



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95100508.1

[51]Int.Cl⁶

D06N 3/12

[43]公开日 1996 年 7 月 17 日

[22]申请日 95.1.9

[71]申请人 三芳化学工业股份有限公司

地址 台湾省高雄市三民区通化街120号

[72]发明人 王敬堂

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有真皮纹理、外观、触感的人造皮革的制造方法

[57]摘要

一种具有真皮纹理、外观、触感的人造皮革及其制法，系由对溶剂溶解度不同的二种或二种以上的高分子化合物经由混合或复合熔融纺丝、延伸、折皱、切断成细旦尼尔的短纤维、经梳棉、叠网成棉网、针轧、水流络合成三次元无纺布，其后浸于溶剂或含溶剂的高分子弹性体溶液中，使其中一成分被溶出，并将其浸渍于非溶剂之中，使之凝固，再经水洗，烘干而得人造皮革的基布，再经施涂以聚胺酯弹性体树脂液予以表面加工，染色、砂磨、揉纹等加工处理而成具有真皮纹理、外观手感佳的透湿性人造皮革。

权 利 要 求 书

1. 一种具有真皮纹理、外观、触感的人造皮革的制造方法，其特征在于由对溶剂溶解度不同的二种或二种以上的高分子化合物经由熔融纺丝、延伸、折皱、切断成细旦尼尔的短纤维，经梳棉叠网成棉网、针轧、水流络合成三次元络合无纺布，其后浸于溶剂或含溶剂的高分子弹性体溶液中，使其中至少一成分被溶出，并将其浸渍于非溶剂之中，使之凝固，再经水洗，烘干而获得人造皮革的基布，再经施涂以聚胺酯弹性体树脂液，予以表面加工、染色、砂磨、揉纹等加工处理而成。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于超细旦尼尔的短纤维为选自由聚胺酯、对苯二甲酸伸乙酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚丙烯腈而组成的组中的一种或一种以上而成的复合或混合熔融纤维。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于细旦尼尔的短纤维的旦尼尔数在 1—6 旦尼尔(d) 范围内。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中三次元络合无纺布经溶出，凝固而未溶解的其他成分可绽开成超细旦尼尔的纤维，其旦尼尔数在 0.8 至 0.001 旦尼尔(d) 的范围内。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中含溶剂的高分子弹性体溶液，可为由二甲基甲酰胺溶有皮革粉屑的聚胺酯高分子弹性体溶液。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中溶剂可为选自由二甲基甲酰胺、二噁烷(二氧陆环)、四氢呋喃、二甲基乙酰胺，N-甲基-2-吡咯酮而组成的组中的一种或一种以上。

7. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于其中超细旦尼尔的短纤维，其可溶高分子树脂部分可为异纤维成形能力的聚胺酯或具纤

维成形能力的水溶性聚乙烯醇或二种以上掺合而成。

8. 一种具有真皮纹理、外观、触感的人造皮革，其由如权利要求 1 所述的方法制成。

说 明 书

具有真皮纹理、外观、触感的人造皮革的制造方法

本发明涉及具有类似真皮纹理、外观、触感佳的人造皮革的制造方法及由该法制得的人造皮革，尤其涉及对溶剂溶解度不同的二种或二种以上的高分子化合物经由熔融纺丝、延伸、折皱、切断成细旦尼尔的短纤维，经梳棉、叠网成绵网、针轧，水流络合成三次元络合无纺布，然后浸于溶剂或含溶剂的高分子弹性体溶液中，使其中至少一成分被溶出，并将它浸渍于非溶剂之中，使凝固、再经水洗、烘干而得人造皮革的基布。

目前人造皮革有以各种不同材质的基布（如棉、人造丝、尼龙、聚酯或其混纺的平织、缎纹织…），此种不同材质的基布经含浸聚胺基甲酸酯树脂或贴合聚氯乙烯而成；然而此种人造皮革在纹理、外观、触感方面均远逊于真皮。为了降低基布的成本及改善外观手感、物理性能等等，以聚丙烯类、聚酯纤维经抄制而成无纺布。

于丙烯腈-丁二烯橡胶乳液，苯乙烯-丁二烯橡胶乳液，丙烯酸树脂、聚胺基甲酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、再经热压轮处理以控制无纺布的密度、伸度，然而由此再经制成人造皮革时，由于含浸液仅附着于纤维的表面上而未完全渗入纤维的内部，也不太理想，为了提高聚胺酯成形品的价值感改良触感，将这种人造皮革成形品表面加工成类似皮革底材。

此种类似皮革底材的加工，其主要目的对成形品可带来皮革特有的价值感，同时也可对成形品带来类似皮革的功能。然而长久以来类似皮革的成形品，是以外观作成如同所谓聚氯乙烯人造皮等，然而却少见有多数皮革特有的稳重厚实的触感。

因此将经二甲基甲酰胺(DMF)稀释的聚酯系聚胺酯树脂溶液涂布于成形品表面后,将它置于水中脱溶剂并凝固脱水后用热风烘干,于成形品的表面上形成微多孔层。

此外,粉碎天然皮革作成微粉状皮革粒状态,将此掺入由二甲基甲酰胺与甲乙基酮的稀释溶剂稀释而成的聚酯系聚胺酯树脂溶液中,并将分散的混合液涂布于成形品表面上,于成形品的表面上形成含有微细的皮革粉的类似皮革层。

由前述的现有技术中,将以二甲基甲酰胺稀释聚酯系聚胺酯树脂而得的树脂溶液涂布于成形品的表面后,将它置于水中脱溶剂并予凝固以使成形品表面呈皮革状的方法的表面处理,在成形品的表面具有可形成多孔状的柔软层的特点,但是成形品若属大件物品时则需大型的脱溶剂装置,使成形品表面形成多孔状层且不具斑点是有困难的。

此外,具有以上述方法形成的多孔状层的孔洞,其孔洞并不均匀,而且欲设定孔洞的分布密度成均匀性也有困难,而且,微细孔径的洞孔也呈任意杂乱的形状,结果成形品表面由于皮革底材引起较接近的微妙触感与均匀的吸湿等功能尚留有不少问题。

尤其,此种多孔状成形层,是以保护此形成多孔层为目的,通常于此形成多孔层之上进一步形成被称作银面层的聚胺酯树脂层,由形成上述银面层,在所述多孔状层的柔软触感与伴随吸湿而特有的干燥感不能兼得。

直至最近被开发的具有前述皮革粉的表面皮膜层由于此皮革粉本身保持原状的留存着天然皮革的特性,所以在成形品的表面上具有较接近皮革特性的特长。

然而,被包含于前述成形品的表面上所形成的皮膜层中的皮革粉,由于形成皮膜层的粘合剂的树脂是以各经被区分的状态形成表面层,所以难以形成具有柔软的感触的皮膜层。

并且，由于上述方法所形成的表面皮膜层中的皮革粉大多为以形成皮膜层的粘合剂的树脂所被覆，尤其于皮膜表面上仅以粘合剂树脂而成的较薄皮层，若未以砂磨去除此皮层，则成形品表面不能获得所期待的吸湿功能等，所以是不适宜的。

与本发明有关的具有类似真皮纹理、外观、触感的人造皮革的制法及其成形品，是在成形品的表面提供含有类似真皮纹理，而且由设有均匀分布密度的皮膜层，对该皮膜层赋与带来适度的干燥感的吸湿功能与适度的稳重厚实触感，同时提供由于无数的微细孔洞引起的柔软触感，及有柔软的消光状外观的皮膜样成形品，上述皮膜样成形品的简易的成形方法。

由于上述以基布或无纺布制成的人造皮革，或对聚胺酯皮膜层加工处理者在纹理、外观、触感、物理性能各方面均远逊于真皮，本发明人考虑到从基布的无纺布材质着手。为使无纺布的材质具有类似真皮的细毛触感，若能采用超细纤维即可解决此问题。

目前，超细纤维的制造方法，是利用化学开纤法，也即以对溶剂溶解度不同的二种或二种以上高分子化合物经复合纺丝(Conjugated Spinning)，牵伸假捻或直接纺丝牵伸，拉捻加工成原丝或加工丝，经织布再以化学溶剂溶解出纤维截面的岛与海状中的海状部分使开纤分割，即得 $0.01\text{—}0.5d$ (旦尼尔)超细纤维。

虽然上述化学纤维法可得超细纤维，然而其是利用长纤(filament)的制造，且使用化学开纤法的溶剂或强酸、强碱液，由于溶剂的引火点低或强碱、强酸液具有高腐蚀性，在作业安全与设备的投资及维护上并不适用。且此化学开纤法是以化学溶液溶出复合纤维中的至少一种高分子树脂，此在其后的制造过程中未能再予利用，且常衍生出废弃物处理的问题。

由于超细纤维用于人造皮革的基布上，尚有上述问题，经本发明人积心苦诣试验研究，终于完成本发明。

本发明的目的在于提供一种制造具有类似真皮纹理、外观、触感佳的人造皮革的方法。

在本发明的方法中，为了制得具有类似真皮纹理、外观、触感佳的人造皮革，对所用的基布纤维采用超细纤维，对以溶剂溶解度不同的二种或二种以上的高分子树脂，经由复合熔融纺丝、延伸、折皱、切断成细旦尼尔的短纤维，经梳棉、叠网成棉网、针轧水流络合成三次元络合无纺布作为人造皮革的基材，此基材的化学开纤方式与一般超细纤维的长纤复合纤维不同。本发明的超细纤维是作成三次元络合无纺布后，以化学溶剂溶除构成超细纤维的海状部分高分子树脂，并将其导入，浸渍于非溶剂中使之凝固，而将此原为化学溶剂溶除的高分子树脂经凝固残存于三次元络合无纺布的基布组织及微纤与微纤的间隙内，这样不仅可解决一般超细纤维的化学溶除的溶剂污染，废弃物处理问题，且经凝固的溶除高分子树脂保留于三次元络合无纺布组织及微纤间，也可增加人造皮革的肉实感及弹性，可谓一举多得。

适用于本发明的超细纤维，其是利用对溶剂溶解性相异的二种或二种以上高分子树脂，以熔融复合纺丝或熔融混合纺丝方式并经拉伸，折皱成2—10旦尼尔，切断成2—5英寸的短纤维，制成超细纤维的不同溶解性高分子树脂，视必要时，其岛状或海状部分的高分子树脂，可列举出耐纶-6，耐纶-66，耐纶-610，聚酯、聚胺酯弹性体或水溶性的聚乙烯醇等。适用于本发明的超细纤维其纤度以2—10d(旦尼尔)为宜，尤以1—6d为更佳。在2d以下者由于经化学开纤后其孔隙过小易为聚胺酯树脂堵塞并不适合。在10d以上者，因纤度过大，未能表现出良好触感也不适用。适用于本发明的超细纤维，其长度以50—125mm为宜，尤以30—100mm为更佳。

适用于本发明的超细纤维三次元络合化无纺布，其假比重宜为控制在0.1—0.5之间。假比重在0.1以下过低时，络合无纺布过

高，无法获得如同皮革般的触感的人造皮革，此时有纤维感过重的缺点。若假比重在 0.5 以上过重时，则有触感过硬的感觉也不适用。

适用于本发明的超细纤维，经熔融复合纺丝并予拉伸、折皱、切断成短纤维后，经梳棉成棉网，并以叠网成棉网，再利用针轧，水流络合(Water jet)、气流络合成三次元络合无纺布，此无纺布的假比重控制在 0.1—0.5 之间，以可溶解超细纤维的海部高分子树脂的溶剂浸渍此无纺布，或将此无纺布浸渍于含有可溶解超细纤维海部高分子树脂的溶剂的高分子弹性体溶液中，此溶剂可对海部高分子树脂予以溶解，而不溶解超细纤维的岛部高分子树脂。此时构成无纺布的超细纤维的海部高分子树脂被溶出，而超细纤维的岛部部分高分子树脂由于喷丝口的几何设计及熔融纺丝方法的不同会绽裂成数十根微纤，此时若将此浸渍于非溶剂中，则溶有海部高分子树脂的溶液会凝固，而残留于该三次元络合无纺布的组织内及微纤与微纤的间隙中，再经水洗，烘干后即可得触感佳，手感厚实具有真皮感觉的人造皮革基布。

对此种超细纤维制成三次元络合无纺布，再以溶剂溶除部分高分子树脂，再浸渍于非溶剂或含可溶除部分高分子树脂的弹性体使之凝固，水洗、烘干成具有真皮感觉的人造皮革基布，在凝固步骤中，视需要，如颜色，软硬度等的性能要求，可于上述含有溶剂的高分子弹性体溶液中，加入颜料，表面活性剂、填充剂(如木粉、皮革粉屑、碳酸钙等)等。

由上述人造皮革基布，可利用各种常用加工方法，制成具有真珠光泽面皮、二榔皮、苯染皮、油皮等具有真皮纹理、触感厚实的人造皮革。

适用于本发明的水混合性聚胺酯树脂的可溶性有机溶剂，可列举出二甲基甲酰胺、二噁烷(二氧陆环)、四氢呋喃、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯酮等，其中二噁烷、四氢呋喃由于沸点较低较难使

用，二甲基乙酰胺较二甲基甲酰胺价昂，此外 N-甲基-2-吡咯酮沸点较高较难作业等，故以二甲基甲酰胺使用于实施例。

为使明了本发明的以超细纤维三次元络合无纺布，制成具有真皮感觉的人造皮革基布，由其截面经以放大倍率的显微镜，拍摄而得的照片，可显而得知，本发明的超细纤维确经溶解出可被溶解的高分子树脂并被再凝固于三次元络合无纺布的组织内及微纤与微纤的间隙中(见图 1 的照片中的黑色阴影部分)，而另外光亮的细丝状者即为经化学开纤的超细纤维，由此可见经本发明方法制得的人造皮革基布具有类似真皮纹理(如鹿皮)触感也与真皮类似。

图 1 为本发明方法制得的超细纤维三次元络合无纺布人造皮革基材的显微放大照相图(依序为 60,500,2000 等倍率)。

以下用实施例详细说明本发明的技术内容，但此并非用以限定本发明的范畴。

实施例 1

超细纤维的三次元络合无纺布基布(1)取用酯型二醇(大日本印刷公司)1000g,4,4-二苯基二异氰酸酯 185 g 及 1,4-丁烷二醇 23g 经反应而成的聚胺酯弹性体 50 部，及耐纶 6(厂牌 BASF BS 703)50 部，利用混合型熔融纺丝设备，进行耐纶 6 为岛、聚胺酯弹性体为海的混合熔融纺丝，将所得的纤维经湿热延伸、卷缩切断成 3 旦尼尔 76mm 长的短纤维，再将此特殊短的纤维，经梳棉叠网成棉网，以每平方公分 900 针予以针轧成基重 $250\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度 1mm，假比重 0.25 的无纺布。

另制备固体成分 5—12% 的聚胺酯含浸液(此溶液所用的溶剂可为二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺等，其他溶液成分视必要时可加入着色剂，表面活性剂、填料等)，将上述无纺布含浸于此含浸液中 10 分钟后，再于 40°C 、30% 二甲基酰胺水溶液使被溶出的无纺布超细纤维的海部聚胺酯凝固，经水洗，烘干，可得厚度 0.95—1.0mm

的人造皮革基布。

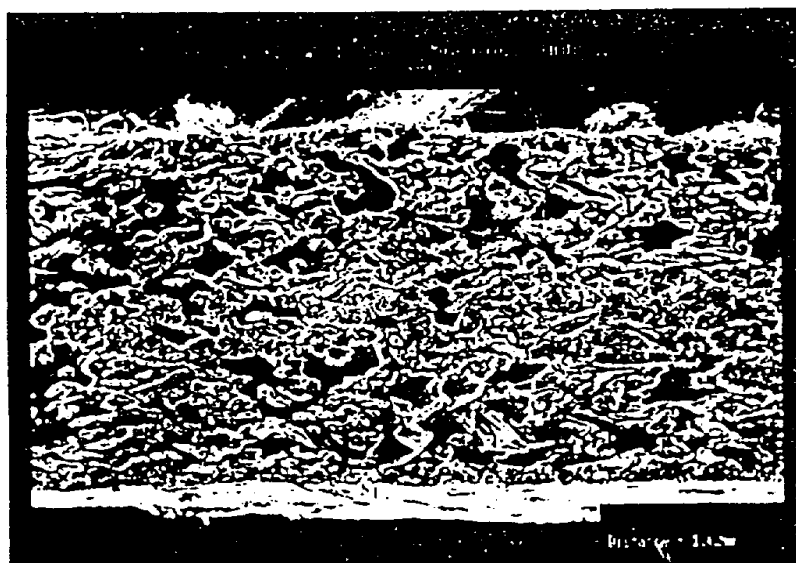
实施例 2

超细纤维的三次元络合无纺布基布(2),取用平均分子量 1000—2000 的聚己内酰胺二醇(日本 Polyurethane 公司 PCL 2000g),亚甲基二异氰酸酯(日本 Polyurethane 633g)及 1.4 丁烷二醇 135g 反应而得的聚胺酯 50 部,与耐纶 6(厂牌 BASF BS703)50 部,利用复合型熔融纺丝,纺丝温度为 250—270 °C,进行聚胺酯弹性体为海,耐纶 6 为岛的海岛型超细纤维的熔融纺丝,经湿热及延伸、卷缩、切断而得 3d×51mm 长的短纤维,再经梳棉、叠网、针轧而得基重 480g/m²的三次元络合无纺布。将此无纺布含浸于 30°C 15% DMS(二甲基亚砷)的水溶液中,可得厚度 1.5mm,内含约 0.08d 的耐纶纤维的人造皮革基布。

实施例 3

对由实施例 1 或实施例 2 制得的人造皮革基材,再经施涂以聚胺酯弹性体树脂液,此液可为以二甲基甲酰胺溶有皮革粉屑的聚胺酯树脂液,经表面加工,染色、砂磨、揉纹等加工处理成具有真皮纹理、外观手感的透湿性人造皮革。

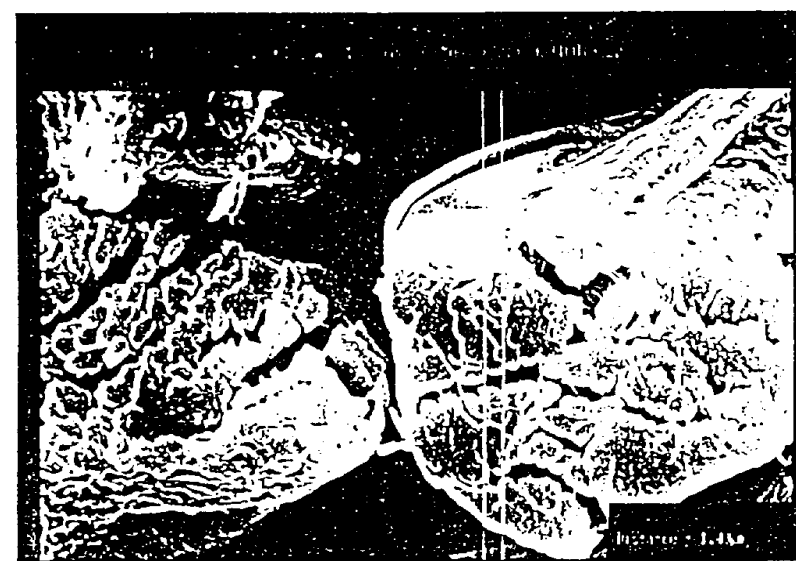
说明书附图



X60



X500



17036

X >1000

图 1