



(21)申請案號：109145651

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/12 (2006.01)****B32B27/40 (2006.01)****B32B7/12 (2006.01)****C09J175/04 (2006.01)****C09J11/06 (2006.01)****C09J11/04 (2006.01)****D06N3/14 (2006.01)**

(30)優先權：2019/12/26 日本

2019-236450

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本)KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：割田真人 WARITA, MASATO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 1463313A

JP 2013-217006A

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

粒面仿皮革片材

(57)摘要

一種粒面仿皮革片材，其係具備纖維基材、接著於纖維基材之一面的聚胺基甲酸酯表皮層、及將纖維基材與聚胺基甲酸酯表皮層接著的聚胺基甲酸酯接著層之粒面仿皮革片材，其中聚胺基甲酸酯接著層包含水系聚胺基甲酸酯作為主體，以硫原子換算含有 0.01 ~ 0.45 質量%的硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽，且因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1:纖維基材

2:聚胺基甲酸酯表皮層

3:聚胺基甲酸酯接著層

10:粒面仿皮革片材

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

粒面仿皮革片材

【中文】

一種粒面仿皮革片材，其係具備纖維基材、接著於纖維基材之一面的聚胺基甲酸酯表皮層、及將纖維基材與聚胺基甲酸酯表皮層接著的聚胺基甲酸酯接著層之粒面仿皮革片材，其中聚胺基甲酸酯接著層包含水系聚胺基甲酸酯作為主體，以硫原子換算含有 0.01~0.45 質量%的硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽，且因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下。

【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:纖維基材
- 2:聚胺基甲酸酯表皮層
- 3:聚胺基甲酸酯接著層
- 10:粒面仿皮革片材

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

粒面仿皮革片材

【技術領域】

【0001】本發明關於耐黃變性優異之粒面仿皮革片材。

【先前技術】

【0002】以往，於各式各樣的塑膠製品中，為了防止因氧化所致的樹脂劣化，而摻合丁基化羥基甲苯(BHT)等之酚系抗氧化劑。

【0003】於聚胺基甲酸酯製品中，已知例如於與塑膠製梱包材(聚乙烯或聚丙烯等)或紙製梱包材(瓦楞紙等)接觸之環境下，摻合於此等中的酚系抗氧化劑係昇華轉移至聚胺基甲酸酯製品，且因酚系抗氧化劑與大氣中的 NO_x(氧化氮、一氧化二氮、過氧化氮)氣體反應而變化成如具有醌構造，而黃變之現象。如此的現象被稱為酚性黃變。聚胺基甲酸酯製品之酚性黃變係在淺色或白色的製品中成為感到外觀變色之原因。

【0004】已有提案幾個抑制聚胺基甲酸酯製品的酚性黃變之技術。例如，下述專利文獻 1 揭示一種聚胺基甲酸酯製品，其係以有機酸或無機酸處理由以聚胺基甲酸酯彈性體作為主體的聚合物所成之聚胺基甲酸酯製品，使聚胺基甲酸酯的 pH 成為 6.9~3.5 之範圍。又，專利文獻 1 中記載在鹼性中容易引起酚性黃變。又，記載若添加抗氧化劑或耐光安定劑，則聚胺基甲酸酯容易

變成鹼性。

【0005】又，下述專利文獻 2 揭示：於由以白色帆布(纖維)或合成樹脂所構成的鞋皮及鞋帶、及由聚胺基甲酸酯所成之鞋底而成的白色鞋子，藉由塗布蘋果酸水溶液而抑制黃變。

【0006】另外，下述專利文獻 3 揭示一種難黃變聚胺基甲酸酯發泡體，其係使多元醇與聚異氰酸酯在水、胺觸媒之存在下反應而得的聚胺基甲酸酯發泡體，其特徵在於：包含為其摻合原料成分之水解性酯水解而成的酸成分，且顯示酸性範圍的 pH。

【0007】可是，近年來為了因應對於環境的負荷減低、勞動衛生環境之改善、有害物質排出之減低化等要求的升高，取代以往廣泛使用至今的溶劑系聚胺基甲酸酯之有機溶劑溶液，以水作為介質的水系聚胺基甲酸酯之乳液或水系分散液等之聚胺基甲酸酯水性液的使用增加。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻 1：日本特開昭 63-264663 號公報

專利文獻 2：日本特開平 8-140711 號公報

專利文獻 3：日本特開 2000-273136 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】已知在鹼性中聚胺基甲酸酯之酚性黃變容

易被引起。已知以往藉由對固體的聚胺基甲酸酯使酸滲透或添加酸，而中和聚胺基甲酸酯使其酸性化之技術。然而，無法直接應用於塗布等之用途所用的聚胺基甲酸酯水性液。此係因為將酸直接添加至乳液時，會發生乳液被破壞而聚胺基甲酸酯析出等之問題。

【0010】專利文獻 1 揭示：在從溶劑系聚胺基甲酸酯的有機溶劑溶液中使聚胺基甲酸酯濕式凝固之後，藉由以有機酸或無機酸處理而將聚胺基甲酸酯之 pH 調整至 6.9~3.5 之範圍，製造聚胺基甲酸酯製品。然而，此種方法係適用於固體的聚胺基甲酸酯之技術。因此，在藉由塗布聚胺基甲酸酯水性液並使其乾燥而形成聚胺基甲酸酯接著層，且在聚胺基甲酸酯接著層上貼合其它基材而進行接著之情形，難以使有機酸或無機酸滲透至聚胺基甲酸酯接著層之內部。

【0011】又，專利文獻 2 揭示對於由以白色帆布或合成樹脂構成的鞋皮、及鞋帶、及由聚胺基甲酸酯所成之鞋底而成的白色鞋子，塗布蘋果酸水溶液之方法。然而，該方法由於將蘋果酸水溶液直接塗布至聚胺基甲酸酯製品，而有聚胺基甲酸酯製品被蘋果酸侵蝕而產生變色之掛慮。又，無法適用於如以下之步驟：藉由塗布聚胺基甲酸酯水性液並使其乾燥而形成聚胺基甲酸酯接著層，且在聚胺基甲酸酯接著層上貼合其它基材而進行接著。

【0012】另外，專利文獻 3 揭示一種難黃變聚胺基甲酸酯發泡體，其係使多元醇與聚異氰酸酯在水、胺觸

媒之存在下反應而得的聚胺基甲酸酯發泡體，其特徵在於：包含為其摻合原料成分之水解性酯水解成的酸成分，且顯示酸性範圍的 pH。然而，此種方法可適用的製程受限制，無法適用於如以下之步驟：藉由塗布聚胺基甲酸酯水性液並使其乾燥而形成聚胺基甲酸酯接著層，且在聚胺基甲酸酯接著層上貼合其它基材而進行接著。

【0013】又，於用於塗布或層合接著劑用之由聚胺基甲酸酯水性液所形成的水系聚胺基甲酸酯，為了與基材維持高的接著性而要求高的內聚力。為了將高的內聚力賦予至水系聚胺基甲酸酯，而有以高比例含有用以提高硬鏈段之比例用的胺基甲酸酯鍵或脲鍵之傾向。胺基甲酸酯鍵或脲鍵包含具有未共用電子對的氮原子。因此，於胺基甲酸酯鍵或脲鍵之比例過高時，水系聚胺基甲酸酯之鹼性度變高，有更容易引起酚性黃變之傾向。然而，並未有提案能有效地抑制此種用於塗布或層合接著劑之用途的水系聚胺基甲酸酯之酚性黃變的手段。

【0014】本發明之目的在於提供一種粒面仿皮革片材，其係於具有聚胺基甲酸酯接著層的粒面仿皮革片材中，可抑制聚胺基甲酸酯接著層之酚性黃變，該聚胺基甲酸酯接著層係作為主體而包含使用聚胺基甲酸酯水性液所形成的水系聚胺基甲酸酯。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明之一情況為一種粒面仿皮革片材，其係具備纖維基材、接著於纖維基材之一面的聚胺基甲

2023年10月27日修正頁

酸酯表皮層、及將纖維基材與聚胺基甲酸酯表皮層接著的聚胺基甲酸酯接著層之粒面仿皮革片材，其中聚胺基甲酸酯接著層包含水系聚胺基甲酸酯作為主體，以硫原子換算含有合計 0.01~0.45 質量%的由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種，且因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下。

【0016】水系聚胺基甲酸酯，係使聚胺基甲酸酯的乳液或水性分散液等之聚胺基甲酸酯水性液乾燥凝固而形成之聚胺基甲酸酯。於此種聚胺基甲酸酯水性液中添加硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽(以下亦僅稱硫酸鹽化合物)時，從聚胺基甲酸酯水性液乾燥凝固成的水系聚胺基甲酸酯帶酸性。而且，形成粒面仿皮革片材的聚胺基甲酸酯接著層包含硫酸鹽化合物而使因 BCG 液所致的呈色相當 pH4.8 以下時，可抑制容易在鹼性中被引起的聚胺基甲酸酯之酚性黃變。尚且，於以硫原子換算含有合計超過 0.45 質量%的由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種時，變得容易吸水，耐水性降低而接著強度降低。

【0017】又，聚胺基甲酸酯接著層之鈉含有比例較佳為 0.1 質量%以下。聚胺基甲酸酯接著層中含有的鈉係提高聚胺基甲酸酯接著層的鹼性度，引起酚性黃變。於聚胺基甲酸酯接著層的鈉之含有比例為 0.1 質量%以下時，鹼性度不易提高，而聚胺基甲酸酯之酚性黃變被抑制。

【0018】另外，水系聚胺基甲酸酯從容易使鈉含有

比例減少，且水系聚胺基甲酸酯更容易帶酸性之點來看，較佳為陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯。

[發明之效果]

【0019】根據本發明，則可於具有包含水系聚胺基甲酸酯作為主體的聚胺基甲酸酯接著層之粒面仿皮革片材中，抑制聚胺基甲酸酯接著層之酚性黃變。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 係說明實施形態之粒面仿皮革片材 10 的積層構造之剖面示意圖。

圖 2 係用以說明實施形態之粒面仿皮革片材 10 之製造方法的一例之說明圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0021】以下，詳細說明本發明之粒面仿皮革片材的一實施形態。參照圖 1，本實施形態之粒面仿皮革片材 10 具備纖維基材 1、接著於纖維基材 1 之一面的聚胺基甲酸酯表皮層 2、及將纖維基材 1 與聚胺基甲酸酯表皮層 2 接著的聚胺基甲酸酯接著層 3。而且，聚胺基甲酸酯接著層 3 包含水系聚胺基甲酸酯作為主體，以硫原子換算含有 0.01~0.45 質量%的由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種，且因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下。又，較佳為鈉含有比例為 0.1 質量%以下。

【0022】參照圖 2 而說明粒面仿皮革片材 10 之製造

方法的一例。首先，如圖 2(a)所示，在離型紙 R 上形成聚胺基甲酸酯表皮層 2。

【0023】聚胺基甲酸酯表皮層(以下亦僅稱表皮層)係形成粒面仿皮革片材的粒面狀表皮之聚胺基甲酸酯層。用以形成表皮層的聚胺基甲酸酯之種類係沒有特別的限定，可為以塗布聚胺基甲酸酯水性液後經乾燥凝固而形成的水系聚胺基甲酸酯作為主體之聚胺基甲酸酯層，也可為塗布溶劑系聚胺基甲酸酯的有機溶劑溶液且藉由所謂濕式凝固而形成的溶劑系聚胺基甲酸酯。於此等之中，從對於環境的負荷少之點來看，水系聚胺基甲酸酯為較佳。

【0024】表皮層亦可視需要而包含著色顏料或其它添加劑。表皮層之厚度並沒有特別的限定，但較佳為 10 ~ 200 μm ，進一步較佳為 20 ~ 100 μm 。又，表皮層可為單層構造，也可為由經不同步驟所積層形成的複數聚胺基甲酸酯層所成之多層構造。

【0025】接著，針對形成聚胺基甲酸酯接著層(以下亦僅稱接著層)之步驟進行說明。於形成接著層之步驟中，如圖 2(b)所示，對在離型紙 R 上所形成的表皮層 2 之表面，塗布添加有硫酸鹽化合物的聚胺基甲酸酯水性液 3a。聚胺基甲酸酯水性液 3a 之塗布方法並沒有特別的限定。具體而言，可適宜使用例如刀塗機、棒塗機、輥塗機等。然後，藉由使用紅外線乾燥機等，將所塗布的聚胺基甲酸酯水性液 3a 之塗膜乾燥，而形成接著層 3。

【0026】接著層之厚度亦沒有特別的限定，但較佳為 10~200 μm ，進一步較佳為 20~100 μm 。

【0027】然後，如圖 2(c)及圖 2(d)所示，於經預先準備的纖維基材 1 之表面，貼合在離型紙 R 上所形成的接著層 3 而進行加壓之後，使接著層 3 硬化，藉此而將表皮層 2 接著至纖維基材 1。

【0028】作為纖維基材，可無特別限定地使用：將以往用於仿皮革片材之製造的以不織布、梭織物、針織物或組合有彼等的片材作為主體，且視需要而進一步含浸賦予有高分子彈性體之纖維基材。於此等之中，從容易得到緻密且機械強度高的仿皮革片材之點來看，包含不織布尤其是含浸賦予有高分子彈性體之包含纖維度 0.5dtex 以下的極細纖維之不織布的纖維基材為較佳。

【0029】形成纖維的樹脂之種類亦沒有特別的限定。作為形成纖維的樹脂之具體例，可舉出例如聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚酯彈性體等之聚酯樹脂；聚醯胺 6、聚醯胺 66、聚醯胺 610、芳香族聚醯胺、聚醯胺彈性體等之聚醯胺樹脂；丙烯酸樹脂；烯烴樹脂；聚乙烯醇樹脂等之合成纖維，或各種天然纖維或半合成纖維等。此等可單獨使用，也可組合 2 種以上使用。

【0030】又，纖維基材可包含被含浸賦予的高分子彈性體。含浸賦予至纖維基材的高分子彈性體之種類係沒有特別的限定，但具體而言，可舉出例如胺基甲酸酯、丙烯酸-丁二烯共聚物或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯

的共聚物等之丙烯酸系彈性體、聚醯胺系彈性體、矽氧橡膠等之各種高分子彈性體。

【0031】纖維基材含有高分子彈性體時，其含有比例並沒有特別的限定，但較佳為 1~50 質量%，進一步較佳為 5~30 質量%。

【0032】又，纖維基材之厚度並沒有特別的限定，但較佳為 0.3~2mm，進一步較佳為 0.5~1mm 左右。

【0033】然後，如圖 2(e)所示，藉由將離型紙 R 自聚胺基甲酸酯表皮層 2 之表面剝離，而可得到本實施形態之粒面仿皮革片材 10。

【0034】用於形成本實施形態中的粒面仿皮革片材之接著層的水系聚胺基甲酸酯，係由以水為分散介質的聚胺基甲酸酯乳液或聚胺基甲酸酯懸浮液等之聚胺基甲酸酯水性液所乾燥凝固成的聚胺基甲酸酯。尚且，分散介質亦有時包含少量的水性溶劑。使用水系聚胺基甲酸酯的粒面仿皮革片材之製造，由於可減少有機溶劑之使用，故對於地球環境或勞動衛生環境的負荷低。

【0035】聚胺基甲酸酯接著層包含以水系聚胺基甲酸酯作為主體之聚胺基甲酸酯。尚且，所謂作為主體，就是所含有的聚胺基甲酸酯之 80 質量%以上、進而 90 質量%以上、較佳 100%為水系聚胺基甲酸酯。

【0036】作為聚胺基甲酸酯水性液，可舉出將含有羧基或磺基等之陰離子性親水基、銨基等之陽離子性親水基、或非離子性親水基之含親水基的單體單元，作為聚胺基甲酸酯之構成單元而導入分子構造內，藉由自乳

化而乳液化之自乳化型聚胺基甲酸酯乳液；使用非離子性、陽離子性、或陰離子性的界面活性劑作為乳化劑，使其強制乳化而乳液化之強制乳化型聚胺基甲酸酯乳液；併用被導入至聚胺基甲酸酯的離子性基與乳化劑之聚胺基甲酸酯乳液。

【0037】於此等之中，從不易發生因乳化劑之滲出所造成的不良影響之點來看，自乳化型聚胺基甲酸酯乳液為特佳。又，於自乳化型聚胺基甲酸酯乳液之中，從所得之水系聚胺基甲酸酯更容易帶酸性之點來看，包含作為親水基之羧基或磺基等之陰離子性酸性官能基作為含親水基的單體單元的陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯之乳液為特佳。

【0038】水系聚胺基甲酸酯係例如可藉由對平均分子量 200~6000 的高分子多元醇、有機聚異氰酸酯及鏈伸長劑，因應需要，而作為高分子多元醇或鏈伸長劑之一部分，或作為末端封閉基，使含親水基的單體以指定的莫耳比摻合，使其反應而得。又，水系聚胺基甲酸酯可因應需要而具有交聯構造。

【0039】作為高分子多元醇之具體例，例如可舉出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇、聚(甲基四亞甲基二醇)等之聚醚系多元醇及其共聚物；聚伸丁基己二酸酯二醇、聚伸丁基癸二酸酯二醇、聚六亞甲基己二酸酯二醇、聚(3-甲基-1,5-伸戊基己二酸酯)二醇、聚(3-甲基-1,5-伸戊基癸二酸酯)二醇、聚己內酯二醇等之聚酯系多元醇及其共聚物；聚六亞甲基碳酸酯二醇、聚

2023年10月27日修正頁

(3-甲基-1,5-伸戊基碳酸酯)二醇、聚五亞甲基碳酸酯二醇、聚四亞甲基碳酸酯二醇等之聚碳酸酯系多元醇及其共聚物；聚酯碳酸酯多元醇等。又，可因應需要而併用3官能醇或4官能醇等之多官能醇、或乙二醇等之短鏈醇。此等可單獨使用，也可組合2種以上使用。

【0040】又，作為有機聚異氰酸酯之具體例，可舉出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之脂肪族或脂環族二異氰酸酯等之無黃變型二異氰酸酯；2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯等。又，亦可因應需要而併用3官能異氰酸酯等之多官能異氰酸酯。此等可單獨使用，也可組合2種以上使用。於此等之中，從耐黃變性與機械特性之平衡優異來看，六亞甲基二異氰酸酯為較佳。

【0041】又，作為鏈伸長劑，可舉出例如聯胺、乙二胺、丙二胺、六亞甲基二胺、九亞甲基二胺、苯二甲基二胺、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之二胺類；二伸乙三胺等之三胺類；三伸乙四胺等之四胺類；乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-雙(β -羥基乙氧基)苯、1,4-環己二醇等之二醇類；三羥甲基丙烷等之三醇類；新戊四醇等之四醇類；胺基乙醇、胺基丙基醇等之胺基醇類等。此等可單獨使用，也可組合2種以上使用。於此等之中，從機械特性優異之點來看，較佳為從聯胺、哌

吡、乙二胺、六亞甲基二胺、異佛爾酮二胺及其衍生物、二伸乙三胺等三胺之中組合 2 種以上而使用。又，亦可於鏈伸長反應時，與鏈伸長劑一起而併用乙胺、丙胺、丁胺等之單胺類；4-胺基丁酸、6-胺基己酸等之含羧基的單胺化合物；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之單醇類。

【0042】又，作為為了將用以進行自乳化的離子性基對聚胺基甲酸酯導入用的含親水基的單體化合物，可舉出 2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、2,2-雙(羥基甲基)戊酸等之含羧基的二醇，或二羥基烷基磺酸等之含磺酸基的二醇。

【0043】尚且，陰離子性的自乳化型聚胺基甲酸酯，係含有用以中和為親水基的羧基或磺基等而使親水性提高之鹼作為中和劑。作為此種中和劑之具體例，可舉出例如氫氧化鈉、氫氧化鉀等之不揮發性鹼；三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺等之胺類或氨等之揮發性鹼。於此等之中，從在用以使水系聚胺基甲酸酯凝固的加熱步驟中，中和劑揮發而水系聚胺基甲酸酯變得容易帶酸性之點來看，三甲胺、三乙胺等之沸點 120°C 以下的揮發性胺類或氨為特佳。

【0044】自乳化型聚胺基甲酸酯之酸價為表示親水基的含量之指標。作為自乳化型聚胺基甲酸酯之酸價，從水分散性與耐水性之平衡優異之點來看，較佳為 5~40mgKOH/g，進一步較佳為 10~30mgKOH/g。

【0045】水系聚胺基甲酸酯具有海島構造，該海島

構造具有：為主要由多元醇所形成之內聚力弱的軟鏈段之海區域、與為主要由胺基甲酸酯鍵或脲鍵所形成之內聚力強的硬鏈段之島區域。於水系聚胺基甲酸酯中，由於要求用以維持與纖維基材的高接著性之高內聚力，而較佳為以高比例含有提高硬鏈段之比例的胺基甲酸酯鍵或脲鍵。然而，胺基甲酸酯鍵或脲鍵由於包含具有未共用電子對的氮原子，當胺基甲酸酯鍵或脲鍵之比例過高時，會提高聚胺基甲酸酯之鹼性度。於此時，有使酚性黃變容易發生之傾向。又，當硬鏈段之比例高而內聚力過高時，由於水系聚胺基甲酸酯變硬，而有對於纖維基材的接著性降低、或耐彎曲性降低之傾向。因此，就成為硬鏈段之比例的指標之水系聚胺基甲酸酯的氮原子之比例而言，從水系聚胺基甲酸酯的內聚力與抑制鹼性化之平衡優異之點來看，較佳為 2.0~6.0 質量%，進一步較佳為 2.5~5.0 質量%。

【0046】又，水系聚胺基甲酸酯亦可為了使耐水性、耐熱性、接著性、機械特性等提高，而具有交聯構造。作為水系聚胺基甲酸酯之交聯構造，可為內部交聯，也可為外部交聯，亦可為組合彼等而成的交聯構造。作為內部交聯之例，可舉出例如：藉由少量摻合聚異氰酸酯系化合物、多官能封端異氰酸酯系化合物等之多官能的自我交聯性化合物作為共聚成分而形成之內部交聯構造。又，作為外部交聯之例，可舉出例如：添加在分子內含有 2 個以上能與形成聚胺基甲酸酯的單體單元所具有的羧基等之官能基反應的官能基之交聯劑而

使其交聯之外部交聯構造。

【0047】作為交聯劑之具體例，可舉出例如：為與羥基或胺基形成交聯構造之交聯劑的2官能聚異氰酸酯化合物，或縮二脲型、加成體型、異三聚氰酸酯型等之多官能異氰酸酯化合物；為與羧基形成交聯構造之交聯劑的具有碳二亞胺基、噁唑啉基、環氧基、環碳酸酯基、氮丙啶基之化合物、或聯胺衍生物或醯肼衍生物等。於此等之中，特佳為反應性、適用期性優異之具有碳二亞胺基或噁唑啉基的化合物之交聯劑。

【0048】作為具有碳二亞胺基的交聯劑之具體例，可舉出例如日清紡化學(股)製「Carbodilite E-01」、「Carbodilite E-02」、「Carbodilite V-04」等之水分散碳二亞胺系化合物。又，作為具有噁唑啉基的交聯劑之具體例，可舉出例如日本觸媒(股)製「Epocros K-2010E」、「Epocros K-2020E」、「Epocros WS-500」等之水分散噁唑啉系化合物。交聯劑之摻合比例係按照目的或樹脂之組成來選擇，但例如相對於水系聚胺基甲酸酯，而交聯劑之有效成分較佳為3~15質量%，更佳為5~12質量%。又，摻合交聯劑時，亦可併用交聯促進劑。於水系聚胺基甲酸酯之交聯中，係較佳為例如從聚胺基甲酸酯水性液中使水系聚胺基甲酸酯乾燥凝固後，較佳為藉由進行熱處理的熟成處理而完成交聯反應。

【0049】又，就為了強制乳化而摻合的界面活性劑之具體例而言，可舉出例如月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸

鉸、聚氧乙烯十三基醚乙酸鈉、十二基苯磺酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉、二辛基磺基琥珀酸鈉等之陰離子性界面活性劑；聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物等之非離子性界面活性劑等。又，亦可使用具有反應性之所謂反應性界面活性劑。

【0050】分散於聚胺基甲酸酯水性液中的水系聚胺基甲酸酯之平均分散粒徑並沒有特別的限定，但從分散安定性之點來看，較佳為 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

【0051】而且，藉由在聚胺基甲酸酯水性液中添加硫酸鹽及/或烷基硫酸酯鹽，而使乾燥凝固後所形成的聚胺基甲酸酯接著層中，以硫原子換算含有合計 $0.01 \sim 0.45$ 質量%的由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種。此等係可單獨使用任一者，也可組合使用。

【0052】作為摻合至聚胺基甲酸酯水性液之硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽，可舉出硫酸或月桂基硫酸或月桂醇聚醚硫酸等烷基硫酸酯之鹽，較佳為氨鹽、揮發性胺鹽、鈉鹽等。更具體而言，硫酸鉸，或如三乙胺硫酸鹽之硫酸與揮發性胺之鹽、月桂基硫酸鉸或月桂醇聚醚硫酸鉸等之烷基硫酸鉸、如月桂基硫酸三乙胺或月桂醇聚醚硫酸三乙胺之烷基硫酸與揮發性胺之鹽、硫酸鈉、或如月桂基硫酸鈉或月桂醇聚醚硫酸鈉等之烷基硫酸酯之鈉鹽等。此等係可單獨使用，也可組合 2 種以上使用。此等硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽係使乾燥凝固後而形成的聚胺基

(2024年11月5日)

甲酸酯接著層帶強酸性。又，由於使聚胺基甲酸酯水性液成為弱酸性，故不易使水系聚胺基甲酸酯之分散安定性降低。

【0053】於上述硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽之中，從更容易帶酸性之點來看，硫酸或烷基硫酸酯與氨或揮發性胺之鹽由於在因水系聚胺基甲酸酯的加熱所致的乾燥凝固之際，氨或揮發性胺係揮發而被去除，故較佳。於硫酸鈉或不揮發性的胺鹽之情形，由於即使在因水系聚胺基甲酸酯的加熱所致的乾燥凝固之後，鹼成分亦殘留在水系聚胺基甲酸酯中，故有接著層的鹼性變高之傾向。

【0054】就所形成的聚胺基甲酸酯接著層中含有的硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽之合計比例而言，以硫原子換算為0.01~0.45質量%，較佳為0.03~0.35質量%。聚胺基甲酸酯接著層中含有的此等硫酸鹽化合物之含有比例以硫原子換算小於0.01質量%時，聚胺基甲酸酯接著層變得難以充分地酸性化。又，聚胺基甲酸酯接著層中含有的此等硫酸鹽化合物之含有比例以硫原子換算超過0.45質量%時，聚胺基甲酸酯接著層之耐水性降低。

【0055】又，所形成的聚胺基甲酸酯接著層係鈉含有比例較佳為0.1質量%以下，進一步較佳為0.07質量%以下。水系聚胺基甲酸酯有時包含源自原料的鈉。具體而言，例如有時包含陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯之製造中所使用的二羥基烷基磺酸鈉等之含親水基的單體化合物中含有的鈉；月桂基硫酸鈉、聚氧乙烯十三基醚乙酸鈉、十二基苯磺酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉、

二辛基磺基琥珀酸鈉等之界面活性劑中所含的鈉；聚丙烯酸鈉等之增黏劑中所含的鈉等之鈉。聚胺基甲酸酯接著層的鈉之含有比例超過 0.1 質量%時，因含有硫酸鹽化合物所致的酸性度提升效果係降低。另一方面，聚胺基甲酸酯接著層的鈉之含有比例少或實質上不含鈉時，聚胺基甲酸酯接著層變得容易酸性化，聚胺基甲酸酯接著層之酚性黃變得不易發生。因此，較佳為於聚胺基甲酸酯接著層中不含鈉(0 質量%)，作為不可避免地含有之鈉的含有比例，較佳為 0.1 質量%以下，進一步較佳為 0.07 質量%以下。

【0056】如此進行所形成的聚胺基甲酸酯接著層之酸性度，係如後述評價之因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下，較佳為相當 pH3.8~4.7，更佳為相當 pH3.9~4.6。於呈色超過相當 pH4.8 時，酚性黃變之抑制效果變得不充分。又，呈色之相當 pH 過低時，有聚胺基甲酸酯接著層因酸而變得容易劣化之傾向。

【0057】聚胺基甲酸酯水性液之固體成分濃度並沒有特別的限定，但從分散安定性與高濃度化之平衡優異之點來看，較佳為 20~65 質量%，進一步較佳為 30~60 質量%。

【0058】如此進行所形成的本實施形態之粒面仿皮革片材具備不易發生酚性黃變之聚胺基甲酸酯接著層。尚且，聚胺基甲酸酯接著層除了上述水系聚胺基甲酸酯、界面活性劑、交聯劑等之外，還可視需要而含有抗氧化劑、紫外線吸收劑、顏料、染料、抗靜電劑、難燃

劑、防黏著劑、填充劑等之各種添加劑等。

[實施例]

【0059】接著，藉由實施例更詳細地說明本發明。尚且，本發明之範圍完全不受以下之實施例所限定。首先，以下彙總說明本實施例所用之評價方法。

【0060】

〈BCG液之呈色的相當pH之測定〉

以蒸餾水5倍稀釋BCG 0.1w/v%的水/乙醇=50/50(質量比)溶液而調製BCG溶液。BCG溶液係在pH3.8~5.4之範圍中具有黃色~藍色之呈色範圍。然後，從各例所製造的粒面仿皮革片材切出1cm見方的試驗片。然後，以成為試驗片之重量：BCG溶液=1：100的浴比之方式，將試驗片浸漬於BCG溶液中。尚且，由於聚胺基甲酸酯接著層之水膨潤性不同而著色所需要的時間相異，浸漬時間係邊看著色狀態邊在5~60分鐘之範圍中設定。取出浸漬後的試驗片，輕微水洗，拭除多餘的水，在常溫乾燥24小時。然後，以顯微鏡觀察因浸漬而呈色的試驗片之剖面。然後，藉由對照聚胺基甲酸酯接著層之色與以pH計所測定的BCG溶液之呈色，而界定聚胺基甲酸酯接著層之相當pH。

【0061】

〈因酚性黃變所致的黃變度〉

根據ISO 105-x18:2007試驗方法，使用包含酚系抗氧化劑之黃變試驗紙(GROZ-BECKERT日本(股)製)，實施酚性黃變處理。然後，以分光光度計評價處理前後的

試驗片之根據 $L^*a^*b^*$ 表色系的 b^* 值之色差 Δb^* 值。 Δb^* 值愈大則表示黃變愈強。

【 0062 】

〈 硫 (S)、鈉 (Na) 之含有比例之測定 〉

從各例所製造的粒面仿皮革片材切出指定大小的試驗片。然後，使用掃描型電子顯微鏡(日本電子(股)製 JSM-IT500)，進行試驗片之剖面的聚胺基甲酸酯接著層之以能量分散型 X 射線分光器 (EDS) 的元素分析。然後，從 EDS 分析之任意取得的 5 點平均值，算出聚胺基甲酸酯接著層中含有的硫 (S) 及鈉 (Na) 之含有比例。

【 0063 】

〈 對於濕潤的剝離強力保持率(耐水性評價) 〉

從各例所製造的粒面仿皮革片材，切出縱 15cm×橫 3cm 的試驗片。然後，準備縱 15cm×橫 3cm 的橡膠板。然後，在試驗片之聚胺基甲酸酯表皮層表面與橡膠板之表面的兩者上均勻塗布接著劑，在 100°C 下熱乾燥處理 2 分鐘後，貼合試驗片之表面的接著劑與橡膠板之表面的接著劑。該時，在試驗片之單方的邊端之接著面夾入 3cm×3cm 的紙，設置拉伸試驗機之夾持部。然後，於室溫以 3kgf/cm² 之壓力加壓 10 秒後，於室溫放置 24 小時。然後，將試驗片之兩端各修剪 2.5mm，將橫寬調整至 2.5cm。同樣地，從各自的粒面仿皮革片材來作成各 6 個的試驗片。

【 0064 】

・剝離強力 (Dry(乾)) 測定

將所得之剝離試驗片的接著有試驗片之橡膠板的前端部夾在其中一個夾頭，將試驗片之聚胺基甲酸酯表皮層的前端部夾在另一個夾頭，以拉伸試驗機，以速度 100mm/分鐘之條件進行拉伸，將聚胺基甲酸酯表皮層從纖維基材剝離。此時，求出所得之 SS 曲線之去掉初期尖峰後的部分之拉伸應力的平均值。將 3 個試驗片之拉伸應力的平均值換算成每 1cm 後之值，當作剝離強力 (Dry)。

• 剝離強力 (Wet(濕)測定)

另一方面，於剝離強力之測定前，將試驗片浸漬於蒸餾水中 60 分鐘。然後，拭除從蒸餾水中取出的試驗片之多餘的水分，與剝離強力 (Dry) 同樣地測定剝離強力，得到剝離強力 (Wet) 之值。

【0065】然後，從如上述進行所得之剝離強力 (Dry) 及剝離強力 (Wet) 之值，藉由下式算出 Wet/Dry 剝離強力保持率。當作耐水性評價之指標。

剝離強力保持率 (%) = 剝離強力 (Wet) / 剝離強力 (Dry) × 100

【0066】又，以下彙總說明本實施例中所使用之水系聚胺基甲酸酯的乳液、交聯劑及助劑等。

【0067】

(表皮層用聚胺基甲酸酯乳液)

• Hydran ULK-190 (DIC(股)製的固體成分濃度 35 質量%之聚醚系聚胺基甲酸酯乳液)

【0068】

(接著層用聚胺基甲酸酯乳液)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A：自乳化型聚醚系聚胺基甲酸酯乳液(固體成分濃度 50 質量%，含有親水性羧基，酸價 23mgKOH/g，中和劑：三乙胺)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 B：自乳化型聚醚系聚胺基甲酸酯乳液(固體成分濃度 50 質量%，含有親水性磺基，酸價 4mgKOH/g，中和劑：鈉離子)

- 強制乳化型聚胺基甲酸酯 C：強制乳化型聚醚系聚胺基甲酸酯乳液(固體成分濃度 45 質量%，含有 0.75 質量%的月桂基硫酸鈉作為乳化劑)

- 強制乳化型聚胺基甲酸酯 D：強制乳化型聚醚系聚胺基甲酸酯乳液(固體成分濃度 45 質量%，含有 0.75 質量%的月桂基硫酸銨作為乳化劑)

【0069】

(交聯劑)

- 碳二亞胺系交聯劑：日清紡化學(股)製的 Carbodilite V-04

- 異氰酸酯系交聯劑：DIC(股)製的 Hydran Assist C5

【0070】

(助劑及顏料)

- 消泡劑：SN Defoamer 1310(SAN NOPOC(股)製)

- 調平劑：BKY-348(BYK 化學日本(股)製)

- 增黏劑：Adekanol UH-541VF(ADEKA(股)製)

- 白顏料(氧化鈦水分散體，固體成分濃度 65%)

【 0071 】

(硫酸鹽化合物)

- 硫酸銨 (10 質量 % 水溶液)
- 月桂基硫酸銨 (25 質量 % 水溶液)
- 月桂基硫酸鈉 (30 質量 % 水溶液)

(其它鹽)

- 月桂酸鈉 (20 質量 %)

【 0072 】

[實施例 1]

用以下之組成混合各成分，調製表皮層用塗液及接著層用塗液 1。

(表皮層用塗液)

• 表皮層形成用的聚胺基甲酸酯乳液 100 份 (質量份，以下同樣)

- 消泡劑 0.3 份
- 調平劑 0.3 份
- 白顏料 10 份
- 增黏劑 2.0 份

(接著層用塗液 1)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 硫酸銨 (10 質量 % 水溶液) 4.6 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0073 】 然後，於離型紙之離型面，以 WET 附著量 $120\text{g}/\text{m}^2$ 塗布表皮層用塗液，藉由 90°C 的乾燥機加熱 5

分鐘而使其乾燥，作成厚度 $40\mu\text{m}$ 之表皮層用薄膜。然後，於表皮層用薄膜之表面，以 WET 附著量 $130\text{g}/\text{m}^2$ 塗布接著層用塗液 1，以 90°C 的乾燥機加熱 5 分鐘而使其乾燥後，在纖維基材之表面上以平板熱加壓機加壓而使其貼合。尚且，纖維基材係包含 0.1dtex 的聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 纖維之不織布與經含浸賦予至不織布之聚胺基甲酸酯 (PU)，且 PET/PU 比率為 90/10，單位面積重量 $530\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度 1mm 之纖維基材。又，加壓係以溫度 100°C 、壓力 $5\text{kgf}/\text{cm}$ 、10 秒之條件進行。於加壓後，進一步藉由在 70°C 進行 72 小時熟成，而使水系聚胺基甲酸酯 A 之交聯進行。

【 0074 】 然後，藉由剝離離型紙，而得到厚度 1.1mm 、單位面積重量 $640\text{g}/\text{m}^2$ 的實施例 1 之粒面仿皮革片材。然後，依照上述評價方法進行評價。於下述表 1 中顯示結果。

【0075】[表 1]

| 實施例編號 | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 | 實施例 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|----------------------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 水系聚胺基甲酸酯之種類 | A | A | A | A | B | C | D | A | A | A | A | C |
| 乳化類型 | 自乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 強制乳化 | 強制乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 自乳化 | 強制乳化 |
| 自乳化基 | 羧基 | 羧基 | 羧基 | 羧基 | 磺基 | - | - | 羧基 | 羧基 | 羧基 | 羧基 | - |
| 中和劑 | 三乙胺 | 三乙胺 | 三乙胺 | 三乙胺 | 鈉 | - | - | 三乙胺 | 三乙胺 | 三乙胺 | 三乙胺 | - |
| 乳化劑 | - | - | - | - | - | 月桂基硫酸鈉 | 月桂基硫酸鈉 | - | - | - | - | 月桂基硫酸鈉 |
| 鹽化合物 | 硫酸銨 | 月桂基硫酸銨 | 硫酸銨 | 硫酸銨 | 硫酸銨 | 月桂基硫酸鈉 | 月桂基硫酸鈉 | 月桂酸鈉 | - | 硫酸銨 | 月桂基硫酸鈉 | 月桂基硫酸鈉 |
| 交聯劑 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 異氰酸酯 | 異氰酸酯 | 異氰酸酯 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 碳二亞胺 | 異氰酸酯 |
| 硫(S)含有比例(%) | 0.2 | 0.2 | 0.02 | 0.4 | 0.2 | 0.15 | 0.15 | 0 | 0 | 0.5 | 0.2 | 0.2 |
| 鈉(Na)含有比例(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 |
| 相當 pH(BCG 液呈色) | 4.3 | 4.4 | 4.6 | 4.0 | 4.6 | 4.8 | 4.2 | 5.1 | 4.9 | 3.9 | 5.2 | 5.0 |
| 酚性黃變(Δb) | 0.50 | 0.63 | 3.75 | 0.41 | 3.42 | 3.90 | 0.80 | 10.63 | 4.52 | 0.33 | 20.40 | 5.21 |
| 剝離強力(Dry) : (kgf/cm) | 4.6 | 4.3 | 4.5 | 4.5 | 4.2 | 4.4 | 4.2 | 4.2 | 4.5 | 4.1 | 4.3 | 4.2 |
| 剝離強力(Wet) : (kgf/cm) | 4.0 | 4.0 | 4.3 | 3.2 | 3.8 | 3.8 | 3.6 | 3.9 | 4.4 | 2.5 | 2.5 | 3.2 |
| Wet/Dry 剝離強力保持率(%) | 87.0 | 93.0 | 95.6 | 71.1 | 90.5 | 86.4 | 85.7 | 92.9 | 97.8 | 61.0 | 58.1 | 76.2 |

【 0076 】**[實施例 2]**

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 2 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 2)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 月桂基硫酸銨(25 質量%水溶液) 4.0 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0077 】**[實施例 3]**

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 3 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 3)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 硫酸銨(10 質量%水溶液) 0.5 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0078 】**[實施例 4]**

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 4 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液組成物 4)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 硫酸銨(10 質量%水溶液) 9.5 份
- 增黏劑 1.2 份

【 0079 】

[實施例 5]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 5 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 5)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 B 100 份
- 異氰酸酯系交聯劑 10 份
- 硫酸銨(10 質量%水溶液) 0.5 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0080 】

[實施例 6]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 6 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 6)

- 強制乳化型聚胺基甲酸酯 C 100 份
- 異氰酸酯系交聯劑 10 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0081 】

[實施例 7]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 7 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 7)

- 強制乳化型聚胺基甲酸酯 D 100 份
- 異氰酸酯系交聯劑 10 份
- 增黏劑 0.8 份

【0082】

[比較例 1]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 8 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 8)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 月桂酸鈉(20 質量%) 3 份
- 增黏劑 0.8 份

【0083】

[比較例 2]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 9 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 9)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份

- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0084 】

[比較例 3]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 10 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 10)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 硫酸銨(10 質量%) 12 份
- 增黏劑 1.5 份

【 0085 】

[比較例 4]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 11 取代接著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 11)

- 陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯 A 100 份
- 碳二亞胺系交聯劑 15 份
- 月桂基硫酸鈉(30 質量%) 3.5 份
- 增黏劑 0.8 份

【 0086 】

[比較例 5]

除了使用如以下所調製的接著層用塗液 12 取代接

著層用塗液 1 以外，係與實施例 1 同樣地作成粒面仿皮革片材，進行評價。於表 1 中顯示結果。

(接著層用塗液 12)

- 強制乳化型聚胺基甲酸酯 C 100 份
- 異氰酸酯系交聯劑 10 份
- 月桂基硫酸鈉(30 質量%) 1.0 份
- 增黏劑 0.8 份

【0087】如參照表 1，則本發明之實施例 1~7 所得之具備下述包含水系聚胺基甲酸酯作為主體之聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，係於酚性黃變之評價中， Δb^* 值皆為 4 以下，不易酚性黃變者。又，耐水性評價中的 Wet/Dry 剝離強力之保持率亦為 70% 以上，耐水性亦被維持，該聚胺基甲酸酯接著層係以硫原子換算含有 0.01~0.45 質量%之範圍的硫酸鹽化合物，鈉含有比例為 0.1 質量%以下，因 BCG 液所致的呈色相當 pH4.8 以下。

【0088】另一方面，含有不是硫酸鹽化合物的月桂酸鈉作為鹽，且鈉含有比例為 0.1 質量%之比較例 1 中得到之具備聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，係因 BCG 液所致的呈色相當 pH5.1，酚性黃變之評價中的 Δb^* 值超過 10，酚性黃變為顯著。又，不含鹽化合物之比較例 2 中得到之具備聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，係因 BCG 液所致的呈色相當 pH4.9，酚性黃變之評價中的 Δb^* 值超過 4，酚性黃變為顯著。又，硫酸鹽化合物之含有比例以硫原子換算為 0.5 質量%之比較

例 3 中得到之具備聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，雖然不易酚性黃變，但是 Wet/Dry 剝離強力之保持率小於 70%，耐水性低。又，包含月桂基硫酸鈉作為硫酸鹽化合物，且鈉含有比例為 0.15 質量%之比較例 4 中得到之具備聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，係因 BCG 液所致的呈色相當 pH5.2，酚性黃變為顯著。又，包含月桂基硫酸鈉作為乳化劑及硫酸鹽化合物，且鈉含有比例為 0.15 質量%之比較例 5 中得到之具備聚胺基甲酸酯接著層的粒面人工皮革，係因 BCG 液所致的呈色相當 pH5.0，酚性黃變為顯著。

【符號說明】

【0089】

- 1:纖維基材
- 2:聚胺基甲酸酯表皮層
- 3:聚胺基甲酸酯接著層
- 3a:聚胺基甲酸酯水性液
- 10:粒面仿皮革片材
- R:離型紙

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種粒面仿皮革片材，其係具備纖維基材、接著於該纖維基材之一面的聚胺基甲酸酯表皮層、及將該纖維基材與該聚胺基甲酸酯表皮層接著的聚胺基甲酸酯接著層之粒面仿皮革片材，

該聚胺基甲酸酯接著層包含水系聚胺基甲酸酯作為主體，以硫原子換算含有合計 0.01~0.45 質量%的由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種，且

因 BCG(溴甲酚綠)液所致的呈色相當 pH4.8 以下。

【請求項 2】如請求項 1 之粒面仿皮革片材，其中該聚胺基甲酸酯接著層係鈉含有比例為 0.1 質量%以下。

【請求項 3】如請求項 1 之粒面仿皮革片材，其中該硫酸鹽或烷基硫酸酯鹽為硫酸或烷基硫酸酯與氨或揮發性胺之鹽。

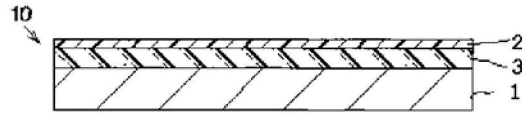
【請求項 4】如請求項 1 之粒面仿皮革片材，其中該由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種含有硫酸銨。

【請求項 5】如請求項 1 之粒面仿皮革片材，其中該由硫酸鹽及烷基硫酸酯鹽所選出的至少 1 種含有月桂基硫酸銨。

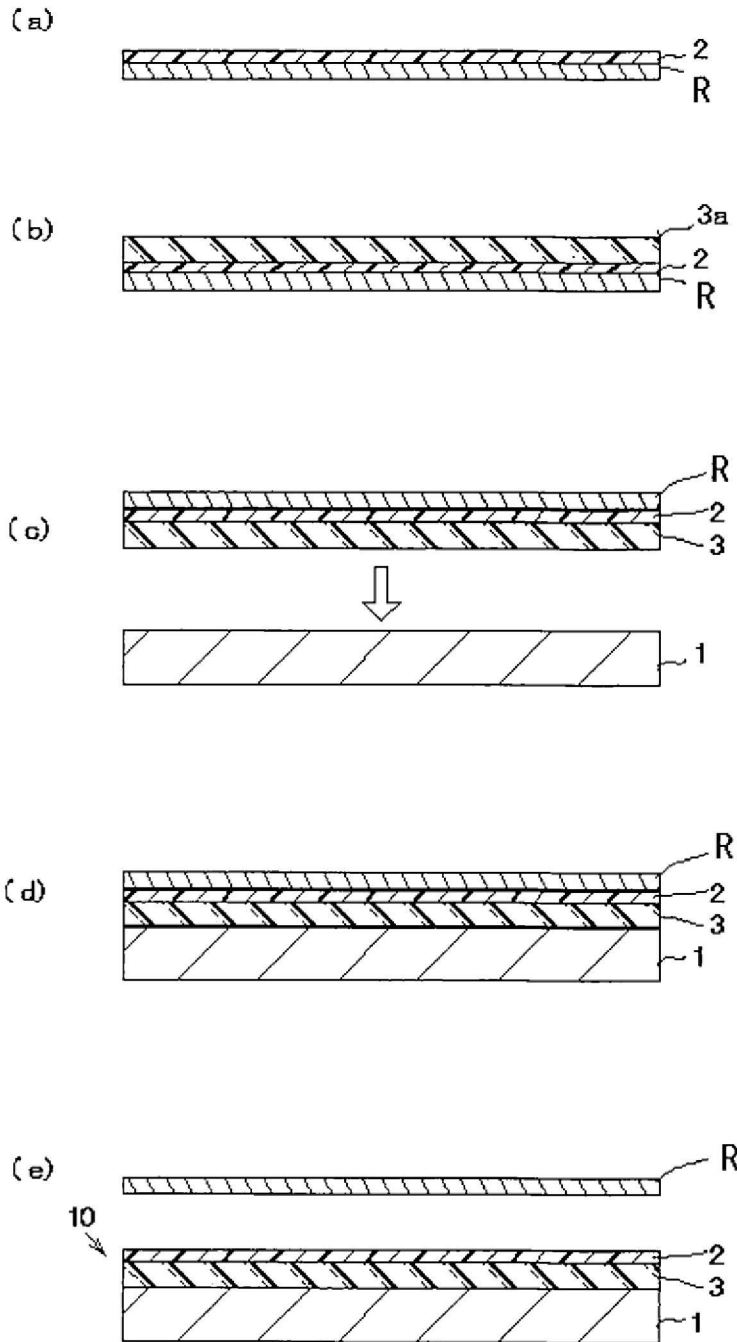
【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之粒面仿皮革片材，其中該水系聚胺基甲酸酯為陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯。

【請求項 7】如請求項 6 之粒面仿皮革片材，其中該陰離子性自乳化型聚胺基甲酸酯含有親水性羧基或親水性磺基。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】