切斷，一面進行絡合與割織的方法雖然有效，但是，由於長纖維被切斷，故仍無法避免不織布物性的降低。又，於針刺前對於紡黏絨頭網以輪壓輥施以熱處理，調整纖維的收縮率，並且改良運送性一面調整最終製品的材質感或密度，但是此方法中，熱處理條件係以收縮率決定，又，由不同熔點的成分構成的多層構造的剝離分割型纖維中，欲控制紡黏絨頭網的表面纖維的熔融黏著狀態，實質上係不可能。

專利文獻 1 日本專利第 3056609 號公報

專利文獻 2 日本專利第 3176592 號

專利文獻 3 日本特開 2005-171430 號公報

#### 【發明內容】

由以上，本發明的目的在於提供：即使不以金屬粉末顏料等進行塗佈，仍能發揮充分光澤感的人工皮革，及能將其以良好效率製造的人工皮革的製法。

又，本案發明人為了充分活用長纖維的特徵，為了得到不將長纖維積極地切斷，而可製造高品質的粒紋人工皮革、半粒紋人工皮革、麂皮調人工皮革的長纖維絡合網，

進行研究。剛紡紗後的極細纖維發生型長纖維的網，由於各長纖維係鬆弛地受拘束，故該網的運送係有困難，且將該網纏繞成疊層網時，長纖維會變得鬆散等，於製造步驟上有各種問題。又，由於極細纖維發生型長纖維為非捲曲，故即使將極細纖維發生型長纖維網進行針刺，長纖維彼此也不易絡合，難得到高絡合不織布。

本發明為解決上述問題，目的又為提供能製造高品質的粒紋人工皮革、半粒紋人工皮革、麂皮調人工皮革的長纖維絡合網，及其製法。

本案發明人等經過努力研究，結果想出下述本發明，且達成上述目的。

亦即，本發明係一種人工皮革，具有基體層以及形成於該基體層之一面的表面層，前述基體層含有極細長纖維之纖維束與高分子彈性體，前述表面層由極細長纖維、或由極細長纖維與高分子彈性體所構成，且其係滿足下述條件。

$$X/Y \geq 1.5$$

(上式中，X係在離該人工皮革任意剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，Y係在離與該剖面成正交之剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ 。)

又，本發明係一種人工皮革之製法，包含下述步驟(1) ~ (5)，其中依序含有(1) ~ (3)的步驟：

(1)製造由極細纖維發生型長纖維所構成之長纖維網的步驟；

(2)對前述長纖維網施加絡合處理以製造長纖維絡合網的步驟；

(3)將前述長纖維絡合網中的極細纖維發生型長纖維變換為極細纖維的纖維束，以製造絡合不織布的步驟；且

(4) 賦予高分子彈性體於前述絡合不織布的步驟；及

(5) 形成表面層的步驟，其係藉由進行從存在於前述絡合不織布的表面之纖維束起毛出極細長纖維，且對經起毛之前述極細長纖維進行整毛處理，或進行對存在於前述絡合不織布的表面之纖維束進行整毛，且從該經整毛之纖維束起毛出極細長纖維的處理，而形成由前述極細長纖維構成、或前述極細長纖維及前述高分子彈性體構成，且滿足下述條件的表面層，

$$X/Y \geq 1.5$$

(上述式中，X 係在離該人工皮革任意剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，Y 係在離與該剖面成正交之剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ )。

本案發明人等更進一步努力研究，結果發現：將剛紡紗後的極細纖維發生型長纖維網表面於  $90^\circ\text{C}$  以下的低溫進行熱壓，而將表面部分的長纖維於特定狀態暫時熔融黏著，接著，於控制條件進行針刺使長纖維充分絡合，同時，

將已暫時熔融黏著之處細分化，藉此，能得到符合上述目的的長纖維絡合網。更詳言之，於積層前的長纖維網表面製作需要數量的適於織針的倒鉤的暫時熔融黏著點，接著，進行針刺同時使該暫時熔融黏著點細分化，並一面進行絡合，藉此，可得到斷線受到抑制的高絡合的長纖維絡合網，乃完成本發明。

又，本發明係關於一種長纖維絡合網，係由經三維地絡合之非捲曲的極細纖維發生型長纖維所構成的，且熔融黏著有 2~5 根的極細纖維發生型長纖維的部分係在表面附近存在有 20 個 /mm<sup>2</sup> 以下。

又，本發明係關於一種長纖維絡合網之製法，依序包含以下步驟：

(1) 使用非捲曲的極細纖維發生型長纖維以製造長纖維網的步驟；

(2) 熱壓前述長纖維網的單面或兩面，以製造表面附近的極細纖維發生型長纖維被暫時熔融黏著之暫時熔融黏著長纖維網的步驟；

(3) 將前述暫時熔融黏著長纖維網使用喉深 (throat depth) 為極細纖維發生型長纖維粗度的 4~20 倍之織針，以從刺針前端至第一倒鉤的距離以上的扎刺深度及 50~5000 穿孔 /cm<sup>2</sup> 的扎刺密度進行初期針刺，接著使用喉深為極細纖維發生型長纖維粗度的 2~8 倍且比在初期針刺所使用的刺針要細的刺針，以第一倒鉤為暫時熔融黏著長纖

維網厚度的 50% 以上，扎刺深度比初期針刺的扎針深度淺且扎刺密度為 50~5000 穿孔/cm<sup>2</sup> 的條件，分成 1 階段或數個階段進行後期針刺的步驟。

依照本發明，能提供即使不以金屬粉末顏料等進行塗佈仍能發揮充分光澤感的人工皮革，及提供能將其以良好效率製造的方法。又，本發明由於係將非捲曲的極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著後進行絡合，故可得到高絡合長纖維絡合網。又，由於係暫時熔融黏著，故長纖維網的運送、操作容易，製造效率改善。又，由於能不將極細纖維發生型長纖維有意地切斷而能進行絡合，故起因於長纖維的連續性，長纖維絡合網及從其製造的人工皮革，剝離強度等機械物性優異。

#### 【實施方式】

(實施發明的最佳形態)

本發明之人工皮革，係含有基體層與形成在該基體層之一面上之表面層。基體層含有極細長纖維的纖維束與高分子彈性體，表面層係由極細長纖維構成、或由極細長纖維與高分子彈性體所構成。

又，本發明之人工皮革滿足下列條件。

$$X/Y \geq 1.5$$

(上述式中，X 係在離該人工皮革任意剖面的表面 20 μm 的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，Y 係在離與該剖面成正交之剖面的表面 20 μm 的深度

中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ ）。

藉由使  $X/Y$  在此範圍，表面層之極細長纖維的走向會具有部分的或全體的齊一在一定方向的配向性。其結果，在經配向之處，會反射外部外部光線而得到良好的光澤感。

若  $X/Y$  小於 1.5，則得不到充分的金屬光澤感。另一方面，理論上，上述比值愈接近無限大，則可推想金屬光澤感愈強，但是，若超過 50，則金屬光澤感幾乎無變化，且從生產成本的觀點，只會增加處理次數，沒有好處。使用實質上為 20 以下為現實的。因此， $X/Y$ ，宜為 1.5~50，更佳為 1.5~20。

爲了求取上述比值的切斷方法，例如將人工皮革的表面以  $165^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{N/cm}$  的條件進行熱壓處理，將表面附近的毛羽配向固定後，使用單刃剃刀，以不破壞該纖維配向的方式從表面一口氣切斷。然後，以掃描式電子顯微鏡拍攝切剖面的影像（例如，以 300 倍拍攝  $13.5 \times 18\text{cm}$  的照片），求取存在於人工皮革之表面  $20\mu\text{m}$  深度的前述極細長纖維的切斷端的數。又，在與上述方向正交的方向切斷，以同樣方式進行，求取存在於人工皮革之表面  $20\mu\text{m}$  深度的前述極細長纖維的切斷端的數。以得到的切斷端數中較大者為  $X$ 、小者為  $Y$ ，計算上述比值。

表面層（由極細長纖維、或由極細長纖維與高分子彈性體構成，實質上不含纖維束之層）之厚度，宜為

5~500  $\mu\text{m}$ ，更佳為 5~200  $\mu\text{m}$ 。藉由為 5~500  $\mu\text{m}$ ，能兼具良好的金屬光澤感以及天然皮革調的優美外觀。基體層的厚度宜為 200~4000  $\mu\text{m}$ ，更佳為 300~2000  $\mu\text{m}$ 。藉由為 200~4000  $\mu\text{m}$ ，能滿足作為人工皮革材的充分強度及天然皮革調的柔軟性、充實感。

關於上述比值之控制方法或包含極細長纖維之本發明之人工皮革的各種材料，將於後述。

本發明之人工皮革，可利用下列(1)~(5)之步驟製造。其中依序含有(1)~(3)的步驟：

(1) 製造由極細纖維發生型長纖維所構成之長纖維網的步驟；

(2) 對前述長纖維網施加絡合處理以製造長纖維絡合網的步驟；

(3) 將前述長纖維絡合網中的極細纖維發生型長纖維變換為極細纖維的纖維束，以製造絡合不織布的步驟；

(4) 賦予高分子彈性體於前述絡合不織布的步驟；及

(5) 形成表面層的步驟，其係藉由進行從存在於前述絡合不織布的表面之纖維束起毛出極細長纖維，且對經起毛之前述極細長纖維進行整毛處理，或進行對存在於前述絡合不織布的表面之纖維束進行整毛，且從該經整毛之纖維束起毛出極細長纖維的處理，而形成由前述極細長纖維構成、或前述極細長纖維及前述高分子彈性體所構成之表面層。

又，上述(4)及(5)的步驟可在(3)之步驟後依序設置，也可在(3)之步驟後依序設置(5)之步驟及(4)之步驟。

以下，依據依序經過(1)~(5)之例，對於各步驟加以詳述。

步驟(1)：

步驟(1)，係使用非捲曲之極細纖維發生型長纖維(海島型長纖維)製造長纖維網。海島型長纖維係由至少2種聚合物構成之多成分系複合纖維，具有在海成分聚合物中與其不同種類的島成分聚合物分散的剖面。海島型長纖維，形成於絡合不織布構造體後，藉由在使高分子彈性體含浸前或後將海成分聚合物萃取或分解除去，藉此，變換為由剩餘的島成分聚合物構成的極細長纖維多根集合的纖維束。

島成分聚合物不特別限定，例如：聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸三亞甲酯(polytrimethyleneterephthalate, PTT)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酯彈性體等聚酯系樹脂或此等的改質物；耐綸6、耐綸66、耐綸610、耐綸12、芳香族聚醯胺、半芳香族聚醯胺、聚醯胺彈性體等聚醯胺系樹脂或此等的改質物；聚丙烯等聚烯烴系樹脂；聚酯系聚胺基甲酸酯等聚胺基甲酸酯系樹脂等、公知之纖維形成性之水不溶性熱可塑性聚合物。該等之中，又以PET、PTT、PBT、此等的改質聚酯等聚酯系樹脂，容易因為熱處理而收縮，具有充實

感的材質感，能得到耐磨耗性、耐光性、形態安定性等實用性能優異之人工皮革製品之觀點為尤佳。又，耐綸 6、耐綸 66 等聚醯胺系樹脂比起聚酯系樹脂，可得到有吸濕性而柔軟的極細長纖維，因此，故於可得到具有有膨鬆感的柔軟的材質感，抗靜電性等實用性能良好的人工皮革製品的觀點為尤佳。

島成分聚合物之熔點，宜為 160°C 以上，熔點為 180~330°C 且結晶性者更佳。熔點以後述方法求取。島成分聚合物中也可添加著色劑、紫外線吸收劑、熱安定劑、消臭劑、防黴劑、抗菌劑、各種安定劑等。

將海島型長纖維變換為極細長纖維之纖維束時，海成分聚合物可藉由溶劑或分解劑萃取或分解除去。因此，海成分聚合物對於溶劑之溶解性或因分解劑之分解性必需比起島成分聚合物為大。由海島型長纖維之紡紗安定性之觀點，與島成分聚合物之親和性宜小，且紡紗條件中，熔融黏度及/或表面張力宜小於島成分聚合物。只要滿足如此的條件，即不特別限定海成分聚合物，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-乙烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、聚乙烯醇系樹脂等較佳。由於可不使用有機溶劑而製造粒紋人工皮革、麂皮調人工皮革等，故尤佳為海成分聚合物使用水溶性熱可塑性聚乙烯醇(水溶性 PVA)。

水溶性 PVA 之黏度平均聚合度(以下簡稱為「聚合度」)

以 200~500 較佳，230~470 更佳，250~450 又更佳。聚合度若為 200 以上，則熔融黏度適當，與島成分聚合物的複合化容易。聚合度若為 500 以下，則可避免熔融黏度過高，樹脂難從紡紗噴嘴吐出的問題。藉由使用聚合度 500 以下的所謂低聚合度 PVA，當以熱水溶解時，會有溶解速度加快的優點。水溶性 PVA 之聚合度 (P)，係依據 JIS-K6726 測定。亦即，將水溶性 PVA 再皂化，並精製後，從於 30℃ 之水中測定的極限黏度  $[\eta]$  以次式求取。

$$P = ([\eta] 10^3 / 8.29)^{1/0.62}$$

水溶性 PVA 之皂化度宜為 90~99.99 莫耳%，更佳為 93~99.98 莫耳%，又更佳為 94~99.97 莫耳%，尤佳為 96~99.96 莫耳%。若皂化度為 90 莫耳%以上，則熱安定性良好，可不熱分解或凝膠化而進行令人滿意的熔融紡紗，生物分解性亦為良好。又，不會因為後述共聚合單體而水溶性降低，容易極細化。皂化度大於 99.99 莫耳%之水溶性 PVA 難以穩定地製造。

水溶性 PVA 之熔點 ( $T_m$ )，宜為 160~230℃，更佳為 170~227℃，又更佳為 175~224℃，尤佳為 180~220℃。若熔點為 160℃ 以上，則不會發生結晶性降低而纖維強度變低之情形，可避免熱安定性變差、纖維化變難。熔點若為 230℃ 以下，則可於比起 PVA 之分解溫度更低的溫度進行熔融紡紗，能穩定地製造海島型長纖維。

水溶性 PVA，可藉由將具有以乙烯酯單位為主體的樹

脂皂化而得。爲了形成乙烯酯單位之乙烯基化合物單體，例：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯及三級碳酸乙烯酯等，此等之中，由容易得到水溶性 PVA 的觀點，以乙酸乙烯酯較佳。

水溶性 PVA 可爲均聚 PVA 也可爲經導入共聚合單位的變性 PVA，但是，從熔融紡紗性、水溶性、纖維物性之觀點，宜使用變性 PVA。共聚合單體，從共聚合性、熔融紡紗性及纖維之水溶性的觀點，宜爲乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯等碳數 4 以下之  $\alpha$ -烯烴類、甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚等乙烯醚類。源自於碳數 4 以下之  $\alpha$ -烯烴類及/或乙烯醚類的單位的量，宜爲改質 PVA 構成單位之 1~20 莫耳%，4~15 莫耳%更佳，6~13 莫耳%又更佳。又，若共聚合單體爲乙烯，則纖維物性會變高，故宜爲含有乙烯單位較佳爲 4~15 莫耳%，更佳爲 6~13 莫耳%之改質 PVA。

水溶性 PVA，可以塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等公知方法製造。其中，又以無溶劑或在醇等溶劑中聚合之塊狀聚合法或溶液聚合法較佳。溶液聚合之溶劑，例如：甲醇、乙醇、丙醇等低級醇。共聚合使用之起始劑，例如 a,a'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、過氧化苯甲醯、正丙基過氧化碳酸酯等偶氮系起始劑或過氧化物系起始劑等公知之起始劑。關

於聚合溫度不特別限制，但以 0~150℃ 之範圍為適當。

以往的人工皮革的製造，係將極細纖維發生型長纖維切斷成任意的纖維長並利用得到的短纖維製造纖維網，但是本發明中，不將以紡黏法等紡紗的海島型長纖維(極細纖維發生型長纖維)切斷而是使其為長纖維網。海島型長纖維係藉由將前述海成分聚合物與島成分聚合物從複合紡紗用紡嘴擠出而熔融紡紗。紡紗溫度(紡嘴溫度)宜為 180~350℃。將從紡嘴吐出之熔融狀態的海島型長纖維以冷卻裝置冷卻後，使用空氣噴射噴嘴等抽吸裝置，以相當於 1000~6000m/分之拉伸速度的速度的高速氣流進行牽引細化，使成目的纖維度，並使堆積在移動式網狀物等捕集面上，形成由實質上無延伸、非捲曲之長纖維構成之網。

本發明中，如上述，係先製造長纖維網，但是藉由使用長纖維網，可克服於短纖維網在整毛處理時的纖維的成雪片狀或無法得到充分配向性的缺點，且能夠賦予配向性，使最終表面層的極細長纖維的走向可部分或全體齊一在一定方向。

又，如此的長纖維網製法，不需要使用以往使用短纖維之纖維網製法中為必要的原綿供給裝置、開纖裝置、梳毛機等一系列大型設備，故在生產上有利。且，長纖維網及使用其的到的人工皮革，係由連續性高的長纖維構成，因此，比起以往的一般的短纖維網及使用其所製造的人工皮革，強度等物性亦為較優異。

海島型長纖維的平均剖面積為  $30\sim 800\ \mu\text{m}^2$ 、纖度為  $1.0\sim 20\text{dtex}$  者較佳。於海島型長纖維之剖面，海成分聚合物與島成分聚合物之平均面積比(相當於聚合物體積比)宜為  $5/95\sim 70/30$ ，島數宜為  $4\sim 1000$  個。得到的長纖維網的單位面疊層量，宜為  $10\sim 2000\text{g}/\text{m}^2$ 。

本發明中，長纖維係指纖維長通常約  $3\sim 80\text{mm}$  之比起短纖維具有較長纖維長的纖維，係非如短纖維有意切斷的纖維。例如，極細化前之長纖維之纖維長宜為  $100\text{mm}$  以上，只要是技術上可製造且物理上不會斷掉，也可為數  $\text{m}$ 、數百  $\text{m}$ 、數  $\text{km}$  或更長的纖維長。

步驟(2)：

步驟(2)中，係對於長纖維網施以絡合處理而得到長纖維絡合網。將長纖維網視需要使用棉網成型機(cross-lapper)等重疊多層後，從兩面同時或交互地以至少 1 以上的倒鉤貫通的條件進行針刺。扎刺密度宜為  $300\sim 5000$  穿孔  $/\text{cm}^2$  的範圍，更佳為  $500\sim 3500$  穿孔  $/\text{cm}^2$  的範圍。若為上述範圍內，可得到充分的絡合，由於海島型長纖維的針造成的損傷少。藉由該絡合處理，海島型長纖維彼此以三維絡合，可得到於平行於厚度方向之剖面，海島型長纖維以平均  $600\sim 4000$  個  $/\text{mm}^2$  的密度存在，海島型長纖維極緻密地集合的長纖維絡合網。在長纖維網中也可從此製造至絡合處理為止的任一階段賦予油劑。視需要，可藉由浸泡於  $70\sim 150^\circ\text{C}$  之溫水等的收縮處理，使長纖維網

之絡合狀態更為緻密。又，也可藉由熱壓處理，使海島型長纖維彼此更為緻密地集合，使長纖維網之形態穩定。長纖維絡合網之單位面疊層量宜為  $100\sim 2000\text{g/m}^2$ 。

也可將如上述方式得到的本發明的長纖維絡合網視需要藉由浸泡於  $70\sim 150^\circ\text{C}$  之溫水等的收縮處理，使絡合狀態更為緻密。又，也可藉由進行熱壓處理，使極細纖維發生型長纖維彼此更緻密地集合，使長纖維絡合網之形狀穩定。

步驟(3)：

步驟(3)，係藉由將海成分聚合物除去，將極細纖維發生型長纖維(海島型長纖維)極細化而製造由極細長纖維之纖維束構成之絡合不織布。將海成分聚合物除去之方法，在本發明宜採用以島成分聚合物之非溶劑或非分解劑且海成分聚合物之溶劑或分解劑處理長纖維絡合網之方法。島成分聚合物為聚醯胺系樹脂或聚酯系樹脂時，若海成分聚合物為聚乙烯，則可使用甲苯、三氯乙烯、四氯乙烯等有機溶劑，若海成分聚合物為水溶性 PVA，則可使用溫水，又，若海成分聚合物為鹼易分解性之改質聚酯，則可使用氫氧化鈉水溶液等鹼性分解劑。海成分聚合物之除去，只要使用在人工皮革領域中以往採用的方法進行即可，無特別限制。本發明中，由於希望環境負荷少且勞動衛生方面較佳，故宜使用水溶性 PVA 作為海成分聚合物，並將其不使用有機溶劑而於  $85\sim 100^\circ\text{C}$  的熱水中處理

100~600 秒，萃取除去直到除去率為 95 質量%以上(含 100%)為止，將極細纖維發生型長纖維變換為由島成分聚合物構成之極細長纖維之纖維束較佳。

視需要，也可於將極細纖維發生型長纖維極細化前或極細化的同時，進行收縮處理，使以下式：

$$\left[ \frac{\text{收縮處理前之面積} - \text{收縮處理後之面積}}{\text{收縮處理前之面積}} \right] \times 100$$

表示之面積收縮率較佳為 30%以上，更佳為 30~75%，使高密度化。藉由收縮處理，形態保持性變得更為良好，也能防止起毛時或整毛時之纖維之成雪片狀。

進行極細化前，宜於水蒸氣氣體氛圍下，將長纖維絡合網進行收縮處理。利用水蒸氣之收縮處理，例如，對於長纖維絡合網賦予相對於海成分為 30~200 質量%之水分，其次，於相對濕度 70%以上，更佳為 90%以上、溫度為 60~130℃ 之加熱水蒸氣氣體氛圍下，進行加熱處理 60~600 秒為佳。若以上述條件進行收縮處理，則因水蒸氣而可塑化之海成分聚合物會因為島成分聚合物構成之長纖維之收縮力而壓搾、變形，故容易緻密化。其次，將經收縮處理之長纖維絡合網於 85~100℃，較佳為 90~100℃ 之熱水中處理 100~600 秒，海成分聚合物溶解除去。又，也可進行水流萃取處理，使得海成分聚合物之除去率成為 95 質量%以上。水流之溫度宜為 80~98℃，水流速度宜為 2~100m/分，處理時間宜為 1~20 分鐘。

將收縮處理與極細化同時進行之方法，例如將長纖維絡合網於 65~90℃ 之熱水中浸泡 3~300 秒後，接著在 85~100℃、較佳為 90~100℃ 的熱水中處理 100~600 秒之方法。前階段，當極細纖維發生型長纖維收縮的同時，海成分聚合物受到壓搾。經壓搾的海成分聚合物的一部分從纖維溶出。因此，由於海成分聚合物之除去使形成的空隙變得更小，故能得到更為緻密化的絡合不織布。

藉由任意進行的收縮處理及海成分聚合物除去，較佳為得到具有  $140\sim 3000\text{g/m}^2$  之單位面疊層量及 0.25~0.75 之表觀比重的絡合不織布。此絡合不織布中之纖維束之平均纖維度為 0.5~10dtex，較佳為 0.7~5dtex。極細長纖維之平均纖維度為 0.001~2dtex，較佳為 0.005~0.2dtex。若在此範圍內，則得到之人工皮革之緻密性、其表層部之不織布構造之緻密性會提高。極細長纖維之平均纖維度及纖維束之平均纖維度只要是在上述範圍內，則纖維束中之極細長纖維之根數不特別限制，但一般而言為 5~1000 根。

絡合不織布濕潤時之剝離強度宜為 4kg/25mm 以上，4~20kg/25mm 更佳，4~15kg/25mm 又更佳。剝離強度係衡量極細長纖維之纖維束之三維絡合之程度的指標。若在上述範圍內，則絡合不織布及得到之人工皮革的表面磨耗少，形態保持性良好。又，可得到充實感優異之人工皮革。如後述，賦予高分子彈性體之前，也可將絡合不織布以分散染料染色。濕潤時之剝離強度若在上述範圍內，則可防

止染色時之纖維之成雪片狀或纏結。

步驟(4)：

步驟(4)中，對於經過步驟(3)製造的絡合不織布賦予高分子彈性體之水分散體或水溶液，一面加熱一面使高分子彈性體凝固而製造人工皮革。高分子彈性體可使用於以往人工皮革之製造使用的選自聚胺基甲酸酯彈性體、丙烯腈彈性體、烯烴彈性體、聚酯彈性體、丙烯酸基彈性體等中至少1種彈性體，但是，尤佳為聚胺基甲酸酯彈性體及/或丙烯酸基彈性體。

聚胺基甲酸酯彈性體，宜將高分子多元醇、有機聚異氰酸酯、及視需要的鏈伸長劑，以所望的比例，藉由熔融聚合法、塊狀聚合法、溶液聚合法等聚合得到的公知熱可塑性聚胺基甲酸酯較佳。

高分子多元醇，可視用途或必要性能，從公知的高分子多元醇選擇。例如，聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚(甲基丁二醇)等聚醚系多元醇及其共聚物；聚丁烯己二酸酯二醇、聚丁烯癸二酸酯二醇、聚六亞甲基乙二酸酯二醇、聚(3-甲基-1,5-戊烯己二酸酯)二醇、聚(3-甲基-1,5-戊烯癸二酸酯)二醇、聚己內酯二醇等聚酯系多元醇及其共聚物；聚六亞甲基碳酸酯二醇、聚(3-甲基-1,5-戊烯碳酸酯)二醇、聚五亞甲基碳酸酯二醇、聚四亞甲基碳酸酯二醇等聚碳酸酯系多元醇及其共聚物；聚酯碳酸酯多元醇等，可使用此等之中的1種或2種以上。

高分子多元醇之平均分子量宜為 500~3000。欲使得到的人工皮革的耐光堅牢性、耐熱堅牢性、耐 NO<sub>x</sub> 黃變性、耐汗性、耐水解性等耐久性更良好時，宜使用 2 種以上的高分子多元醇。

有機二異氰酸酯可視用途或必要性能，從公知的二異氰酸酯化合物選擇即可。例如，不具有芳香環之脂肪族或脂環族二異氰酸酯(無黃變型二異氰酸酯)，例如：六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯等，或芳香環二異氰酸酯，例如：伸苯基二異氰酸酯、2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、伸二甲苯二異氰酸酯等。尤其，從不易因為光或熱發生黃變的觀點，使用無黃變型二異氰酸酯較佳。

鏈伸長劑，可視用途或必要性能，從公知之胺甲酸乙酯樹脂製造時作為鏈伸長劑使用的具有 2 個活性氫原子的低分子化合物中選擇即可。例如，聯胺、乙二胺、丙二胺、己二胺、壬二胺、二甲苯二胺、異佛爾酮二胺、哌啶及其衍生物、己二酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼等二元胺類；二乙三胺等三元胺類；三乙四胺等四元胺類；乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-雙( $\beta$ -羥基乙氧基)苯、1,4-環己二醇等二元醇類；三羥甲基丙烷等三元醇類；季戊四醇等五元醇類；胺基乙醇、胺基丙醇等胺基醇類等，可使用此等之中的 1 種或 2 種以上。其中，

宜從聯胺、哌啶、六甲二胺、異佛爾酮二胺及其衍生物、乙三胺等三元胺之中併用 2~4 種。尤其，由於聯胺及其衍生物具有抗氧化效果，故耐久性會提高。

又，鏈伸長反應時，也可與鏈伸長劑同時併用乙胺、丙胺、丁胺等單胺類；4-胺基丁酸、6-胺基己酸等含羧基之單元胺化合物；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等單醇類。

熱可塑性聚胺基甲酸酯的軟鏈段(聚合物二元醇)之含量宜為 90~15 質量%。

丙烯酸基彈性體，例如：由軟質成分、交聯形成性成分、硬質成分與不屬於此等之任一成分的其他成分構成的水分散性或水溶性乙烯性不飽和單體之聚合體。

軟質成分，係指其均聚合體的玻璃轉移溫度( $T_g$ )小於  $-5^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $-90^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $-5^{\circ}\text{C}$  之成分，宜為非交聯性(不形成交聯)。形成軟質成分之單體，例如：丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯等(甲基)丙烯酸衍生物等，可使用此等之中的 1 種或 2 種以上。

硬質成分，係指其均聚物之玻璃轉移溫度( $T_g$ )超過  $50^{\circ}\text{C}$ ，較佳為超過  $50^{\circ}\text{C}$  而在  $250^{\circ}\text{C}$  以下之成分，宜為非交聯性(不形成交聯)。形成硬質成分之單體，例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙

烯酸異丁酯、甲基丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯等(甲基)丙烯酸衍生物；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺等丙烯醯胺類；馬來酸、富馬酸、衣康酸及此等的衍生物；乙烯基吡咯酮等雜環乙烯基化合物；氯乙烯、丙烯腈、乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基醯胺等乙烯基化合物；以乙烯、丙烯等為代表的 $\alpha$ -烯烴等，可使用此等之中的 1 種或 2 種以上。

交聯形成性成分，係指能形成交聯構造之單官能或多官能乙烯性不飽和單體單位、或能與導入於聚合物鏈之乙烯性不飽和單體單位反應而形成交聯構造之化合物(交聯劑)。單官能或多官能乙烯性不飽和單體，例如：二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯等三(甲基)丙烯酸酯類；四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯等等的四(甲基)丙烯酸酯類；二乙基苯、三乙基苯等多官能芳香族乙烯基化合物；烯丙基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸不飽和酯

類；2-羥基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯與六亞甲基二異氰酸酯之2:1加成反應物、季戊四醇三丙烯酸酯與六亞甲基二異氰酸酯之2:1加成反應物、甘油二甲基丙烯酸酯與伸甲苯二異氰酸酯之2:1加成反應物等分子量為1500以下之胺甲酸乙酯丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯等具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物；(甲基)丙烯酸醯胺、二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺等丙烯酸醯胺類及此等的衍生物；(甲基)丙烯酸環氧丙酯等具有環氧基之(甲基)丙烯酸衍生物；(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸等具有羧基之乙烯基化合物；乙烯醯胺等具有醯胺基之乙烯基化合物等，可使用此等之中的1種或2種以上。

交聯劑，例如含有嘔啉基之化合物、含有碳二醯亞胺基之化合物、含有環氧基之化合物、聯胺衍生物、醯肼衍生物、聚異氰酸酯系化合物、多官能嵌段異氰酸酯系化合物等，可使用此等之中的1種或2種以上。

形成丙烯酸彈性體的其他成分的單體，例如：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸衍生物。

高分子彈性體之熔點，宜為130~240℃，於130℃之熱水膨潤率宜為3%以上，更佳為5~100%，更佳為10~100%。一般而言，熱水膨潤率愈大，則高分子彈性體

愈柔軟，但是，由於分子內的凝集力弱，故在後步驟或製品使用時常會剝落，作為黏結劑的作用不充分。若在上述範圍內，則能避免如此的不良現象。熔點及熱水膨潤率由後述方法求取。

高分子彈性體之損失彈性率之峰部溫度為  $10^{\circ}\text{C}$  以下，宜為  $-80^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 。損失彈性率之峰部溫度若超過  $10^{\circ}\text{C}$ ，則人工皮革之材質感變得堅硬，且耐彎曲性等力學的耐久性惡化。損失彈性率以後述方法求取。

高分子彈性體係以水溶液或水分散體的形式含浸前述絡合不織布。水溶液或水分散體中之高分子彈性體含量以  $0.1 \sim 60$  質量% 為佳。本發明中含浸之高分子彈性體，係為了調節材質感、形態保持性、防止毛羽脫落，及使步驟(5)之極細纖維束之分纖、配向容易為目的而賦予者，不宜以如拘束極細纖維束之形態、量賦予。從此觀點，凝固後之高分子彈性體之含量，相對於極細長纖維而言宜為  $0.5 \sim 30$  質量%，更佳為  $1 \sim 20$  質量%，更佳為  $1 \sim 15$  質量%。於高分子彈性體之水溶液或水分散體中，在不損及得到之人工皮革之性質之範圍，也可添加浸透劑、消泡劑、滑劑、撥水劑、撥油劑、增黏劑、增量劑、硬化促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、螢光劑、防黴劑、發泡劑、聚乙烯醇、羧基甲基纖維素等水溶性高分子化合物、染料、顏料等。

使絡合不織布含浸於高分子彈性體之水溶液或水分散體之方法不特別限制，例如：利用浸泡等對絡合不織布

內部均一含浸之方法、塗佈於表面與背面之方法等。於習知的人工皮革製造中，係使用感熱凝膠化劑等，防止經含浸之高分子彈性體移動到絡合不織布的表面與背面(遷移(migration))，使高分子彈性體在絡合不織布中均勻凝固。但是，本發明中，爲了達成一面防止材質感的硬化，一面防止毛羽脫落(纖維之拘束)與極細纖維束之分纖，配向這些相反的效果，需要有效利用少量的高分子彈性體。因此，宜使經含浸的高分子彈性體向絡合不織布之表面與背面移動(遷移(migration))，之後使凝固，使高分子彈性體之存在量於厚度方向大致連續成梯度較佳。亦即，於本發明之人工皮革中，高分子彈性體之存在量，宜於兩表層部附近比起厚度方向中央部存在更多。因此，當於厚方向分割爲5時，至少其中一表面部分的高分子彈性體含量，宜爲全高分子彈性體之量之30質量%以上(以固體成分計)，又，高分子彈性體之總含量宜爲上述範圍。

爲了得到如此的分布梯度，本發明中，當使高分子彈性體之水溶液或水分散體含浸後，宜不採用遷移防止工具，而將絡合不織布之表面與背面較佳於110~150℃，較佳加熱0.5~30分鐘。藉由如此的加熱，水分從表面與背面蒸散，伴隨此，含有高分子彈性體之水分往兩表層部移動，高分子彈性體在表面與背面附近凝固。爲了遷移的加熱，宜藉由在乾燥裝置中等，將熱風對於表面及背面吹送而進行。

## 步驟(5)

步驟(5)中，係從存在絡合不織布表面之纖維束將極細長纖維起毛後，將經起毛之極細長纖維以配向於一方向的方式整毛，或以使極細長纖維束配向於一方向之方式整毛後，從纖維束將極細長纖維起毛。藉此步驟，表面部之纖維束變換為配向於一方向之極細長纖維，形成實質上不含纖維束(約 200 倍之掃描式電顯照片觀測不到纖維束)的表面層。若未變換為極細長纖維之纖維束殘留於表面層，則光澤會不足。更具體而言，藉由步驟(5)，形成滿足以下條件之由極細長纖維構成之表面層、或由極細長纖維及高分子彈性體構成之表面層

條件：

$$X/Y \geq 1.5$$

(上述式中，X 係在離該人工皮革任意剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，Y 係在離與該剖面成正交之剖面的表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ )

。表面層之高分子彈性體含量，相對於存在人工皮革中之總極細長纖維而言，宜為 9 質量%以下。

從纖維束將極細長纖維，並將已起毛之極細長纖維同時整毛之工具，只要能形成表面層使得最終全部或部分極細長纖維配向者，即不特別限定。例如可使用針布、Etiquette brush(註冊商標)等斜毛刷、及砂紙等作為刷材。

例如，將利用捲繞有刷材的輥刷擦絡合不織布的表面。此時，宜一面將絡合不織布以 3~20m/分的速度拉取，一面使輥以 200~800rpm 的速度旋轉。刷材表面的粗糙度不特別限定，砂紙的粗糙度宜為 280~1200mesh，針布及斜毛刷的情形，只要是相當於此等的粗糙度即可。

整毛(配向)之方向，可為縱向(MD)、橫向(寬方向：TD)其中之一，但是，從製造效率上，宜整毛為 MD 方向。整毛為 MD 方向時，沿著 TD 方向得到的剖面的切斷端之數成爲 X，沿著 MD 方向得到之剖面之切斷端之數成爲 Y。

步驟(5)之前，也可設置對於絡合不織布施以利用表面處理劑施加表面處理之步驟。該表面處理，就表面處理劑而言，可使用丙烯酸樹脂或胺甲酸乙酯樹脂、含氟、矽之高分子聚合體樹脂之水溶液或水分散體者，塗佈於絡合不織布等進行。利用該表面處理劑進行表面處理，能增加表面之磨擦，並提高於步驟(5)之起毛，整毛之效率。

又，步驟(4)與步驟(5)之間、或步驟(3)與步驟(4)之間，也可設置利用分散染料、酸性染料(含金屬染料)等公知染料，因應構成之纖維成分將構成絡合不織布之纖維染色之步驟。

例如，當構成之纖維為聚酯系之纖維時，由於利用分散染料所為之染色係於嚴苛條件(高溫、高壓)進行，因此，若在賦予高分子彈性體之前染色(先染)，則會發生極細纖維斷裂等。本發明中，由於極細纖維為長纖維，故可

先染。由於前述收縮處理，極細長纖維高度收縮，具有對於分散染色條件充分耐受的強度，故於先染時宜預先進行收縮處理。通常，當將含有高分子彈性體之絡合不織布染色時，爲了將附著於高分子彈性體之分散染料除去並使染色堅牢度提高，需於強鹼條件下進行還原清洗步驟及中和步驟。本發明中，由於也可在步驟(4)(高分子彈性體賦予)之前進行染色，因此，不需要此等步驟。又，雖有會有染色中，高分子彈性體脫落等問題，但可利用先染避免此問題，同時使高分子彈性體之選擇範圍加廣。先染時，多餘的染料可用熱水或中性洗滌劑液等以清洗除去。因此，能以極爲溫和的條件提高染色之磨擦堅牢度，尤其是濕磨擦堅牢度。又，由於高分子彈性體未受染色，因此，尚可防止由於纖維與高分子彈性體之染料浸染性的差異所造成的色斑。

使用之分散染料，宜爲分子量爲 200~800 之單偶氮系、重氮化系、蔥醌系、硝基系、萘醌系、二苯基胺系、雜環系等聚酯染色通常使用之分散染料，視用途或色相單獨或配合使用。染色濃度視要求的色相有所不同，但是當以超過 30%owf 的高濃度染色時，濕潤時之磨擦堅牢度會惡化，故以 30%owf 以下爲佳。浴比不特別限制，以 1:30 以下的低浴比，於成本、對於環境之影響的觀點爲佳。染色溫度，於水中或濕潤時，以 70~130℃ 較佳，95~120℃ 更佳，於乾燥狀態的染色溫度(所謂熱融膠(thermosol)染

色)，以 140~240℃ 較佳，160~200℃ 更佳。前者的染色時間以 30~90 分鐘較佳，淡色以 30~60 分鐘、濃色以 45~90 分鐘較佳。後者(熱溶膠染色)之染色時間宜為 0.1~10 分鐘，更佳為 1~5 分鐘。染色後之還原清洗，當染色濃度為 10%owf 以上時，也可使用 3g/L 以下之低濃度之還原劑，但是，宜使用中性洗劑以 40~60℃ 之溫水清洗。

酸性染料，例如可使用日本化藥(股)製之 Kayanol(註冊商標)系列、Kayanol milling 系列或住友化學工業(股)製之 Suminol(註冊商標)“等。其中，染料分子中配位有鉻、鈷等的含金屬染料，由於與纖維的結合較強，故於適於堅牢染色之觀點為較佳。

又，含金屬染料已知有金屬原子配位結合於染料分子之錯鹽型偶氮染料、1 個金屬原子與 1 個染料分子配位結合之 1:1 含金屬染料與 1 個金屬原子與 2 個染料分子配位結合之 1:2 含金屬染料。金屬通常為鉻。於欲得到更高染色堅牢度之情形，宜使用 1:2 含金屬染料。1:2 含金屬染料，可取得以下者：住友化學工業(股)之商品名 Lanyl(註冊商標)系列、日本化藥(股)之商品名 Kayalan(註冊商標)及 Kayalax(註冊商標)系列、三井 BASF 染料(股)之商品名 Acidol(註冊商標)及 Lanafast 系列、保土谷化學工業(股)之商品名 Aizen(註冊商標)系列、Dystar 公司之商品名 Isolan(註冊商標)系列、Ciba Speciality Chemicals 公司之商品名 Irgalan(註冊商標)系列、Clariant(股)的商品名

Lanasyne(註冊商標)系列，也可使用此等以外的含金屬染料。以下舉含金屬染料為例說明。

染色依照以往進行之使用含金屬染料之纖維、布帛的染色條件進行即可。例如，以浴比為 1:10~1:100、含金屬染料使用量為 0.0001~50%owf、染色溫度為 70~100℃、染色時間為 20~120 分鐘、染浴之 pH 為弱酸性~中性之條件進行較佳。本發明中，與以往之以分散染料所為之聚酯纖維之染色不同，上述染色能在常壓以下溫和的條件進行，染色處理容易。

上述染色也可在染色助劑的存在下進行。染色助劑，例如：提升染色速度之促進劑、用於均勻染色之均染劑、使染色速度延遲而消除不均染之緩染劑、幫助染料浸透、擴散到纖維之浸透劑、提升染料在染浴中之溶解性之染料溶解劑、提升染料在染浴中之分散性的染料分散劑、為了提升已染上之染料之堅牢度的固染劑、纖維保護劑、消泡劑等。此等可從以往公知的藥劑適當選擇，可使用以往採用的量。

染色裝置例如通常使用者，例如：液流染色機、繩狀染色機(wince dyeing machine)、經軸染色機(beam dyeing machine)、交捲(Jigger)染色機等。

以如上方式製作之本發明之人工皮革，具有良好的光澤感，且兼具可匹敵天然皮革之低反跳性及充實感，適用在衣料用、鞋用、皮包用、內用、車用、手套用等廣泛用

途。

本發明中，上述長纖維絡合網之製造步驟(1)~(2)宜依序以下述步驟(1')~(3')進行。

(1')使用非捲曲之極細纖維發生型長纖維製造長纖維網的步驟。

(2')熱壓前述長纖維網之單面或兩面，而使表面附近之極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著，並製造暫時熔融黏著長纖維網之步驟。

(3')改變條件，將前述暫時熔融黏著長纖維網以 2 以上的階段針刺，使極細纖維發生型長纖維充分絡合，同時，使暫時熔融黏著處細分化，製造長纖維絡合網之步驟。

步驟(1')由於與上述步驟(1)同，故為了簡化，在此省略。

步驟(2')中，將前述長纖維網之單面或兩面熱壓，而將表面附近之極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著。熱壓，係例如將長纖維網通過較佳為 10~90℃、更佳為 20~80℃、又更佳為 30~59℃ 之壓印輥與背壓輥之間，以較佳為 5~1000kgf/cm、更佳為 15~ 200kgf/cm 的線壓進行。溫度及線壓若為上述範圍內，則表面附近之極細纖維發生型長纖維之暫時熔融黏著之程度為適度、網形狀穩定化，運送、包捲操作容易，且，於次步驟之針刺，極細纖維發生型長纖維在厚度方向容易移動，能得到高度的絡合。又，可避免極細纖維發生型長纖維彼此於必要以上在多處

暫時熔融黏著。若在必要以上多處暫時熔融黏著，則於針刺步驟，極細纖維發生型長纖維難移動，得不到高度絡合，且，會由於針使極細纖維發生型長纖維切斷，或者，發生斷針。又，即使以後述條件針刺，在表面附近仍會殘留多數極細纖維發生型長纖維之暫時熔融黏著處，得不到具有類似天然皮革的材質感、柔軟性、無反跳感之披覆性、自然的折皺、優雅外觀等的人工皮革。壓印圖案可為格子狀、千鳥狀、半圓交替千鳥狀、點狀、橢圓狀、皮革圖案、幾何學狀等，無特別限制，但是，長纖維網表面的5~30%經熱壓的圖案為佳。

於以上述方式得到的暫時熔融黏著長纖維網中，存在於表面附近之、有6根以上之極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著之處，宜為平均10個/cm<sup>2</sup>以上，10~100個/cm<sup>2</sup>更佳，15~100個/cm<sup>2</sup>又更佳，20~100個/cm<sup>2</sup>尤佳。若超過100個/cm<sup>2</sup>，則長纖維網全面容易實質上變成熔融黏著的狀態，且，針刺後的長纖維不織布表面附近存在的2~5根的極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著之處，有超過20個/mm<sup>2</sup>的傾向。藉由以上述條件熱壓，能使暫時熔融黏著之程度為上述範圍內。本發明中，“表面附近”係指因為熱壓而發生極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著之區域。其厚度取決於熱壓溫度、線壓、極細纖維發生型長纖維之熔融黏著性等而改變，但是，通常係從暫時熔融黏著長纖維網或長纖維絡合網表面起算100μm的深度為止的

部分。暫時熔融黏著長纖維網的單位面疊層量宜為  $15\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 。

步驟(3')中，將前述暫時熔融黏著長纖維網，視需要使用棉網成型機(cross-lapper)等重疊多層(較佳為 2 層以上，更佳為 2~40 層)後，從兩面同時或交替針刺，使極細纖維發生型長纖維以三維絡合，同時使 6 根以上極細纖維發生型長纖維彼此暫時熔融黏著的熔融黏著纖維根數減少，並使暫時熔融黏著處細分化，得到本發明之人工皮革用長纖維絡合網。

為了使熔融黏著纖維根數減少同時將暫時熔融黏著處細分化，為了避免極細纖維發生型長纖維切斷、為了提高絡合度，且為了防止針刺不均而使表面為高品質，初期使用喉深(S/D: J 值)為大的針，以深扎刺深度進行針刺(初期針刺)，其次，使 S/D 及 / 或扎刺深度減少，以 1 階段或數階段，較佳為以 1~3 階段進行針刺(後期針刺)。

初期針刺之 S/D 為極細纖維發生型長纖維之粗度之 4~20 倍，且  $60\sim 120\mu\text{m}$ (J 值)為佳，扎刺深度宜為刺針前端至第一倒鉤的距離以上，使重疊多層之暫時熔融黏著長纖維網完全通過之倒鉤個數為 2~9 個較佳。又，尤其為切斷倒鉤系之織針之情形，倒鉤部有時會有  $5\mu\sim 50\mu$  的迴彈(kickback)(K 值)，於此情形，實質 S/D 定為 J 值 + K 值。後期針刺之 S/D 小於初期針刺之 S/D，且為極細纖維發生型長纖維之粗度之 2~8 倍、且  $20\sim 80\mu\text{m}$ (J 值 + K 值)較

佳，扎刺深度為初期針刺之深度以下且第一倒鉤為前述暫時熔融黏著長纖維網厚度之 50% 以上較佳，使前述暫時熔融黏著長纖維網完全通過之倒鉤個數為 0~5 個較佳。後期針刺以多階段進行之情形，S/D 與扎刺深度各相同或依序減少為佳。尤其，扎刺深度在上述範圍內依序減少較佳。

針之倒鉤數宜不切斷極細纖維發生型長纖維，而使暫時熔融黏著處細分化，且不發生斷針而得到充分絡合之方式，從 1~9 個的範圍選擇較佳。倒鉤數亦為，從針刺之初期階段往最終階段減少較佳。從刺針前端至第 1 倒鉤之距離宜為 2.1~4.2mm。

初期針刺之扎刺密度，為了不切斷極細纖維發生型長纖維而使充分絡合，宜為 50~5000 穿孔/cm<sup>2</sup>，更佳為 50~1000 穿孔/cm<sup>2</sup>。後期針刺之扎刺密度，為了不切斷極細纖維發生型長纖維且能更充分絡合，且同時使暫時熔融黏著處細分化，宜從 50~5000 穿孔/cm<sup>2</sup> 的範圍選擇。後期針刺以數階段進行時(通常為 2~3 階段)，也可使扎刺密度從高密度往低密度變化。針刺結束後之面積收縮率( $\frac{\text{處理前之面積} - \text{處理後之面積}}{\text{處理前之面積}} \times 100$ )為 50~120% 較佳。

又，將暫時熔融黏著長纖維網重疊多數層時，為了防止暫時熔融黏著長纖維網端面之翹起，或規則重疊的暫時熔融黏著長纖維網的不對齊，於初期針刺之前，使用搖動式之針刺機或通常的針刺機，或從單面將針打入刷中的形

式的針刺機，以 500 穿孔 / $\text{cm}^2$  以下的低衝程條件將暫時熔融黏著長纖維網暫時固定亦無妨。該暫時固定使用之針，只要是積層的暫時熔融黏著長纖維網表面不會發生裂痕或割裂、不發生皺紋，而可將暫時熔融黏著長纖維網輕輕地縫上即可，故也可使用與初期針刺使用之針為相同喉深或更小喉深者。

暫時熔融黏著長纖維網中，針刺前或針刺時、或疊層前或疊層中或疊層後，也可賦予由矽酮、礦物油構成之斷針防止油劑、抗靜電油劑、絡合促進油劑等。

藉由以上述條件進行針刺，使於暫時熔融黏著長纖維網之表面附近存在之 6 根以上之極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著之處之熔融黏著纖維根數減少，同時，得到之長纖維絡合網中，表面附近存在之 2~5 根極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著之處細分化減少為 20 個 / $\text{mm}^2$  以下，較佳為 0~20 個 / $\text{mm}^2$ ，更佳為 0~10 個 / $\text{mm}^2$ 。暫時熔融黏著處若超過 20 個 / $\text{mm}^2$ ，則得到之麂皮調人工皮革的表面立毛部的觸感硬，且變得粗糙，且，粒紋人工皮革的粒紋面會發生從不織布表面浮出等的微小缺陷，又，於粒紋表面會發生不自然的皺紋，得不到類似天然皮革的細小的自然的皺紋。本發明中，由於以適當程度將極細纖維發生型長纖維暫時熔融黏著，因此，即使為非捲曲也能容易使極細纖維發生型長纖維纏繞於針的倒鉤，可得到充分且無不均的絡合。

如上述方式得到之長纖維絡合網之單位面疊層量，宜為  $200\sim 2000\text{g}/\text{m}^2$ ，表觀比重宜為  $0.10\sim 0.35$ 。又，將長纖維絡合網於  $20\text{gf}/\text{gf}$ (對不織布重量)之負荷下浸泡於  $50\sim 98^\circ\text{C}$  之熱水  $30\sim 60$  秒，乾燥後之熱水面積收縮率為  $25\sim 80\%$  較佳，剝離強度為  $2\sim 20\text{kg}/25\text{mm}$  較佳， $4\sim 20\text{kg}/25\text{mm}$  更佳， $8\sim 20\text{kg}/25\text{mm}$  最佳。露出於長纖維絡合網之表面的極細纖維發生型長纖維之切斷端之平均數，宜為  $0\sim 30$  個  $/\text{mm}^2$ ， $0\sim 20$  個  $/\text{mm}^2$  更佳，小於  $10$  個  $/\text{mm}^2$ (包含零)又更佳。

於上述步驟(1')~(3')得到之長纖維絡合網，不僅可用於本發明之具光澤感之人工皮革之製造，也可如下所述，用於其他粒紋人工皮革及麂皮調人工皮革之製造。

希望將高分子彈性體賦予極細長纖維絡合網，但是，也可視需要，在進行極細化處理之前，賦予長纖維絡合網。於此情形，使用之高分子彈性體之種類不特別限制，但宜使用於  $130^\circ\text{C}$  之熱水膨潤率為  $2\%\sim 50\%$  之高分子彈性體。

如上述方式得到之不含高分子彈性體之極細長纖維絡合網及含浸有高分子彈性體之極細長纖維絡合網，可作為人工皮革之基材使用。

可利用在上述基材的至少其中之一表面塗佈高分子彈性體之水溶液或水分散體並乾燥之方法、將高分子彈性體之水溶液或水分散體塗佈於剝離紙並製作高分子彈性體薄膜，將此等黏著於基材表面之方法等，於基材表面形

成粒紋面並製造粒紋人工皮革。

如上所述，當極細長纖維絡合網內部之高分子彈性體存在量於厚度方向大致連續地成梯度時，也可藉由使極細長纖維絡合網之表面與背面比起前述海島型長纖維之紡紗溫度低 50℃ 以上，且於前述高分子彈性體之熔點以下之溫度進行熱壓，而形成粒紋面。只要能形成粒紋面，則不特別限定，但是加熱溫度宜為 130℃ 以上。熱壓例如利用經加熱之金屬輥進行，宜以 1~1000N/mm 之線壓進行熱壓。

將上述基材的至少其中之一的表面利用擦光(buffing)等公知之起毛處理，形成極細長纖維之立毛面，可得到麂皮調人工皮革。也可視需要進行揉擦等柔軟化處理、逆密刷(seal brushing)等整毛處理。且，依照上述方法，可成為具有金屬光澤之表面。

如上述方式得到之人工皮革之厚度，宜為 0.2~3mm。本發明之長纖維絡合網，由於切斷等纖維損傷少、高度且均一絡合，故呈現高剝離強度。因此，使用此等得到之人工皮革，也具有充分的實用強度，且具有無反跳感的披覆性、自然的折皺(粒紋人工皮革)、優雅的外觀(麂皮調人工皮革)，故適用於衣料、鞋、袋子、家具、汽車座椅、手套、皮包、窗簾等廣泛用途。

#### 實施例

以下利用實施例說明本發明，但是本發明不限於此等

實施例。實施例中所記載之份及%，如無特別指示，係指質量基準。又，各特性係以下列方法測定。

(1)極細長纖維之平均纖度

以掃描型電子顯微鏡測定形成人工皮革或絡合不織布之極細長纖維(20個)之剖面積(倍率：約數百倍~數千倍)，求取平均剖面積。由此平均剖面積與形成纖維之聚合物之密度，計算平均纖度。

(2)纖維束之平均纖度

以掃描型電子顯微鏡(倍率：約數百倍~數千倍)觀察形成絡合不織布之纖維束當中選出的平均的纖維束(20個)，測定其外接圓的半徑，求取平均剖面積。以此平均剖面積作為以形成纖維之聚合物充填，並從該聚合物之密度計算纖維束之平均纖度。

(3)熔點

使用差示掃描熱量計(TA3000, Mettler製)，求取於氮氣氛圍下，以升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  從室溫視聚合物種類升溫至  $300\sim 350^{\circ}\text{C}$  後，立即冷卻至室溫，再度立即以升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  升溫到  $300\sim 350^{\circ}\text{C}$  時，得到之吸熱峰部之峰頂溫度。

(4)損失彈性率之峰部溫度

將厚度  $200\mu\text{m}$  之高分子彈性體薄膜於  $130^{\circ}\text{C}$  進行 30 分鐘熱處理，使用黏彈性測定裝置(Rheology 公司製 FT Rheospectra「DVE-V4」)，以頻率  $11\text{Hz}$ 、升溫速度  $3^{\circ}\text{C}/$

分進行測定，求取損失彈性率之峰部溫度。

(5)於 130℃ 之熱水膨潤率

將厚度 200  $\mu$  m 之高分子彈性體薄膜於加壓下於 130℃ 進行 60 分鐘熱水處理，冷卻至 50℃ 後，以鏤子取出。將過剩的水以濾紙擦掉，並測定重量。以相對於浸泡前之重量而言的增加的重量比例，作為熱水膨潤率。

(6)濕潤時之剝離強度

將縱 15cm、寬 2.7cm、厚 4mm 之橡膠板的表面，以 240 號的砂紙磨擦，使表面充分粗糙。將溶劑系之黏着劑 (US-44) 與交聯劑 (Dismodule RE) 的 100:5 之混合液，以玻璃棒塗佈在該橡膠板的粗糙面與縱 (片長方向) 25cm、寬 2.5cm 之試驗片的單面 12cm 的長度，於 100℃ 之乾燥機中乾燥 4 分鐘。之後，將橡膠板與試驗片之黏著劑塗布部分彼此貼合，以壓輥壓接，於 20℃ 硬化 24 小時。於蒸餾水浸泡 10 分鐘後，將橡膠板與試驗片之端部各以夾頭夾持，以拉伸試驗機以拉伸速度 50mm/分剝離。從得到之應力-應變曲線 (SS 曲線) 之平坦部分，求取濕潤時之平均剝離強度。結果以 3 個試驗片的平均值表示。

(7)暫時熔融黏著處之數

以掃描型電子顯微鏡拍攝 (20 倍) 暫時熔融黏著長纖維網之任意表面。計數於得到之表面照片上，存在於縱 4mm X 橫 6mm 之長方形之中之長纖維有 6 根以上暫時熔融黏著之暫時熔融黏著個數，換算為每 1cm<sup>2</sup> 之數，計算

暫時熔融黏著個數(個/cm<sup>2</sup>)。同樣地，以掃描型電子顯微鏡拍攝(30~50倍)針刺後之長纖維絡合網表面。計數於得到之表面照片上，存在於縱4mm X 橫6mm之長方形之中的長纖維有2~5根暫時熔融黏著之暫時熔融黏著個數，換算為每1mm<sup>2</sup>之數，計算暫時熔融黏著個數(個/mm<sup>2</sup>)。

#### (8)表觀比重

將長纖維絡合網切出縱10cm、橫10cm，測定重量至小數點2位。其次，使用負荷50g/m<sup>2</sup>之厚度測定器，計算5點的厚度的平均，求取表觀比重(g/cm<sup>3</sup>)。

#### (9)纖維切斷端數

以掃描型電子顯微鏡拍攝(50倍)長纖維絡合網的表面。在得到的照片上選取任意10個0.5mm×0.5mm的正方形，求取各正方形的單位面積的切斷端之數，計算其平均值。

#### 水溶性熱可塑性聚乙炔醇系樹脂之製造

於具備攪拌機、氮氣導入口、乙炔導入口及起始劑添加口之100L加壓反應槽中，加入乙酸乙炔酯29.0kg及甲醇31.0kg，升溫至60℃後，利用30分鐘氮氣通氣，將系中取代為氮氣。其次，導入乙炔使反應槽壓力成為5.9kgf/cm<sup>2</sup>。將2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(起始劑)溶解於甲醇，調製濃度2.8g/L之起始劑溶液，以氮氣通氣，進行氮氣取代。將上述聚合槽內溫調整為60℃後，注入上述起始劑溶液170mL，開始聚合。聚合中，

導入乙烯，維持反應槽壓力為  $5.9\text{kgf/cm}^2$ 、聚合溫度為  $60^\circ\text{C}$ ，以  $610\text{mL/hr}$  連續添加上述起始劑溶液。10 小時後，於聚合率成爲 70% 的時點，冷卻使聚合停止。將反應槽開放，脫乙烯後，將氮氣通氣，使脫乙烯完全進行。

其次，於減壓下，將未反應乙酸乙烯酯單體除去，得到乙烯改質聚乙酸乙烯酯(改質 PVAc)之甲醇溶液。於該溶液中加入甲醇調製之改質 PVAc 之 50% 甲醇溶液 200g 中，添加 NaOH 之 10% 甲醇溶液 46.5g，進行皂化(NaOH/乙酸乙烯酯單位 = 0.10/1(莫耳比))。NaOH 添加後約 2 分鐘，系經皂化。將皂化物以粉碎器粉碎，於  $60^\circ\text{C}$  放置 1 小時，進一步進行皂化後，加入乙酸甲酯 1000g，將殘存的 NaOH 中和。使用酚酞指示劑，確認中和後，分濾得白色固體。

於白色固體中加入甲醇 1000g，於室溫放置清洗 3 小時。反復 3 次上述清洗操作後，離心脫液，於乾燥機中於  $70^\circ\text{C}$  放置乾燥 2 日，得到乙烯改質聚乙烯醇(改質 PVA)。得到之改質 PVA 之皂化度爲 98.4 莫耳%。又，將該改質 PVA 灰化後，溶解於酸將得到之試樣以原子吸光光度計分析。鈉之含量，相對於改質 PVA100 質量份爲 0.03 質量份。

又，於上述改質 PVAc 之甲醇溶液中添加正己烷，其次，添加丙酮，反復 3 次此沈澱－溶解操作後，於  $80^\circ\text{C}$  進行 3 日減壓乾燥，得到精製改質 PVAc。將該改質 PVAc 溶於  $d_6$ -DMSO，於  $80^\circ\text{C}$  使用 500MHz 質子 NMR (JEOL GX

— 500) 進行分析，結果，乙烯單位之含量為 10 莫耳%。將上述改質 PVAc 皂化後 (NaOH/乙酸乙烯酯單位 = 0.5(莫耳比))、粉碎，並於 60°C 放置 5 小時，更進一步進行皂化。將皂化物以甲醇 soxhlet 萃取 3 日，將萃取物於 80°C 減壓乾燥 3 日，得到精製改質 PVA。依據 JIS K6726 測定該改質 PVA 之平均聚合度，為 330。將該精製改質 PVA 以 500MHz 質子 NMR (JEOL GX-500) 分析，1,2-二醇之結含量為 1.50 莫耳%，3 連鎖羥基之含量為 83%。又，從該精製改質 PVA 之 5% 水溶液，製作厚度 10  $\mu$ m 之澆鑄薄膜。將該薄膜於 80°C 減壓乾燥 1 日後，以前述方法測定熔點，為 206°C。

#### 實施例 1

將上述改質 PVA(水溶性熱可塑性聚乙烯醇：海成分) 與改質度 6 莫耳%的間苯二甲酸改質聚對苯二甲酸乙二醇酯(島成分)，於 260°C 從熔融複合紡紗用紡嘴(島數：25 島/纖維)吐出，使得海成分/島成分成為 25/75(質量比)。調整噴出器壓力，使得紡紗速度成為 3700m/min，將纖維束之平均纖度為 2.1dtex 的海島型長纖維捕集於網狀物上。接著，以表面溫度 42°C 之金屬輥，輕壓網狀物上的海島型長纖維片，抑制表面的毛羽豎立，從網狀物剝離，於表面溫度 55°C 之金屬輥(格子花紋)與背壓輥間，以 200N/mm 的線壓熱壓，得到表面纖維以格子狀暫時熔融黏著之單位面疊層量 31g/m<sup>2</sup> 之長纖維網(步驟(1))。

對於上述長纖維網賦予油劑及抗靜電劑，以棉網成型機製作 8 片重疊而總單位面疊層量為  $250\text{g}/\text{m}^2$  之重疊網，再噴塗斷針防止油劑。其次，使用刺針前端至第 1 倒鉤的距離為  $3.2\text{mm}$  之 6 倒鉤針，以針深度  $8.3\text{mm}$  從兩面交替地以  $3300$  穿孔  $/\text{cm}^2$  進行針刺(步驟(2))。以此針刺處理所得之面積收縮率為 68%、針刺後之長纖維絡合網之單位面疊層量為  $320\text{g}/\text{m}^2$ 。

將長纖維絡合網以回捲線速度  $10\text{m}/\text{分}$ ，於  $70^\circ\text{C}$  熱水中浸泡 14 秒，使產生面積收縮。接著，於  $95^\circ\text{C}$  的熱水中反復實施浸泡夾捏的處理，將改質 PVA 溶解除去，製作含有 25 根極細長纖維、平均纖度  $2.5\text{dtex}$  的纖維束以 3 維交絡之絡合不織布(步驟(3))。乾燥後測定之面積收縮率為 52%、單位面疊層量為  $480\text{g}/\text{m}^2$ 、表觀密度為  $0.52\text{g}/\text{cm}^3$ 、剝離強度為  $4.2\text{kg}/25\text{mm}$ 。

將該絡合不織布以擦光調整厚度為  $0.82\text{mm}$  後，含浸由軟鏈段為聚伸己基碳酸酯二醇與聚甲基戊二醇之 70 : 30 之混合物構成、硬鏈段主要為氫化亞甲基二異氰酸酯構成之聚胺基甲酸酯(熔點為  $180\sim 190^\circ\text{C}$ 、損失彈性率峰部溫度為  $-15^\circ\text{C}$ 、於  $130^\circ\text{C}$  之熱水膨潤率為 35% 之高分子彈性體)之分散液(固體成分比率 0.4%)，乾燥而將聚胺基甲酸酯對於極細長纖維以 0.2 質量%的比率(形成表面層之表面部分之高分子彈性體含量，相對於極細長纖維而言為 0.06 質量%) (步驟(4))，以 5%owf 的分散染料染色為茶色。

步驟通過性(染色時不發生纖維之成雪片狀或纏結、擦光時不發生纖維脫落等)為良好，得到由發色良好之極細長纖維構成之絡合不織布。

將由上述得到之經染色之極細長纖維構成之絡合不織布之表面，以捲有斜毛刷之旋轉速度 400rpm 的輥，以速度 7m/分的拉回速度除去毛球，整毛為使極細纖維束配向於進行方向。其次，以旋轉速度 400rpm，以粒度 400mesh 的砂紙構成絡合不織布之表面，將配向於進行方向之極細纖維束從內部一面拉出，一面將極細纖維束分離為各個極細長纖維，得到實質上最表面不存在纖維束、極細纖維以不存在束狀的狀態配向的具有金屬光澤之麂皮調的人工皮革(步驟(5))。該人工皮革之表面層之厚度，為  $70\mu\text{m}$ 、基體層之厚度為  $700\mu\text{m}$ 。

將得到之麂皮調之人工皮革之表面，於  $165^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{N/cm}$  之條件進行熱壓處理，固定表面附近之起毛纖維之配向後，以不破壞該纖維配向之方式，使用單片剃刀，從平行於 TD 方向之方向從表面向背面一口氣切斷。且，以 300 倍的 SEM 拍攝剖面之影像，依據該影像 ( $13.5\times 18\text{cm}$  之 SEM 照片)，求得於表面至  $20\mu\text{m}$  深度存在之前述極細長纖維之切斷端之數(X)，於與上述方向正交之方向(平行於 MD 方向之方向)切斷，同樣，求得切斷端之數(Y)。X/Y 為 3.2。

得到之人工皮革之縱方向剖面與橫方向剖面之電子

顯微鏡照片(300倍)，如第1圖與第2圖所示。

#### 實施例 2

改變粒度 400mesh 的砂紙，利用 600mesh 的砂紙以旋轉速度 600rpm 處理，除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到麂皮調的人工皮革。該人工皮革亦為實質上最表面不存在纖維束，極細纖維以不存在束狀之狀態配向，表面具有金屬光澤。

與實施例 1 同樣求取  $X/Y$ ，為 1.5。

#### 實施例 3

使用將經染色之由極細長纖維構成之絡合不織布，進一步含浸於作為表面處理劑之氟系撥水劑(丙烯酸樹脂與  $C_8F_{15}$  單位之無規共聚物)之 2% 水分散液，以拾取(pick up)率 64% 擠液，於 120°C 使乾燥 2 分鐘使表面存在之絡合不織布，除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到麂皮調之人工皮革。該人工皮革，亦為實質上於最表面不存在纖維束，以極細纖維不存在束狀之狀態配向，表面具有金屬光澤。

與實施例 1 同樣進行，求取  $X/Y$ ，為 20。

#### 比較例 1

交換步驟(3)、(4)的順序，且將賦予的乳劑濃度定為 50%，將附著量定為 35%，除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到麂皮調之人工皮革。該人工皮革之表面層之厚度為 50  $\mu$ m、基體層之厚度為 800  $\mu$ m，但是由於極細纖維

束的周圍由高分子彈性體所包圍，因此，於整毛步驟中，僅會損傷高分子彈性體，而無法將纖維束分纖為極細長纖維，又，也無法配向於一方向。與實施例 1 同樣求取 X/Y，結果為 1.2。得到之人工皮革於縱方向剖面與橫方向剖面之電子顯微鏡照片，如第 3 圖及第 4 圖所示。

比較例 1 之人工皮革雖然具有短毛的麂皮調的外觀，但是完全未見金屬光澤。

比較例 2

將實施例 1 之海島型長纖維切斷為 25~51mm，得到短纖維。使用此短纖維，除此以外與實施例 1 同樣進行，得到絡合不織布，對此絡合不織布賦予聚胺基甲酸酯並染色。欲將得到之染色絡合不織布與實施例 1 同樣整毛、起毛，但是，由於表面部分的聚胺基甲酸酯量少，故短纖維的成雪片狀劇烈，整毛、起毛處理無法充分進行。

為了防止成雪片狀，將聚胺基甲酸乙酯賦予量相對於極細長纖維而言增加為 32 質量%(固體成分基準)，與實施例 1 同樣進行整毛、起毛。但是，表面部分之聚胺基甲酸酯量太多，極細纖維未能充分配向，X/Y 為 1.15。

實施例 4

將上述改質 PVA(水溶性熱可塑性聚乙烯醇：海成分)與改質度 6 莫耳%之間苯二甲酸改質聚對苯二甲酸乙二醇酯(島成分)，於 260℃ 從熔融複合紡紗用紡嘴(島數：25 島/纖維)吐出，使海成分/島成分成為 25/75(質量比)。調整

噴出器壓力，使紡紗速度成爲 3700m/min，將平均纖維度爲 2.1dtex (dtex)、非捲曲之海島型長纖維捕集於網狀物上。接著，以表面溫度 42°C 之金屬輥，將網狀物上之海島型長纖維網以 15kgf/cm 的線壓壓制，抑制表面的毛羽豎立。將從網剝離之網狀物於表面溫度 60°C 之金屬輥(格子花紋)與背壓輥間，以 70kgf/cm 的線壓熱壓，得到表面纖維以格子狀暫時熔融黏著之單位面疊層量 31g/m<sup>2</sup> 之暫時熔融黏著長纖維網。如第 5 圖所示，表面附近之海島型長纖維爲 6 根以上之數處暫時熔融黏著，暫時熔融黏著處之平均個數爲 32 個 /cm<sup>2</sup>。

對上述長纖維網賦予油劑及抗靜電劑，以棉網成型機重疊 8 片而製作總單位面疊層量爲 250g/m<sup>2</sup> 之重疊網，再噴塗斷針防止油劑。其次，以搖動式的針機進行暫時固定。其次，使用從刺針前端至第 1 倒鉤之距離爲 3.2mm 且喉深爲 80 μm 之 9 倒鉤針，以扎刺深度 8.3mm 從兩面交互替以 450 穿孔 /cm<sup>2</sup> 針刺(初期針刺)。初期針刺後之表面之電子顯微鏡照片，如第 6 圖及第 7 圖所示。其次，使用從先端至第 1 倒鉤之距離爲 3.2mm 且喉深爲 60 μm 之 6 倒鉤針，後期針刺以扎刺深度 8.3mm 從兩面交替地 2090 穿孔 /cm<sup>2</sup>、以扎刺深度 5.0mm 從雙面交替地 450 穿孔 /cm<sup>2</sup>，再以扎刺深度於深度 2.5mm 從兩面交替地 450 穿孔 /cm<sup>2</sup> 的 3 階段進行，製作長纖維絡合網。以此針刺處理得到的面積收縮率。得到之長纖維絡合網表面之電子顯微鏡照片

如第 8 圖及第 9 圖所示。從第 8 圖及第 9 圖，可知：由於針刺，海島型長纖維充分絡合，海島型長纖維 6 根以上之暫時熔融黏著處細分化，同時，2~5 根熔融黏著之暫時熔融黏著處也減少。又，係：由於針刺處理造成斷線而產生的線球，為 1 個 /100m 以下(相當於製造線於 MD 方向 100m 的個數)及步驟安定性優異者。長纖維絡合網之各物性值如以下所示。

單位面疊層量：320g/m<sup>2</sup>

表觀比重：0.18

熔融黏著處數：2 個 /cm<sup>2</sup>

纖維切斷端數：0 個 /mm<sup>2</sup>

剝離強度：12kg/25mm

將得到之長纖維絡合網以回捲線速度 10m/分，於 70℃ 熱水中浸泡 14 秒，使發生面積收縮。接著，於 95℃ 之熱水中反復進行浸泡夾捏處理，將改質 PVA 溶解除去，製作含有 25 根極細長纖維、平均纖度 2.5dtex 之纖維束以 3 維絡合之極細長纖維絡合網。乾燥後測定之面積收縮率為 52%。得到之極細長纖維絡合網之各物性值如以下所示。

又，各測定結果如表 1 所示。

單位面疊層量：480g/m<sup>2</sup>

表觀比重：0.52

濕潤時之剝離強度：4.2kg/25mm

實施例 5

改變暫時熔融黏著長纖維網之單位面疊層量，除此以外，與實施例 4 以同樣方式處理。各測定結果如表 1 所示。

參考例 1

改變金屬輥之溫度，除此以外，與實施例 4 同樣地進行處理。各測定結果如表 1 所示。

參考例 2

改變暫時熔融黏著長纖維網之單位面疊層量、重疊片數及金屬輥之溫度，除此以外，與實施例 4 同樣地進行處理。各測定結果如表 1 所示。

參考例 3

改變金屬輥之溫度，除此以外，與實施例 4 同樣進行處理。各測定結果如表 1 所示。

實施例 6

使用 6-耐綸 (NY) 作為島成分，並改變暫時熔融黏著長纖維網之單位面疊層量、重疊片數及金屬輥之溫度，除此以外，與實施例 4 同樣進行處理。各測定結果如表 1 所示。

實施例 7

使用聚丙烯 (PP) 作為島成分，並改變網之重疊片數及金屬輥之溫度，除此以外，與實施例 4 同樣地進行處理。各測定結果如表 1 所示。

[表 1]

	海島型長纖維		暫時熔融黏著		暫時熔融黏著長纖維網		暫時熔融黏著處 之數(6 根以上熔 融黏著處)	暫時熔融黏著 處之數(2~5 根 熔融黏著處)
	海成分	島成分	金屬輥 溫度(°C)	金屬輥壓製 壓力(kgf)	單位面疊層 量(g/m <sup>2</sup> )	重疊片數	針刺前(個/cm <sup>2</sup> )	針刺後(個/mm <sup>2</sup> )
實施例 4	PVA	PET	60	70	31	8	32	2
實施例 5	PVA	PET	60	70	62	8	26	3
參考例 1	PVA	PET	140	70	31	8	120	20
參考例 2	PVA	PET	120	70	300	1	40	15
參考例 3	PVA	PET	25	70	31	8	8	A*
實施例 6	PVA	NY	25	70	35	10	26	6
實施例 7	PVA	PP	25	70	31	10	32	5

A\*：由於運送性不良，無法測定

[表 2]

表 1(續前)

	長纖維絡合網					
	纖維切斷端個 /mm <sup>2</sup>	單位面疊層量 g/m <sup>2</sup>	表觀比重	剝離強度 kg/25 mm	由於斷線造成線球	充實感
實施例 4	0	320	0.18	12	1 個/100 m 以下	良好
實施例 5	0	680	0.2	14	1 個/100 m 以下	良好
參考例 1	3	200	0.11	6	1 個/2 m	不良
參考例 2	12	320	0.12	7	1 個/3 m	不良
參考例 3	A*					
實施例 6	0	425	0.15	11	1 個/100 m 以下	良好
實施例 7	0	432	0.16	12	1 個/100 m 以下	良好

A\*：由於運送性不良，無法測定

將實施例 1 之絡合網取代為使用實施例 4 得到之長纖

維絡合網，除此以外，與實施例 1 同樣進行，得到麂皮調之人工皮革。該人工皮革亦為實質上於最表面不存在纖維束，極細纖維以不存在束狀之狀態配向，表面具金屬光澤。

與實施例 1 同樣地求取 X/Y，為 2.2。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示實施例 1 之人工皮革之縱方向剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第 2 圖顯示實施例 1 之人工皮革之縱方向剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第 3 圖顯示比較例 1 之人工皮革之縱方向剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第 4 圖顯示比較例 1 之人工皮革之縱方向剖面之掃描型電子顯微鏡照片。

第 5 圖顯示實施例 4 得到之熱壓後且針刺前之暫時熔融黏著長纖維網之表面附近之掃描型電子顯微鏡照片(20 倍)。

第 6 圖顯示實施例 4 得到之初期針刺後之暫時熔融黏著長纖維網之表面附近之掃描型電子顯微鏡照片(30 倍)。

第 7 圖顯示實施例 4 得到之初期針刺後之暫時熔融黏著長纖維網之另一表面附近之掃描型電子顯微鏡照片(30 倍)。

第 8 圖顯示實施例 4 得到之針刺終了後之暫時熔融黏著長纖維網之表面附近之掃描型電子顯微鏡照片(30 倍)。

第 9 圖顯示實施例 4 得到之針刺終了後之暫時熔融黏著長纖維網之另一表面附近之掃描型電子顯微鏡照片(50 倍)。

【主要元件符號說明】

無。

○

○

發明專利說明書

PD1106298(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99105437

※申請日：99.2.25

※IPC 分類：D06N 3/00 (2006.01)

D06N 7/00 (2006.01)

D04H 3/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

人工皮革、長纖維絡合網及其製法

ARTIFICIAL LEATHER, LONG FIBER ENTANGLED WEB AND  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## 二、中文發明摘要：

一種人工皮革，具有基體層以及形成於該基體層的一面之表面層。基體層包括含有多根極細長纖維的纖維束以及高分子彈性體。表面層由極細長纖維構成，或由極細長纖維與高分子彈性體構成。藉由使表面層滿足  $X/Y \geq 1.5$  ( $X$  係在該人工皮革任意剖面中離表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數， $Y$  係在與該剖面成正交之剖面中離表面  $20 \mu\text{m}$  的深度中所存在之前述極細長纖維的切斷端之數，而且  $X > Y$ )，人工皮革即使不以金屬粉末顏料等進行塗佈，仍能發揮充分的光澤感。

### 三、英文發明摘要：

Provided is artificial leather having a substrate layer and a surface layer formed on one side of the substrate layer. The substrate layer comprises fiber bundles containing multi ultra-fine long fibers and polymer elastomer. The surface layer is consisted of ultra-fine long fibers or extra-fine long fibers and polymer elastomer. The surface layer satisfies  $X/Y \geq 1.5$ , by which the artificial leather gives sufficient gloss even without coating by metallic powder pigment, (X is a number of sectional ends of ultra-fine long fibers existed in any cross section of the leather between surface and depth of  $20 \mu\text{m}$ ; Y is a number of sectional ends of ultra-fine long fibers existed in a cross section which cross the said cross section of the leather between surface and depth of  $20 \mu\text{m}$ ;  $X > Y$ )

## 七、申請專利範圍：

1. 一種人工皮革，其係含有基體層以及形成在該基體層之一面上表面層，

該基體層包含極細長纖維的纖維束與高分子彈性體，

該表面層由極細長纖維構成，或由極細長纖維與高分子彈性體構成，

且其係滿足以下條件：

$$X/Y \geq 1.5$$

(上式中，X 係於離該人工皮革任意剖面的表面至  $20 \mu\text{m}$  的深度存在的該極細長纖維的切斷端的數目，Y 係於與該剖面垂直的剖面，從表面至  $20 \mu\text{m}$  的深度存在的該極細長纖維的切斷端的數目，且  $X > Y$ )。

2. 如申請專利範圍第 1 項之人工皮革，其中，該表面層實質上不含極細長纖維的纖維束。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之人工皮革，其中，該表面層的高分子彈性體含量相對於人工皮革中的所有極細長纖維，為 9 質量% 以下。

4. 一種長纖維絡合織物，係由 3 維絡合的非捲縮的極細纖維發生型長纖維構成，在表面附近存在  $20$  個  $/\text{mm}^2$  以下的 2~5 條極細纖維發生型長纖維熔合的部分。

5. 如申請專利範圍第 4 項之長纖維絡合織物，其中露出於表面的極細纖維發生型長纖維的切斷端的數目為 0~30 個  $/\text{mm}^2$ 。

- 6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之長纖維絡合織物，其中剝離強力為 2~20kg/25mm。
- 7.如申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之長纖維絡合織物，其中視比重為 0.10~0.35。
- 8.如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之長纖維絡合織物，其中熱水面積收縮率為 25~80%。
- 9.如申請專利範圍第 4 至 8 項中任一項之長纖維絡合織物，其中該極細纖維發生型長纖維為海島型長纖維。
- 10.一種人工皮革之製造方法，包含以下步驟(1)~(5)：  
依序包含以下(1)~(3)；
  - (1)製造由極細纖維發生型長纖維構成之長纖維織物；
  - (2)對於該長纖維織物施以絡合處理，並製造長纖維絡合織物；
  - (3)將該長纖維絡合織物中之極細纖維發生型長纖維轉換為極細纖維的纖維束，並製造絡合不織布；
  - (4)對於該絡合不織布提供高分子彈性體；及
  - (5)從存在於該絡合不織布表面的纖維束將極細長纖維起毛，並將已起毛的該極細長纖維進行整毛的處理，或將存在於該絡合不織布表面的纖維束整毛，並從已整毛的纖維束將極細長纖維起毛的處理，而形成由該極細長纖維，或由該極細長纖維及前述高分子彈性體構成，且滿足以下條件之表面層

$$X/Y \geq 1.5$$

(上式中，X 係於該人工皮革的任意剖面，從表面至  $20 \mu\text{m}$  的深度存在的該極細長纖維的切斷端的數目，Y 係於與該剖面垂直之剖面，從表面至  $20 \mu\text{m}$  的深度存在的該極細長纖維的切斷端的數目，且  $X > Y$ )。

11. 如申請專利範圍第 10 項之人工皮革之製造方法，其中該步驟(4)與(5)之間，包含對於該絡合不織布施以利用表面處理劑所為之表面處理的步驟。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之人工皮革之製造方法，其中將該長纖維絡合織物係依序利用下列步驟製造：

(1') 使用非捲縮的極細纖維發生型長纖維製造長纖維織物；

(2') 將該長纖維織物的單面或雙面予以熱壓，製造表面附近的極細纖維發生型長纖維經暫時熔合的暫時熔合長纖維織物；

(3') 將該暫時熔合長纖維織物疊層 2 片以上後，使用槽深為極細纖維發生型長纖維的寬度(width)的 4~20 倍的針，以從針先端至第一倒刺為止的距離以上的穿刺深度及  $50\sim 5000$  戳刺/cm<sup>2</sup> 的戳刺密度進行初期針戳刺，接著，以槽深為極細纖維發生型長纖維的寬度的 2~8 倍且比起於初期針戳刺使用的針更細的針，以第一倒刺為暫時熔合長纖維織物厚度的 50% 以上且比起初期針戳刺的穿刺深度更淺的穿刺深度及  $50\sim 5000$  戳刺/cm<sup>2</sup> 的戳刺密度，分成 1 階段或數階

段進行後期針戳刺。

13.如申請專利範圍第 12 項之人工皮革之製造方法，其中該熱壓係進行使得於該暫時熔合長纖維織物中，在表面附近存在 10 個/cm<sup>2</sup>以上 6 條以上的極細纖維發生型長纖維暫時熔合的部分。

14.如申請專利範圍第 13 項之人工皮革之製造方法，其中該初期針戳刺及後期針戳刺係進行使得於長纖維不織布的表面附近，2~5 條暫時熔合的部分為 20 個/mm<sup>2</sup>以下。

八、圖式：

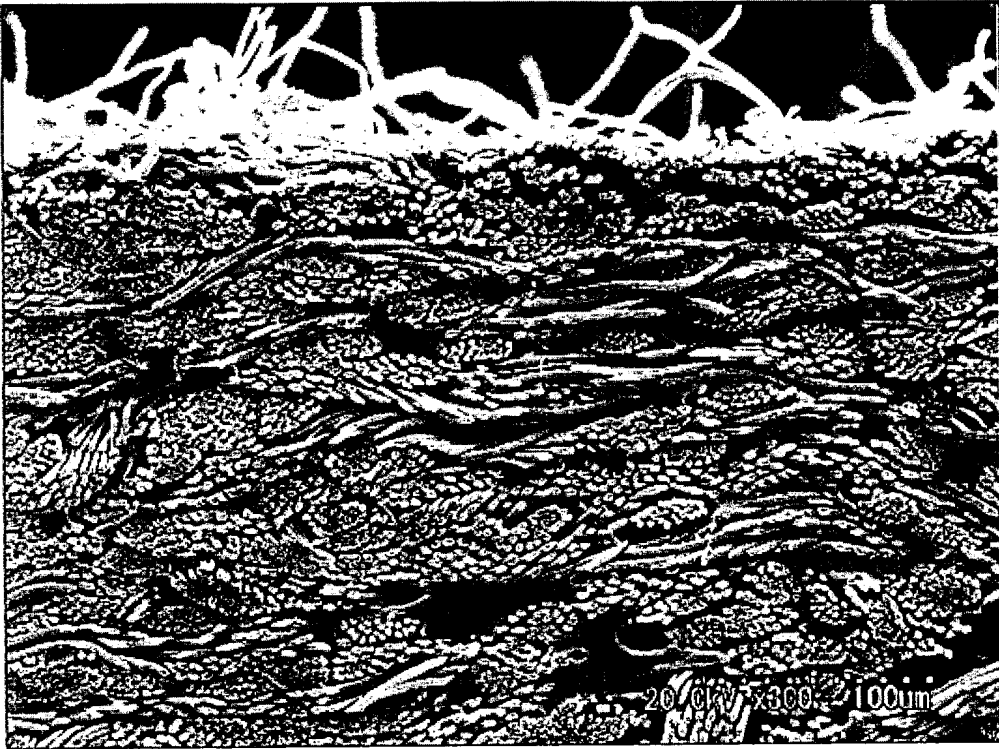
第 1 圖



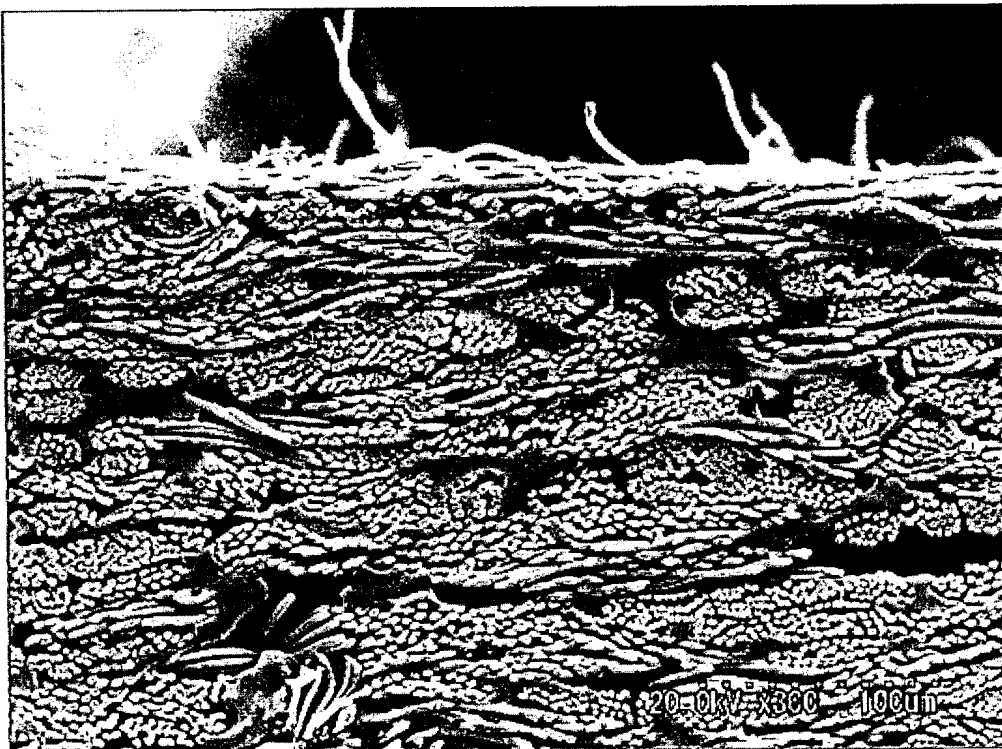
第 2 圖



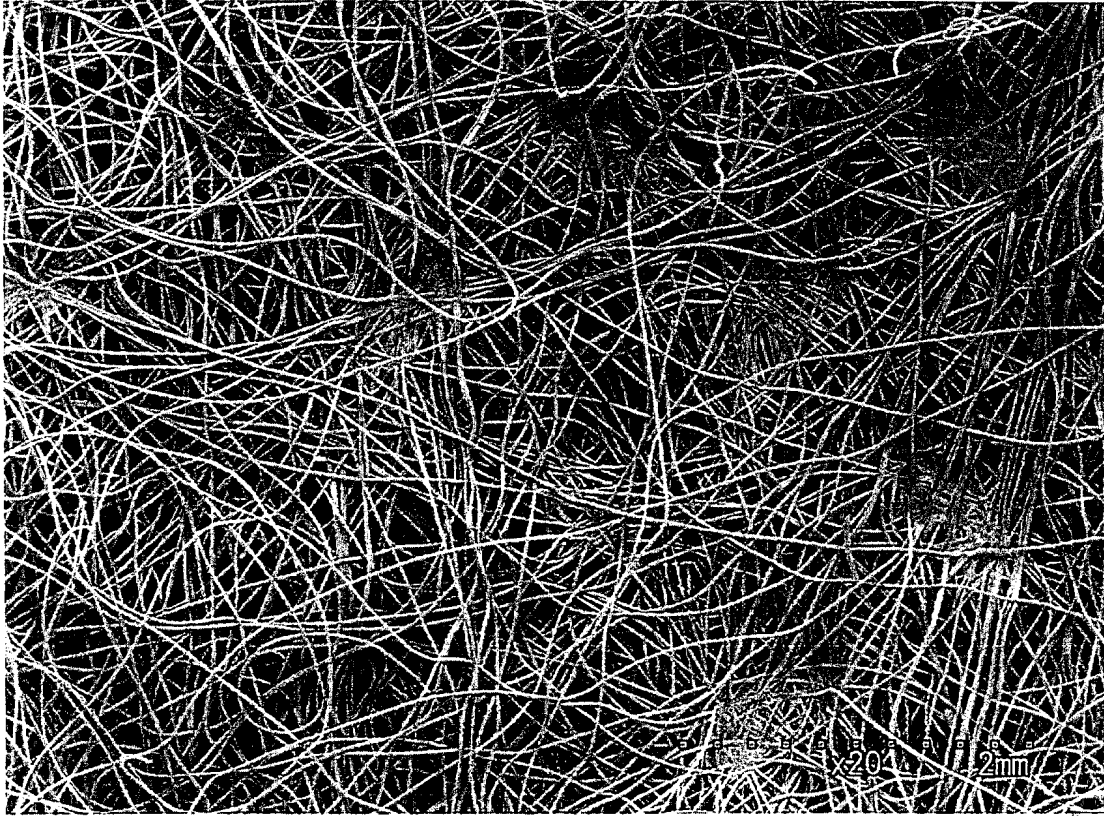
第 3 圖



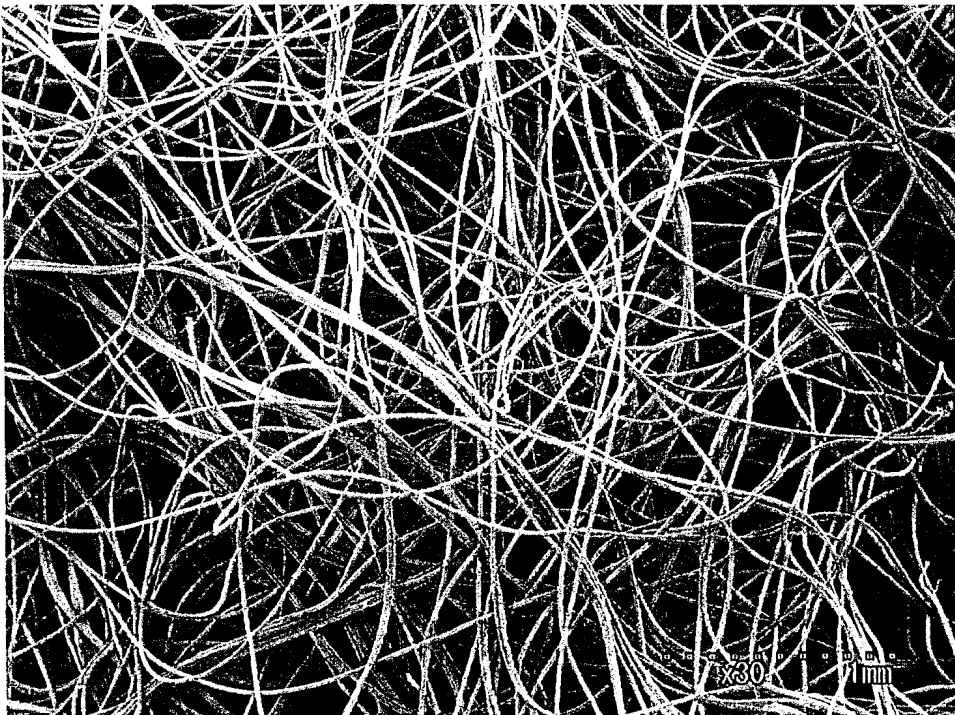
第 4 圖



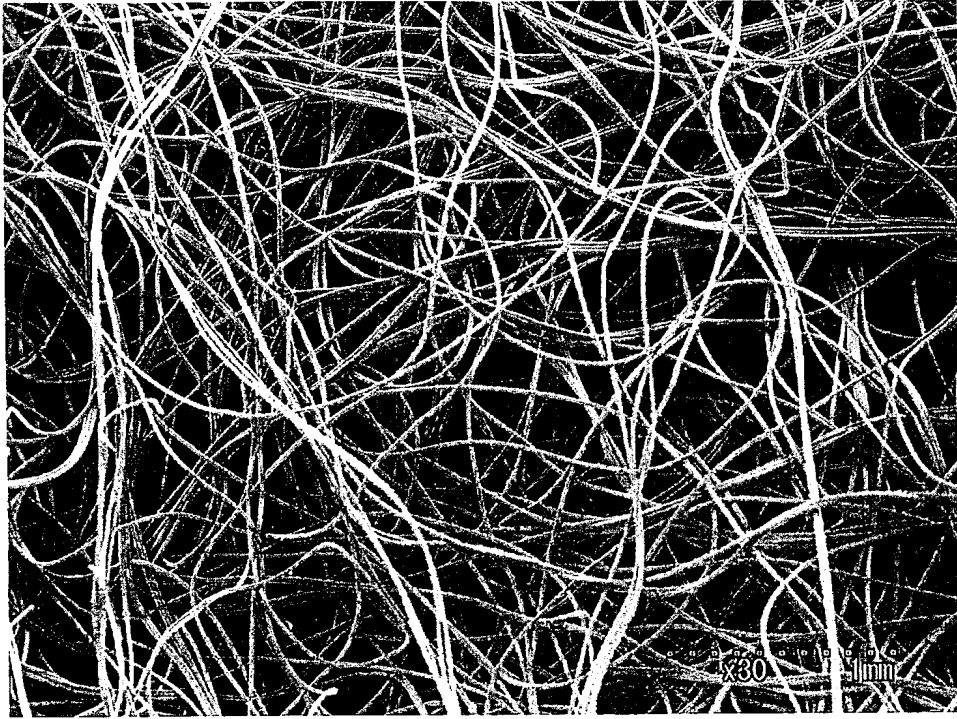
第 5 圖



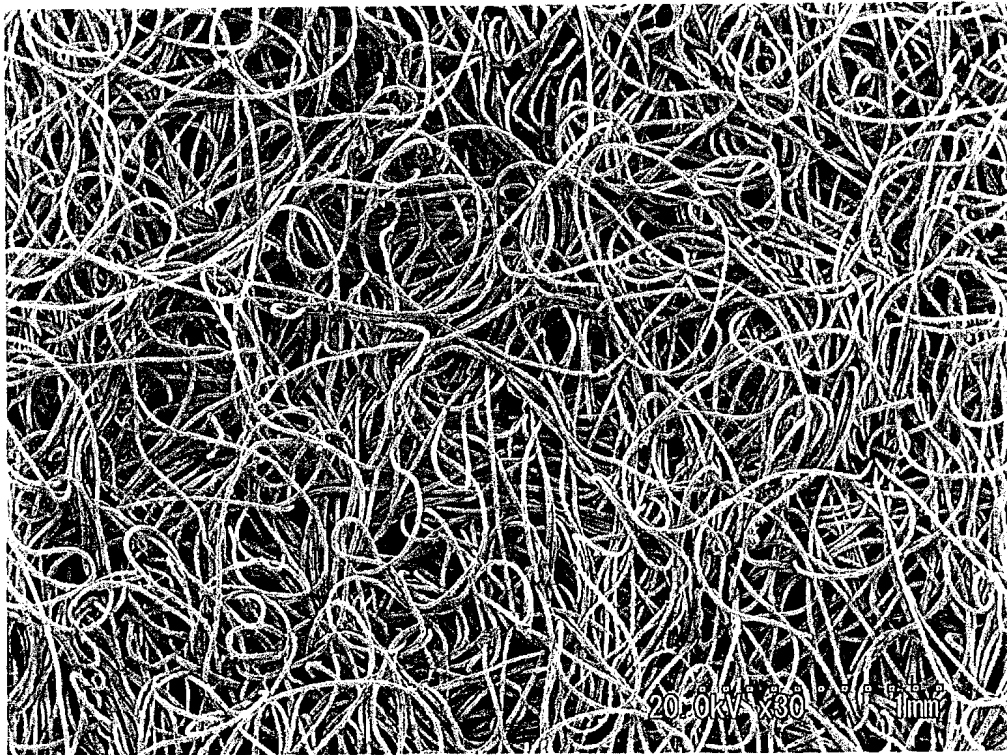
第 6 圖



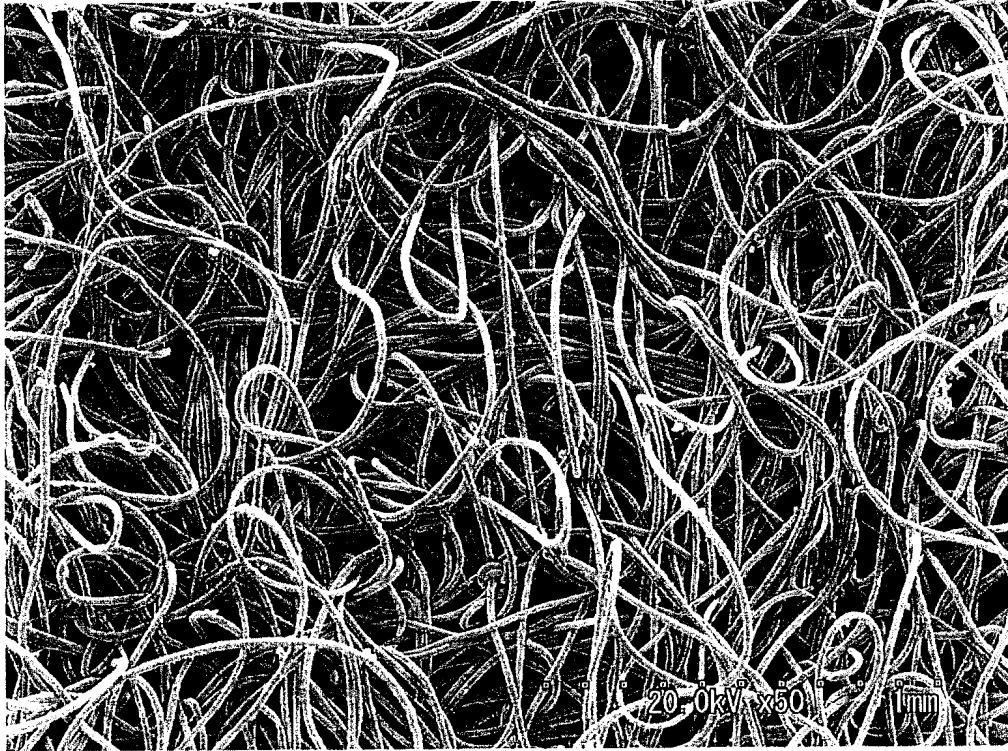
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。