

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97121451.4

[45]授权公告日 2001年1月24日

[11]授权公告号 CN 1061115C

[22]申请日 1997.9.27 [24]颁证日 2000.10.7

[21]申请号 97121451.4

[30]优先权

[32]1996.9.27 [33]JP [31]255904/1996

[73]专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 中岛均 米田久夫

[56]参考文献

EP512946 1992.11.11 _

JP2 -182981 1990.7.17 _

WO9407934 1994.4.14 _

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种仿羊皮人造皮革及其制造方法

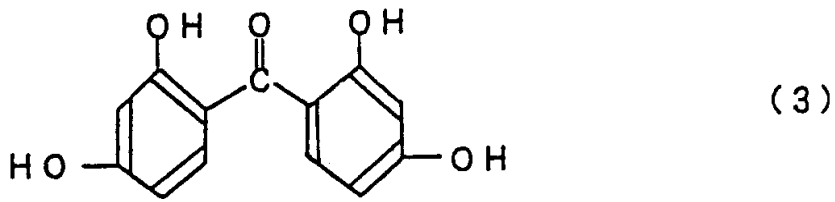
[57]摘要

将由平均单纤维度0.5旦尼尔以下的极细聚酰胺纤维形成的络合无纺布和聚氨基脂为主体的聚合物所形成的仿羊皮人造皮革,至少在仿羊皮人造皮革的表面上,存在选自硫化染料、建筑染料和硫化建染染料中的至少一种染料,和2,2',4,4'-四羟基苯酰苯。据此得到耐光性,洗涤牢固度和干洗牢固度非常好的仿羊皮人造皮革。

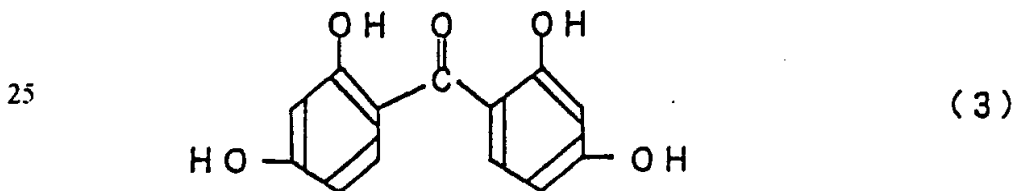
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种仿羊皮人造革，其特征是在将由平均纤维度 0.5 旦尼尔以下的极细聚酰胺纤维形的络合无纺布和聚氨脂作为主体的聚合体所形成的仿羊皮人造皮革中，至少在仿羊皮人造皮革的表面上，存在选自硫化染料、建染染料和硫化建染染料中的至少一种染料，和下式(3)表示的苯醌苯系化合物，



2. 根据权利要求 1 记载的仿羊皮人造皮革，其特征是在表面上存在平均单纤维度 0.5 旦尼尔以下的极细聚酰胺纤维形成的绒毛纤维。
- 15 3. 根据权利要求 1 记载的仿羊皮人造皮革，其特征是极细聚酰胺纤维的平均单纤维度为 0.1 旦尼尔以下。
4. 根据权利要求 1 记载的仿羊皮人造皮革，其特征是苯醌苯系化合物集中存在存在仿羊皮人造皮革的表面部。
5. 一种仿羊皮人造皮革的制造方法，其特征是将由平均单纤维度 0.5 旦尼
20 尔以下的极细聚酰胺形成的络合无纺布和聚氨脂作主体的聚合体，所形成的仿羊皮人造皮革，用选自硫化染料、建染染料和硫化建染染料中的至少一种染料进行染色，之后，再付与下式(3)表示的苯醌苯系化合物。

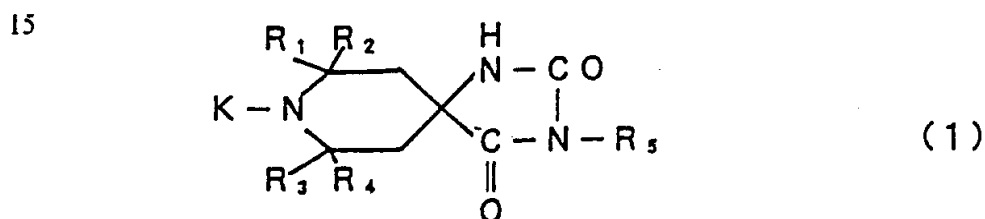


说 明 书

一种仿羊皮人造皮革及其制造方法

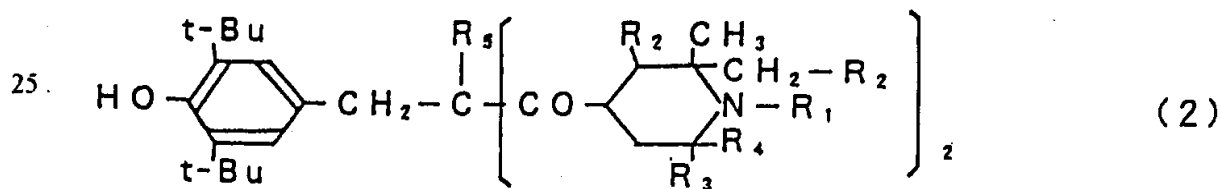
5 本发明是关于耐光性优良，且，对于洗涤和干洗染色牢固度优良的仿羊皮人造皮革。详细讲，是关于适用于衣料、靴子、手套等用途的仿羊皮人造皮革。

过去，络合无纺布在聚氨脂溶液中浸泡后，使聚氨脂凝固，使所得到的布片表面形成毛绒状，作为仿羊皮人造皮革，在该布片表面上进一步叠层上聚氨脂层的布片，以作为银色表面的人造皮革使用。然而，这些人造皮革存在的问题是颜色
10 的耐光性和耐洗涤牢固度等都不理想，为改善这些问题提出了大量的解决方案。尤其是改善构成人造皮革的聚氨脂，作为解决上述问题的方法，例如，特公昭 57-5903 号公报中提出使用添加了下述化学式(1)所示化合物的聚氨脂组合物的方法。



20 (其中，K 表示氢或苄基、R₁ ~ R₅ 表示氢或烷基)

另外，在特公昭 59-43590 号公报中提出将由下述化学式(2)表示的化合物添加到聚氨脂中的聚氨脂聚合物用于人造皮革。



30 (其中，R₁ 表示氢原子或低级脂肪族基、R₂ 表示氢原子或低级烷基、R₃ ~ R₄ 表示相同或不同的低级烷基、R₅ 表示低级脂肪族基。)

另外，还知道一种改进方法，即，在制造聚氨酯时，在一部分制造聚氨酯的原料中添加稳定剂，使该稳定剂结合在聚氨酯分子链中或聚氨酯分子链的末端，以改进聚氨酯的性能。作为这种方法的实例，在稳定剂中结合进ヒンダード胺化合物，将这种组合物用作一部分聚氨酯原料的方法，在特公昭 57-58469 号公报、
5 特公昭 59-51632 号公报、特公昭 59-51633 号公报、特公昭 62、49883 号公报，等中公开。

对于聚氨酯，通过配合其它化合物，例如无机酸、有机羧酸或它们的衍生物，或多碱酸等，提高其效果的方法，在特公昭 61-6097、特开昭 59-96118 号等公报中有所公开。

10 进而，在特公平 6-37753 号公报中提出一种方法，在用含金属络盐染料染色的仿羊皮人造皮革表面上，付与作为耐光稳定剂的ヒンダード酚系化合物和ヒンダード胺系化合物。

这样，作为过去的改进人造皮革颜色耐光性，及颜色耐洗涤牢固性的方法，采用了在浸渍或被覆无纺布的聚氨酯中配合稳定剂的方法和在聚氨酯中化学结合
15 稳定剂的方法，等。

然而，经常产生不能令人满意的状况，即大多数稳定剂与聚氨酯的亲水性很坏，在聚氨酯中配合的稳定剂，经过一段时间后，转移到人造皮革的表面而脱落掉。在制造人造皮革的过程中，例如，湿式凝固聚氨酯溶液的过程和利用清洗从人造皮革去除聚氨酯溶剂的过程，进而，在染色处理和加工处理等过程中，由于
20 化学或物理作用，而使稳定剂变质或发生脱落，伴随着稳定剂的效果降低或稳定剂的变质而引起变色等。

对于构成人造皮革的纤维，聚酰胺纤维，特别是极细的聚酰胺纤维，由于纤维的黄化、脆化等性质，在提高颜色耐光性和耐洗涤牢固性方面，受到了限制。就染色中使用的染料而言，考虑到染色性和颜色的耐光性，过去一般使用比较好的含金属络盐染料，但是，这些染料和极细的聚酰胺纤维组合时，却缺乏洗涤的
25 牢固度和色泽鲜艳感，得不到理想的色变种类和优良的洗涤牢固度。

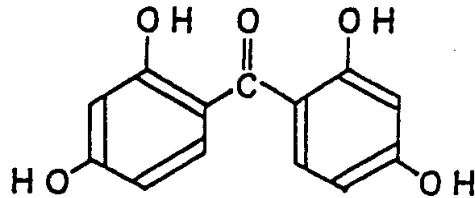
本发明提供的是在由极细聚酰胺纤维的络合无纺布和聚氨酯形成的仿羊皮人造皮革，对于在衣料、靴子或手套等应用领域中的使用，具有理想的耐光变色性和颜色耐洗涤牢固性，而且同时具有优良的色泽，耐干洗的牢固度。

30 本发明所提供的耐光变色性，色泽洗涤牢固度和耐干洗牢固度极好的仿羊皮

人造皮革，其特征是将由平均单纤维度为 0.5 旦尼尔以下极细聚酰胺纤维形成的络合无纺布和聚氨脂作为主体的聚合物所形成的仿羊皮人造皮革，在仿羊皮人造皮革的至少一个表面上，存在选自硫化染料、建染染料及硫化建染染料中的至少一种染料，和以下式(3)表示的苯酰苯系化合物。

5 虽然从过去就知道，使用各种化合物以提高仿羊皮耐光变色性和色泽洗涤牢固度的方法，但在本发明中，只有将所用的特定染料和特定的苯酰苯系化合物进行组合时，尽管原因还不明确，但通过两种物质特殊的相互作用，取得了过去组合无法予测的极佳效果。

10



(3)

15 本发明中所用的上述化学式(3)表示的 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯是属于所谓的苯酰苯系紫外线吸收剂的化合物。作为用作高分子物质的添加剂的一般紫外线吸收剂，有相当多的种类，例如有苯并三唑系化合物、ヒンダード胺系化合物、水杨酸衍生物等、苯酰苯系化合物等。进而，关于苯酰苯系化合物，作为主要的有 2,4-二羟基苯酰基、2,2'-二羟基-4-甲氧基苯酰基、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基苯酰基、2-羟基-4-八氧基苯酰基、钠 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5-磺基苯酰基、5-氯-2-羟基-苯酰基、2,4-二苯酰-间苯二酚、2,2',4,4'-四羟基苯酰苯等，除此之外还有相当多的化合物。而关于染料，作为用于染色聚酰胺系纤维的染料，一般是酸性染料、分散染料、金属络盐染料等。除此之外，直接染料、萘酚染料、建染染料、硫化染料、硫化建染染料等，也稍有所用。本发明从这些众多种类的紫外线吸收剂中选出了苯酰苯系化合物，进而从属于苯酰苯系化合物的无数个化合物中选出叫做 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯的特定物质。进而关于所用的染料，从众多的染料中，选出叫做建染染料、硫化染料、硫化建染染料，在聚酰胺系纤维染色中，一般未必选择的染料。这样，通过这种特定的苯酰苯系化合物(即，2,2',4,4'-四羟基苯酰苯)和特定的染料(即，建染染料、硫化染料、硫化建染染料)进行组合，

25

30 本发明发现获得了在其它组合中不可能达到的，极其优良的耐光变色性和色泽洗

漆牢固度。

即，本发明是将平均单纤维度为 0.5 旦尼尔以下的极细聚酰胺纤维形成的络合无纺布，在该无纺布空间中含有多孔质结构或非多孔质结构的聚氨酯，作主体的聚合体，由此形成的基体至少一个面进行起毛处理，由基体构成纤维形成的纤维绒毛覆盖表面的仿羊皮人造皮革，用选自硫化染料、建染染料和硫化建染染料中的至少 1 种染料进行染色，着色或所期望色泽的仿羊皮人造皮革，接着将配合了以上述化学式(3)表示的苯酞苯系化合物的组合液涂布在着色仿羊皮人造皮革的表面上，在部分表面上附着该苯酞苯化合物。通过在着色仿羊皮人造皮革上浸渍苯酞苯组合物，或者将着色仿羊皮人造皮革在该组合液中浸泡的方法，不仅使仿羊皮人造皮革的表面而且使其内部附着苯酞苯化合物。这样，通过使用苯酞苯化合物复盖住附着于仿羊皮人造皮革表面上的染料，可显著地提高了耐光性。

据此，在仿羊皮人造皮革的至少一个绒毛表面上，存在选自硫化染料、建染染料和硫化建染染料中的至少一种染料，和上述化学式(3)表示的苯酞苯系化合物，从而制得仿羊皮人造皮革。

此处所说仿羊皮人造皮革的表面意指绒毛部分，用将硫化染料、建染染料和硫化建染染料作主体的染料对仿羊皮人造皮革进行染色，进而付与以上述化学式(3)表示的苯酞苯系化合物，结果，在绒毛部内存在苯酞苯系化合物和染料，当然，在仿羊皮人造皮革的内部也可以浸渍染料或苯酞苯系化合物。

本发明中，作为形成构成仿羊皮人造皮革的络合体的聚酰胺极细纤维，有耐纶-6、耐纶-66、耐纶-610、具有芳香环的耐纶，和以这些为主的共聚体等形成的极细纤维。

作为制造这些极细纤维的方法，例如有如下方法。即，将相溶性的不少于二种的聚合物进行混合熔融，对这种混合熔融物进行纺丝的方法，或者，将相溶性不少于二种的聚合物分别熔融，在靠近纺丝模具口处，将各种聚合物合流，进行复合纺丝的方法等。首先，制作由 2 种以上聚合物形成的多成分纤维。在该各多成分系纤维中至少一个聚合物构成分散成分（独立成分，即极细旦尼尔纤维成分），同样，其它的聚合物取作分散介质成分（群体成分），这样，群体成分包覆在独立成分周围，形成一种群体包围独立体的结构。本发明中，由聚酰胺形成独立成分。本发明中，在纤维横断面方向上，可以 2 种以上聚合物，分别由其它聚合物形成分割形态，即，2 种聚合物，在纤维纵方向上分别形成很多层，这些

层通过积层，而形成一个整体纤维的状态。同样，通过溶解去除或分解去除将分散介质成分（分割形态时，聚酰胺以外的聚合物称作分散介质成分）的聚合物从这些多成分纤维中除掉，而保留下独立成分，获得由独立成分（即极细纤维）形成束状的纤维。

5 作为分散介质成分（群体成分）有聚乙烯、聚苯乙烯、乙烯-丙烯共聚物、磺基间苯二酸钠共聚的聚酯等。

极细聚酰胺纤维的平均单纤维度将影响到仿羊皮人造皮革的质量和外观。尤其是指纺牛革、羊革的人造皮革时，平均单纤维度在 0.5 旦尼尔以下，最好在 0.1 旦尼尔以下，在 0.05 ~ 0.0001 旦尼尔之间更好。当平均单纤维度超过 0.5 旦
10 尔而太大时，虽然染色物的色深，染色牢固度，耐摩擦性等性能很好，但是，就获得本发明中所指的仿牛革和羊革的或ヌバック人造皮革而言，质量、触感和外观都不好。

另外，作为在纤维络合无纺布中所含的聚氨脂，是从平均分子量 700 ~ 3000 的聚酯二醇、聚醚二醇、聚酯醚二醇、聚内酯二醇、聚碳酸酯二醇等中选出的至少 1 种聚合物二醇，和从芳香族二异氰酸酯和旨环族二异氰酸酯中选出的至少 1
15 种有机二异氰酸酯，作为主体，根据需要，配合了其它的有机二异氰酸酯或有机三异氰酸酯等的有机异氰酸酯，和进而具有 2 个活性氢原子的低分子二醇、低分子二胺、胍、羟基胺等低分子化合物，利用溶液聚合法、熔融聚合法、本体聚合法等，进行聚合得到的聚酯系聚氨脂、聚醚系聚氨脂、聚酯醚系聚氨脂、聚内酯系聚氨
20 脂、聚碳酸酯系聚氨脂等。

将这些聚氨脂溶解在溶剂中或分散在分散剂中，制成聚氨脂溶液后，再将该溶液浸渍到纤维络合无纺布中，用聚氨脂的非溶剂处理，湿式凝固或干式凝固后，通过溶解去除多成分纤维中的分散介质成分聚合物，得到由极细纤维和聚氨脂形成的基体纤维片。在将聚氨脂液向纤维络合无纺布中浸渍之前，溶解去除多成分
25 纤维中的分散成分聚合物。

这种基体纤维片分割成规定的厚度，或者不分割，至少在制品中形成表面的一面，利用砂纸进行抛光和利用起毛机进行起毛处理，在表面上形成由极细聚酰胺纤维形成的绒毛，进一步经过洗净处理等工序后，制成仿羊皮人造皮革。仿羊皮人造皮革中，作为聚氨脂的重量比最好为 20 ~ 60（重）%。

30 用这种方法制得的仿羊皮人造皮革，接着进行染色。染色中所用的染料是从

硫化染料、建染染料和硫化建染染料中选出的至少一种的染料。这些染料由于水中不溶，所以洗涤牢固度很好，适用于衣料、靴子或手提包等和水接触机会多的人造皮革染色。作为染色方法可使用通常的染色机在常法的条件下进行染色。例如，作为染色方法有浸染法、印染法等，没有特殊限定，但就在衣料、靴子或手提包中所用的染色法，从质量和牢固度考虑，浸染法最好，就染色机而言，有六角盘染色机、圆型染色机、阴影线染色机、卷染机等，其中，具有密闭性的圆型染色机最好。

染色，予先在碱性条件下，将还原的上述染料着染在仿羊皮人造皮革上，或着在分散状态的上述染料液中将仿羊皮人造皮革进行浸渍后，在碱性条件下，添加还原剂，或者通过添加还原剂形成碱性条件下进行着染。这时的染料浓度，对于仿羊皮人造皮革的重量为 0.01% ~ 30%，最好是 0.5%—10%。作为形成碱性条件的物质有氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等。作为还原剂有氢硫化物、钠磺酸盐甲醛、水硫化碱、硫化碱、二氧化硫代尿素等，这些还原剂可单独使用，也可组合使用。着染温度 60℃ 以上为好，当低于 60℃ 时，发色性不好，色泽显淡，或鲜明度欠佳，形成色相。印染时间，10 分钟以上，最好 30 ~ 60 分钟。可根据需要，追加还原剂进行着染。

随着将着染的染料进行氧化，使染料形成水不溶性的。对于氧化方法没有特殊限定，药液氧化效率最好。作为氧化剂，本发明中使用了印染厂中常用的，如过氧化氢、重铬酸钾、过硼酸等。作为印染仿羊皮人造皮革的最佳染料着染量为上述染料浓度的 80 ~ 95% (即对于人造皮革的重量为 0.008 ~ 27%)。在本发明有中染色的仿羊皮人造皮革具有优良的洗涤牢固度、干洗牢固度，进而显示出鲜明的发色性。

本发明中，付与染色的仿羊皮人造皮革以上式 (3) 表示的 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯化合物是可以防止聚酰胺纤维和聚氨脂黄化现象而影响染色物退色。将 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯化合物溶于溶剂中，或者进行水乳化，付与仿羊皮人造皮革上。作溶剂溶解时的溶剂有甲醇、醋酸乙酯、甲基乙基酮等。向仿羊皮人造皮革付与 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯化合物的量，对于人造皮革的重量为 0.1 ~ 15(w)%。付着量过少量，稳定效果很小，付着量过大时，得不到与付着量成比例的显著效果。

另外，苯酰苯化合物的最佳付着状态是主体是付与仿羊皮人造皮革的表面，

由此作为最佳的付与方法，例如有凹印辊涂布法、逆动辊涂布法、喷涂法、幕式涂敷法等，进行涂布，蒸发去除 2,2',4,4'-四羟基苯酰苯化合物的溶剂或水的方法。或者，将仿羊皮人造皮革在上述苯酰苯化合物溶液或分散液中浸泡，进行付着的方法，和利用夹持浸泡付着的方法，表面大量付着时效果优良。在含有苯酰苯化合物溶液中，在不损害仿羊皮人造皮革的绒毛，质量，表面各种性能的范围

5 内，可添加不造成表面退色的聚合体，例如聚碳酸酯系聚氨脂，无黄变聚氨脂等，作为苯酰苯化合物的延展剂。

同样，仿羊皮人造皮革，为需要而修改质地和外观，最好进行揉搓处理和表面洗涤处理。

10 本发明获得的仿羊皮人造皮革，耐光性、而且洗涤牢固度，干洗牢固度都很优良。

以下根据实施例说明本发明。

另外，本发明中所说的平均纤维度，是利用电子显微镜拍摄去除分散介质成分之前的纤维断面照片，由此而获得构成 1 根纤维的分散成分（独立成分）的决

15 旦尼尔和独立根数，通过用独立根数除总旦尼尔而获得。实施例中的份和%，若没有特殊限定，都是指重量。染料的吸着量通过测定在染色液中所用染料中残存染料的量来求得。

实施例 1

在使用由高流动性聚乙烯 40 份（分散介质成分）、耐纶-6 60 份（独立成分）形成纤维度为 4.5 旦尼尔的多成分纤维制作平均目付 650g/m² 的纤维络合无

20 纺布上，浸渍将聚醚系聚氨脂为主体的聚氨脂组合物 13 份和二甲基甲酰胺 87 份的组合液，得到含有作为湿式凝固的聚氨脂量为 168g/m² 的纤维片，将该纤维片在热甲苯中处理，以溶解去除纤维中的聚乙烯成分，得到耐纶-6 极细纤维束纤维（平均纤维度 0.05 旦尼尔）络合无纺布中含有聚氨脂的，厚度约 1.3mm 的纤维

25 质片（A）。

在中间将纤维质片（A）分割成 2 片，使用金刚砂抛光轮将凝固时的表面形成纤维绒毛面，进行刷绒，得到平均厚度为 0.5mm 的仿羊皮薄片（B）。使用建染染料将该仿羊皮薄片（B）染成红色。

着染

30 丹士林红 Red)FBB(BASF) 4.0%wf

	还原剂 (氢硫化物)	15g/l
	氢氧化钠	2g/l
	浴比	1:100
	温度、时间	70 °C-30 分钟
5	染色机	圆盘染色机
	氧化	
	过氧化氢 (30%)	3g/l
	醋酸	3g/l
	温度、时间	60 °C-30 分钟

10 染色后洗净，干燥后得到红色的仿羊皮片，刷光，揉搓处理，得到仿羊皮制品 (C)。在这样染色处理的仿羊皮制品中，相对于染色前的仿羊皮片重量，着染了 3.5(w)% 的染料。

接着，在仿羊皮制品 (C) 的纤维绒毛表面上，用凹印辊涂布法付与由 2,2',4,4'-四羟基苯醌苯 10 份和甲基乙基酮 (以下略写为 MEK) 90 份形成的组合液 (A-1)，进行干燥后，进行刷光整毛，得到仿羊皮片制品 (D)。相对于人造皮革 (C) 的重量，该苯醌苯化合物的付着量为 1.0%。对于这种仿羊皮片制品，利用试验机进行耐光性试验、洗涤试验和干洗试验，结果示于表 1。即，本发明的仿羊片人造皮革，耐光性优良，且，洗涤牢固度，干洗牢固度、外观、触感都很好。

20 实施例 2

用硫化染料将实施例 1 中得到的仿羊皮片 (B) 染成甘桔色。

着染

阿萨希奥索尔(纯兰)S-GL(旭化学工业) 8.0% owf

还原剂 (水硫化碱) 7g/l

25 浴比 1:100

温度、时间 70 °C-30 分钟

染色机 圆盘染色机

氧化

过氧化氢 (30%) 3g/l

30 醋酸 3g/l

温度, 时间

60 °C-30 分

染色后进行和实施例 1 相同的处理, 得到仿羊皮制品 (E)。接着, 以和实施例 1 相同的方法, 用组合液 (A-1) 处理仿羊皮制品 (E), 得到仿羊皮制品 (F)。这种仿羊皮制品 (E) 中染料着染量, 相对于染色前仿羊皮片的重量为 6.8%, 苯酞苯化合物的付着量, 相对于仿羊皮制品 (E) 为 1.0%, 对仿羊皮制品 (F), 利用退色试验机进行耐光性试验和洗涤试验, 结果是耐光性为 6 级, 洗涤牢固度为 5 级, 非常好。

实施例 3

使用硫化建染染料, 将实施例 1 中得到的仿羊皮片 (B) 染成兰色。

10

着染

海德伦兰(Hydoron Blue) 3RC(Dystar) 4.0%/owf

还原剂 (氢硫化物) 7g/l

浴比 1:100

温度、时间 70 °C-30 分钟

15

染色机

圆盘染色机

氧化

过氧化氢 (30%) 3g/l

醋酸 3g/l

温度、时间 60 °C-30 分钟

20

染色后进行和实施例 1 相同的处理, 得到仿羊皮制品 (G)。接着, 以和实施例 1 相同的方法, 用组合液 (A-1) 处理仿羊皮制品 (G), 得到仿羊皮制品 (H)。这种仿羊皮制品 (G) 中的染料付着量, 相对于染色前的仿羊皮重量为 3.6%, 苯酞苯化合物的付着量, 相对于仿羊制品 (G) 为 0.9%。对于仿羊皮制品 (H), 利用退色试验机进行耐光性试验和洗涤试验, 结果是耐光性为 6 级, 洗涤牢固度为 5 级, 非常好。

25

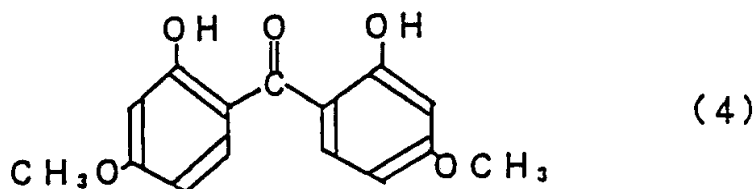
比较例 1

在实施例 1 中得到的染色仿羊皮制品 (C) 上, 用凹印辊涂布法付与由 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基苯酞苯 (下述化学式 4) 10 份和 MEK90 份形成的组合液 (A-2), 干燥后, 进行刷光整毛, 得到仿羊皮片制品 (I)。染料的着染量和苯酞苯化合物付着量和实施例 1 相同。对于这种仿羊皮片制品, 利用退色试验机

30

进行耐光性试验和洗涤试验，结果，洗涤牢固度达5级，很好，但耐光性为4级，产生黄变。

5



比较例 2

10 用含金属络盐染料，将实施例 1 中得到的仿羊皮片 (B) 染成红色。
 着染

Irgalan Red 2GL(ciba)	4.0% owf
浴比	1:100
温度, 时间	90 °C-30 分钟
15 染色机	圆盘染色机

染色后进行和实施例 1 相同的处理，得到仿羊皮制品 (J)。接着，以和实施例 1 相同的方法，用组合液 (A-1) 处理仿羊皮制品 (K)。染料着染量，相对于仿羊皮片重量为 3.53%，苯酰苯化合物的付着量与实施例 1 相同。对于仿羊皮制品 (K)，利用退色试验机进行耐光性试验，和洗涤试验。结果，耐光性为
 20 6 级，很好，但洗涤牢固度为 3 级，红色染料脱落。

如上得到的仿羊皮人造皮革的耐光性和洗涤牢固度等示于表 1。

比较例 3

在实施例 1 中得到的染色仿羊皮制品 (C) 上，用凹印辊涂布法，付与由 4-
 (叔-丁基-水杨酸苯酯) 10 份和甲基乙基酮 90 份形成的组合液，干燥后，进行
 25 刷光整毛，得到仿羊皮片制品 (L)。4-叔丁基-水杨酸苯酯的付着量，与实施例 1 中苯酰苯化合物的付着量相同。对于这种仿羊皮片制品，利用退色试验机进行耐光试验和洗涤试验，结果示于表 1。

比较例 4

在上述比较例 3 中，除了将 4-叔丁基-水杨酸苯酯置换成 5-氯代-2-羟基苯酰
 30 基之外，利用和比较例 3 相同的方法，制得仿羊皮片制品 (M)。5-氯代-2-羟

基苯酰苯的付着量与实施例 1 中苯酰苯化合物的付着量相同。对这种仿羊皮片制品，利用退色试验机进行耐光性试验和洗涤试验，结果示于表 1。

比较例 5

在上述比较例 3 中，除了将 4-叔丁基-水杨酸苯酯置换成 2,4-二苯-间苯二酚之外，利用和比较例 3 相同的方法，制得仿羊皮片制品 (N)。2,4-二苯-间苯二酚的付着量与实施例 1 中的苯酰苯化合物的付着量相同。对这种仿羊皮片制品，利用退色试验机进行耐光性试验和洗涤试验。结果示于表 1。

比较例 6

在上述比较例 3 中，除了将 4-叔丁基-水杨酸苯酯置换成 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三恶唑之外，利用和比较例 3 相同的方法，制得仿羊皮片制品(P)。2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三恶唑的付着量和实施例 1 中苯酰苯化合物的付着量相同。对这种仿羊皮片制品，利用退色试验机进行耐光试验和洗涤试验，结果示于表 1。

比较例 7

在上述比较例 3 中，除了将 4-叔丁基-水杨酸苯酯置换成 2-羟基-4-甲氧基-苯酰苯之外，利用和比较例 3 相同的方法，制得仿羊皮片制品(Q)。2-羟基-4-甲氧基-苯酰苯的付着量与实施例 1 中苯酰苯化合物的付着量相同。对这种仿羊皮片制品，利用退色试验机进行耐光性试验和洗涤试验，结果示于表 1。

表 1

	耐光性 (级)	洗涤牢固度 (变退色/污染)(级)	干洗牢固度 (变退色/污染)(级)
实施例 1	6	5/5	5/5
实施例 2	6	5/5	5/5
实施例 3	6	5/5	5/5
比较例 1	4	5/5	5/5
比较例 2	6	3/3	4/4
比较例 3	4	5/5	5/5
比较例 4	4	5/5	5/5
比较例 5	4	5/5	5/5
比较例 6	4	5/5	5/5
比较例 7	4	5/5	5/5

关于耐光性，最高为 8 级，随着级数降低耐光性变坏。关于洗涤牢固度和干洗牢固度，最高为 5 级，随着级数降低，洗涤牢固度和干洗牢固度也降低。

另外，关于耐光性，根据 JIS L 0841，关于洗涤牢固度，根据 JIS L 0844，而关于干洗牢固度，根据 JIS L 0860 进行测定。

- 5 本发明中获得的仿羊皮人造皮革，由于耐光性、洗涤牢固度和干洗牢固度非常好，所以可用作衣料，靴子和手套等的用途。