



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I778077 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：107120052

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : D06N3/14 (2006.01)

D06N3/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/06/14 日本

2017-117179

(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：目黑將司 MEGURO, MASASHI (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 201712187A

CN 1650066A

CN 1957137A

EP 2376705B1

JP 2017-222961A

WO 2015/045367A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

絨毛狀人工皮革

(57)摘要

一種絨毛狀人工皮革，其係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革，絨毛面係依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察，在已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下。

指定代表圖：

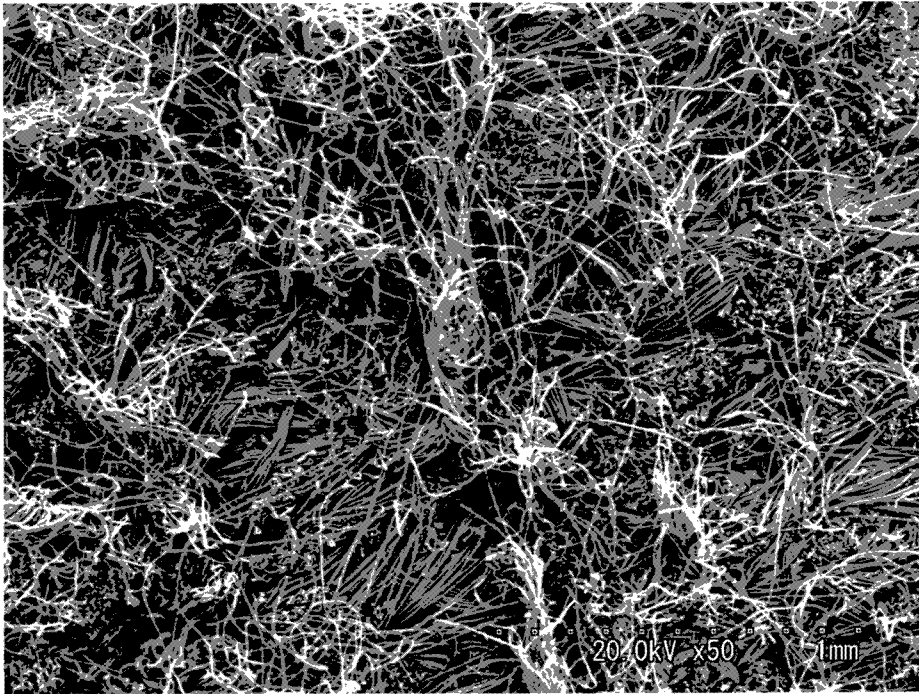


圖 1

I778077

發明摘要**【發明名稱】(中文/英文)**

絨毛狀人工皮革

【中文】

一種絨毛狀人工皮革，其係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革，絨毛面係依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察，在已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

絨毛狀人工皮革

【技術領域】

【0001】本發明關於可作為衣料、鞋子、家具、汽車椅座或雜貨製品等之表面材料使用的對於摩擦或磨耗具有的耐白化性優異之絨毛狀人工皮革。

【先前技術】

【0002】以往，已知如麂皮狀人工皮革或牛巴革(nubuck)狀人工皮革之絨毛狀人工皮革。絨毛狀人工皮革係具有藉由將包含已含浸賦予有高分子彈性體的不織布之纖維基材的表面予以起絨處理而使表層的纖維起毛之絨毛面。

【0003】於絨毛狀人工皮革中，絨毛面會白化。如此的白化係成為損害使用絨毛狀人工皮革的製品外觀之原因而不宜。

【0004】關於絨毛狀人工皮革之絨毛面的白化現象，例如下述專利文獻1中記載以電子顯微鏡觀察來仔細解析人工皮革的白化進行，找到其主因在於極細纖維之原纖化，由於原纖化而表面積增大，而表面之漫反射增大，更加白化之機制。而且，揭示以該知識見解為基礎而發現之改善白化現象的麂皮狀人工皮革。具體而言，專利文獻1揭示一種麂皮狀人工皮革，其係表面層至少由極細單纖維所構成，含浸水系聚胺甲酸酯，經染

色之麂皮狀人工皮革，其馬丁代爾磨耗為 30000 次以上，馬丁代爾磨耗 10000 次的磨耗前後的明度差為 5.0 以下，馬丁代爾磨耗 30000 次的磨耗前後的明度差與前述馬丁代爾磨耗 10000 次的磨耗前後的明度差之差為 6.0 以下。

【0005】又，下述專利文獻 2 揭示一種牛巴戈狀人工皮革之製造方法，該牛巴戈狀人工皮革具有緻密的起毛感與微細的皺紋感。具體而言，專利文獻 2 揭示一種牛巴戈狀人工皮革之製造方法，其係將在極細纖維纏結不織布之內部含有高分子彈性體而成的人工皮革基體加工成牛巴戈狀人工皮革時，具備：將至少單面予以起絨處理而形成絨毛面之步驟，將高分子彈性體賦予至絨毛面之步驟，及將賦予有高分子彈性體之面予以進一步起絨處理之步驟。

【0006】另外，下述專利文獻 3 揭示一種絨毛狀人工皮革，其係作為兼備良好的絨毛感與高的抗起毬性之絨毛狀人工皮革，於由極細長纖維的纖維束所構成的不織布構造體之內部包含高分子彈性體，在表面具有絨毛面，在絨毛面的絨毛之根部及其附近存在由高分子彈性體的水分散液所得之高分子彈性體。

先前技術文獻

專利文獻

【0007】

專利文獻 1 日本特開 2003-268680 號公報

專利文獻 2 日本特開 2007-2626161 號公報

專利文獻 3 日本特開 2011-074541 號公報

2022 年 5 月 17 日修正頁

【發明內容】**發明所欲解決的課題**

【0008】本發明之目的在於提供絨毛面之對於摩擦或磨耗的耐白化性優異之絨毛狀人工皮革。

解決課題的手段

【0009】本發明之一態樣為一種絨毛狀人工皮革，其係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革，絨毛面係依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察，在已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0% 以下。藉由如此的絨毛狀人工皮革，例如於馬丁代爾磨耗試驗中，可得到使磨耗次數 5 萬次測定後之白化成為 $\Delta L^* \leq 6.0$ 這樣之對於摩擦或磨耗具有高耐白化性的絨毛狀人工皮革。

【0010】又，絨毛面係於依據 ISO 25178 的面粗糙度測定中，具有從平均高度起 100 μ m 以上的高度之山頂點密度(Spd)較佳為 25/432mm² 以上。依照如此的絨毛狀人工皮革，由於絨毛面存在許多長纖維，而塊化或薄膜化的聚胺甲酸酯係被絨毛面的長纖維所隱藏，白化係難以表露。

【0011】另外，極細纖維係紗韌度較佳為平均 25.0cN·% 以下。紗韌度高時，極細纖維不易因摩擦而斷裂。因此，例如於馬丁代爾磨耗試驗中，由於紗韌度

2022 年 5 月 17 日修正頁

高而不易斷裂的極細纖維與聚胺甲酸酯係以混合存在之狀態被摩擦，於聚胺甲酸酯附著於不易斷裂的極細纖維之狀態下，聚胺甲酸酯在絨毛面被摩擦，因而附著於極細纖維的聚胺甲酸酯變不易脫落而進行塊化或薄膜化，容易就那樣殘留在絨毛面。紗韌度低時，由於存在於絨毛面的不織布之極細纖維係容易適度地斷裂，即使聚胺甲酸酯附著於極細纖維，也因極細纖維斷裂而聚胺甲酸酯脫落，被去除到系統外。因此，聚胺甲酸酯係在長時間摩擦時，不易以塊化或薄膜化的狀態殘留在絨毛面，不易白化。

【0012】極細纖維含有 0.1~10 質量%的顏料者，從容易將紗韌度調整到平均 25.0cN·%以下之點來看較宜。

【0013】絨毛面之以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值(明度)為 35 以下者，從本發明之效果變顯著之點來看較宜。

【0014】還有，於馬丁代爾磨耗試驗之前後，絨毛面中的已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分之以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值(明度)之差 ΔL^* 為 6.0 以下者，從對於摩擦或磨耗具有的耐白化性優異之點來看較宜。

【0015】又，聚胺甲酸酯包含經含浸賦予至不織布的第 1 聚胺甲酸酯，相對於不織布與第 1 聚胺甲酸酯之合計量，第 1 聚胺甲酸酯之含有比例為 15 質量%以下者，從摩擦所致的塊化或薄膜化之聚胺甲酸酯變少之點來看較宜。第 1 聚胺甲酸酯較佳為水系聚胺甲酸酯。

2022 年 5 月 17 日修正頁

【0016】另外，聚胺甲酸酯進一步包含偏向存在於絨毛面的第2聚胺甲酸酯，第2聚胺甲酸酯的100%模數為4.5~12.5MPa者係較宜。賦予有偏向存在於絨毛面的第2聚胺甲酸酯時，有因磨耗而絨毛面容易白化之傾向。於如此的情況中，藉由使第2聚胺甲酸酯的100%模數成為4.5~12.5MPa，可抑制第2聚胺甲酸酯之因摩擦所致的塊化或薄膜化。又，當第2聚胺甲酸酯為從溶液所固化的溶劑系聚胺甲酸酯時，可進一步抑制因摩擦所致的塊化或薄膜化。

發明的效果

【0017】依照本發明，可得到對於摩擦或磨耗具有優異的耐白化性之絨毛狀人工皮革。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖1係實施例1所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之磨耗試驗後的掃描型電子顯微鏡(SEM)之照片。

圖2係比較例2所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之磨耗試驗後的SEM之照片。

【實施方式】

實施發明的形態

【0019】本實施形態之絨毛狀人工皮革係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革。而且，為一種絨毛狀人工皮革，其中絨毛面係依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次

2022 年 5 月 17 日修正頁

的馬丁代爾磨耗試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察，在已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到之聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0% 以下。

【0020】本發明者們詳細檢討絨毛狀人工皮革的絨毛面之白化原因。然後發現白化不是以往見解的只是因為極細纖維的分纖化所造成，而是因絨毛狀人工皮革的絨毛面被摩擦，絨毛狀人工皮革中所包含的聚胺甲酸酯在絨毛面延展而塊化或薄膜化，該經塊化或薄膜化的部分使絨毛面看起來發白者為原因。

【0021】圖 2 係後述比較例 2 所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗試驗後之掃描型電子顯微鏡(SEM)的照片。另一方面，圖 1 係後述實施例 1 所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之與上述條件同樣的馬丁代爾磨耗試驗後之掃描型電子顯微鏡(SEM)的照片。如後述，由圖 2 之 SEM 照片所算出之比較例 2 所得絨毛狀人工皮革在絨毛面上所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 9.62%，由圖 1 之 SEM 照片所算出之實施例 1 所得絨毛狀人工皮革在絨毛面上所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 0.98%。

【0022】參照圖 1 及圖 2 可知，如後述，馬丁代爾磨耗試驗後明度 L^* 的變化大之比較例 2 所得絨毛狀人工皮革的絨毛面，係聚胺甲酸酯之面積比例高於明度 L^* 的變化小之實施例 1 所得絨毛狀人工皮革的絨毛面。根據如此的知識見解，本發明者們發現：由於聚胺甲酸酯係

難以被染色而發白，故在絨毛面上觀察到的聚胺甲酸酯比例愈高，摩擦或磨耗所致的白化愈容易變顯眼。而且，得到以下的知識見解：在絨毛面上所觀察到的馬丁代爾磨耗試驗 5 萬次後的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0% 以下之絨毛狀人工皮革，例如係能將白化抑制在磨耗試驗前後之明度差成為 $\Delta L^* \leq 6.0$ 之程度，而終於想出本發明。

【0023】以下，詳細說明絨毛狀人工皮革的一實施形態。

【0024】本實施形態之絨毛狀人工皮革係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革。

【0025】含有極細纖維的不織布例如係藉由纏結處理如海島型(基質-疇域型)複合纖維的極細纖維產生型纖維，進行極細纖維化處理而得。還有，於本實施形態中，詳細說明使用海島型複合纖維之情況，但亦可使用海島型複合纖維以外的極細纖維產生型纖維。又，亦可不用極細纖維產生型纖維，而直接將極細纖維紡絲。

【0026】作為極細纖維的不織布之製造方法，例如可舉出將海島型複合纖維予以熔融紡絲而製造毛網(web)，纏結處理毛網後，從海島型複合纖維中選擇性地去除海成分，形成極細纖維之方法。又，於去除海島型複合纖維的海成分到形成極細纖維之前的任一步驟中，藉由施予水蒸氣所致的熱收縮處理等之纖維收縮處理，將海島型複合纖維予以緻密化，可提高充實感。

【0027】作為製造毛網之方法，可舉出將經由紡黏法等所紡絲的長纖維之海島型複合纖維，在不切斷下，捕集在網狀物(net)上而形成長纖維毛網之方法，或將長纖維切斷成短纖維，形成短纖維毛網之方法等。於此等之中，從緻密性及充實感優異之點來看，特佳為長纖維毛網。又，對於所形成的毛網，為了賦予形態安定性，亦可施予熔黏處理。另外，作為纏結處理，例如可舉出重疊 5~100 片左右的毛網，進行針扎或高壓水流處理之方法。

【0028】還有，所謂的長纖維，就是意指連續的纖維，其係非在紡絲後被刻意地切斷之短纖維。更具體而言，例如意指纖維不是以纖維長度成為 3~80mm 左右之方式所刻意地切斷之短纖維。極細纖維化前的海島型複合纖維之纖維長度較佳為 100mm 以上，只要技術上能製造且在製程中無不可避免的切斷，則亦可為數 m、數百 m、數 km 或其以上的纖維長度。還有，因纏結時的針扎或表面的打磨，亦有在製程中不可避免地切斷長纖維的一部分而成為短纖維。

【0029】不織布中所包含的極細纖維之種類係沒有特別的限定。具體而言，例如可舉出聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、間苯二甲酸改質 PET、磺基間苯二甲酸改質 PET、陽離子染料可染性改質 PET 等之改質 PET、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸己二酯等之芳香族聚酯；聚乳酸、聚丁二酸乙二酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸己二酸丁二酯、聚羥基丁酸酯-聚羥基戊酸酯樹脂等

2022 年 5 月 17 日修正頁

之脂肪族聚酯；尼龍 6、尼龍 66、尼龍 10、尼龍 11、尼龍 12、尼龍 6-12 等之尼龍；聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、氯系聚烯烴等之聚烯烴等的纖維。還有，改質 PET 係未改質 PET 的酯形成性二羧酸系單體單元或二醇系單體單元之至少一部分經能取代的單體單元所取代之 PET。作為取代二羧酸系單體單元的改質單體單元之具體例，例如可舉出從取代對苯二甲酸單元的間苯二甲酸、鈉磺基間苯二甲酸、鈉磺基萘二羧酸、己二酸等而來的單元。又，作為取代二醇系單體單元的改質單體單元之具體例，例如可舉出從取代乙二醇單元的丁二醇、己二醇等之二醇而來的單元。

【0030】不織布中所包含的極細纖維之紗韌度較佳為平均 $25.0\text{cN}\cdot\%$ 以下。此處所謂的紗韌度，就是如後述地算出之特性，其為纖維每 1 條的拉伸韌度，且為表示 1 條纖維之韌性或剛性的高度之指標。極細纖維係紗韌度較佳為平均 $25.0\text{cN}\cdot\%$ 以下，更佳為平均 $23.0\text{cN}\cdot\%$ 以下。紗韌度為平均 $25.0\text{cN}\cdot\%$ 以下時，絨毛面的長極細纖維容易因摩擦而斷裂，於聚胺甲酸酯進行塊化或薄膜化之前，聚胺甲酸酯脫離而容易被去除到系統外。紗韌度為平均 $5\text{cN}\cdot\%$ 以上，尤其平均 $8\text{cN}\cdot\%$ 以上者，從耐磨耗性優異之點來看較宜。

【0031】極細纖維係可摻合碳黑等的顏料或其它添加劑而著色。例如，於極細纖維中摻合碳黑等的顏料時，其含有比例係沒有特別的限定，但具體而言，例如 $0.1\sim 10$ 質量%，尤其 $0.5\sim 7$ 質量%者，從極細纖維不易變脆，還有紗韌度不過度低之點來看較宜。

【0032】又，極細纖維之平均纖度係沒有特別的限定，但較佳為 $0.05\sim 0.7\text{dtex}$ ，更佳為 $0.1\sim 0.5\text{dtex}$ 。極細纖維的平均纖度過高時，由於紗韌度變過高，同時絨毛面的極細纖維之密度變低，而容易看見聚胺甲酸酯，白化容易顯眼。另外，極細纖維的平均纖度過低時，有染色時的顯色性降低之傾向。還有，平均纖度係可用掃描型電子顯微鏡(SEM)，以 3000 倍放大拍攝與絨毛狀人工皮革之厚度方向呈平行的剖面，從到處選擇的 15 條之纖維直徑，使用形成纖維的樹脂之密度，作為所算出的平均值求出。

【0033】絨毛狀人工皮革包含經含浸賦予至不織布的第 1 聚胺甲酸酯。作為第 1 聚胺甲酸酯之具體例，例如可舉出聚醚胺甲酸酯、聚酯胺甲酸酯、聚醚酯胺甲酸酯、聚碳酸酯胺甲酸酯、聚醚碳酸酯胺甲酸酯、聚酯碳酸酯胺甲酸酯等。第 1 聚胺甲酸酯係可為使在水中分散有聚胺甲酸酯的乳液含浸至不織布後，乾燥而固化之聚胺甲酸酯(水系聚胺甲酸酯)，也可為使在 DMF 等的溶劑中溶解有聚胺甲酸酯的溶液含浸至不織布後，使聚胺甲酸酯濕式凝固而固化之聚胺甲酸酯(溶劑系聚胺甲酸酯)。特佳為水系聚胺甲酸酯。

【0034】作為第 1 聚胺甲酸酯，100%模數為 $4.5\sim 12.5\text{MPa}$ 之範圍者，從抑制第 1 聚胺甲酸酯的塊化或薄膜化之點來看較宜。

【0035】作為絨毛狀人工皮革中之含浸賦予至不織布的第 1 聚胺甲酸酯之含有比例，相對於不織布與第 1

聚胺甲酸酯之合計量，較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，且較佳為 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上。第 1 聚胺甲酸酯之含有比例過高時，因摩擦或磨耗而在絨毛面上第 1 聚胺甲酸酯容易塊化或薄膜化，結果有容易白化之傾向。又，第 1 聚胺甲酸酯之含有比例過低時，因摩擦而從絨毛面拉扯出極細纖維，有外觀品質容易降低之傾向。

【0036】藉由將含浸賦予有第 1 聚胺甲酸酯的不織布之表面予以打磨，而使表層的極細纖維起絨，得到絨毛狀人工皮革。打磨較佳使用 120~600 號數，更佳使用 320~600 號數左右的砂紙(sandpaper)或金剛砂紙(emery paper)，藉由打磨處理而施予起絨處理。如此地，得到在單面或兩面上存在經起絨的極細纖維之具有絨毛面的絨毛狀人工皮革基材。

【0037】還有，於絨毛狀人工皮革之絨毛面，以抑制經起絨的極細纖維之脫散，或使其不易因摩擦而豎起，從而提高外觀品質為目的，較佳為賦予能將經起絨的極細纖維之根部附近予以固定之第 2 聚胺甲酸酯。具體而言，例如，在絨毛面上塗布含有第 2 聚胺甲酸酯的溶液或乳液後，藉由乾燥而使第 2 聚胺甲酸酯固化。藉由使第 2 聚胺甲酸酯固定於絨毛面上存在之經起絨的極細纖維之根部附近，絨毛面上存在的極細纖維之根部附近係被第 2 聚胺甲酸酯所拘束，而極細纖維不易脫散，或極細纖維不易因摩擦而豎起。結果，容易得到高外觀品質。

【0038】作為第 2 聚胺甲酸酯之具體例，例如可舉出聚醚胺甲酸酯、聚酯胺甲酸酯、聚醚酯胺甲酸酯、聚碳酸酯胺甲酸酯、聚醚碳酸酯胺甲酸酯、聚酯碳酸酯胺甲酸酯等。第 2 聚胺甲酸酯係可為將分散有第 2 聚胺甲酸酯的乳液塗布於絨毛面後，乾燥而固化之聚胺甲酸酯(水系聚胺甲酸酯)，也可為將在 DMF 等的溶劑中溶解有聚胺甲酸酯的溶液塗布於絨毛面後，乾燥而固化之聚胺甲酸酯(溶劑系聚胺甲酸酯)。於此等之中，尤其從不易因摩擦或磨耗而塊化或薄膜化之點來看，較佳為溶劑系聚胺甲酸酯。

【0039】賦予至絨毛面的第 2 聚胺甲酸酯之量為 $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ ，尤其 $2 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 者，從不使絨毛面過硬，確實地將極細纖維的根部附近予以固定，因而可縮短能自由運動的極細纖維之長度之點來看為較宜。

【0040】又，作為第 2 聚胺甲酸酯，100%模數為 $4.5 \sim 12.5 \text{ MPa}$ 之範圍者，從第 2 聚胺甲酸酯不易塊化或薄膜化之點來看較宜。又，當第 2 聚胺甲酸酯為從溶液所固化的溶劑系聚胺甲酸酯時，因摩擦所致的塊化或薄膜化係更不易發生。

【0041】絨毛狀人工皮革基材係為了進一步調整手感，可施予能賦予柔軟性的收縮加工處理或搓揉柔軟化處理，也可施予抗密封之梳刷處理、防污處理、親水化處理、潤滑劑處理、柔軟劑處理、抗氧化劑處理、紫外線吸收劑處理、螢光劑處理、阻燃處理等之加工處理。

【0042】絨毛狀人工皮革係被染色，加工成經染色的絨毛狀人工皮革。染料係可按照纖維之種類而適宜選擇恰當者。例如，當極細纖維為由聚酯系樹脂所形成時，較佳為以分散染料或陽離子染料進行染色。作為分散染料之具體例，例如可舉出苯偶氮系染料(單偶氮、雙偶氮等)、雜環偶氮系染料(噻唑偶氮、苯并噻唑偶氮、喹啉偶氮、吡啶偶氮、咪唑偶氮、噻吩偶氮等)、蒽醌系染料、縮合系染料(喹啉、苯乙烯基、香豆素等)等。此等例如係作為具有「Disperse」的字首之染料所市售。此等係可單獨使用，也可組合2種以上而使用。又，作為染色方法，可無特別限定地使用高壓液流染色法、捲染染色法、熱熔連續染色機法、昇華印刷方式等的染色方法。

【0043】絨毛狀人工皮革係藉由已摻合於極細纖維中的顏料或上述染色而著色。絨毛狀人工皮革之絨毛面以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值為35以下，尤其如30以下的濃色者，從本發明之效果變更顯著之點來看較宜。又，於馬丁代爾磨耗試驗之前後，絨毛面中已進行磨耗試驗之部分的以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值(明度)之差 ΔL^* 為6.0以下，尤其5.0以下者，從對於摩擦或磨耗具有優異的耐白化性之點來看較宜。

【0044】絨毛狀人工皮革的表觀密度為 $0.4\sim 0.7\text{g/cm}^3$ ，尤其 $0.45\sim 0.6\text{g/cm}^3$ 者，從能夠得到無喀喳喀喳彎折的充實感與柔軟的手感之平衡優異的絨毛狀人工皮革之點來看較宜。絨毛狀人工皮革之表觀密度過低時，由於充實感低而容易喀喳喀喳彎折，而且容易因

2022 年 5 月 17 日修正頁

摩擦絨毛面而拉扯出極細纖維，有容易成為低外觀品質之傾向。另一方面，絨毛狀人工皮革之表觀密度過高時，有柔軟的手感降低之傾向。

【0045】如上述，本實施形態之絨毛狀人工皮革係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備表面的極細纖維經起絨之絨毛面的絨毛狀人工皮革。而且，絨毛面係依據 JIS L1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下之絨毛狀人工皮革。於磨耗試驗後的絨毛面中，由於在已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下，而抑制絨毛面之因摩擦或磨耗所致的白化。聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下，較佳為 3.8%以下，更佳為 3%以下者，從能更抑制白化之點來看較宜。

【0046】又，本實施形態之絨毛狀人工皮革係絨毛面在依據 ISO 25178 的面粗糙度測定中，具有從平均高度起 100 μ m 以上的高度之山頂點密度 (Spd)較佳為 25/432mm² 以上，更佳為 30/432mm² 以上，特佳為 35/432mm² 以上。如此的表面狀態係如上述，可藉由調整極細纖維的纖度、極細纖維的紗韌度、極細纖維的密度、打磨條件等之製造條件而形成。依照如此的絨毛狀人工皮革，由於絨毛面存在許多經起絨的長極細纖維，而即使聚胺甲酸酯進行薄膜化，也被絨毛面之經起絨的長極細纖維所隱藏，抑制磨耗後的白化。山頂點密度 (Spd)

2022 年 5 月 17 日修正頁

過低時，在絨毛面上經薄膜化的聚胺甲酸酯係顯著地露出，有白化容易變顯眼之傾向。還有，所謂的「山頂點密度(Spd)為 $25/432\text{mm}^2$ 以上」，就是意指每 432mm^2 中存在的具有 $100\mu\text{m}$ 以上的高度之山頂點的數目係相當於 25 個以上。

【0047】此處，ISO 25178(面粗糙度測定)係規定藉由接觸式或非接觸式的表面粗糙度・形狀測定機，而 3 次元地測定表面狀態之方法，算術平均高度(Sa)表示相對於表面的平均面，各點的高度之差的絕對值平均，所謂具有從平均高度起 $100\mu\text{m}$ 以上的高度之山頂點密度(Spd)，就是表示每單位面積(432mm^2)的山頂點之數目中，具有從平均高度起 $100\mu\text{m}$ 以上的高度之山的頂點之數目。還有，絨毛面之測定係在以密封刷(seal brush)將絨毛面整毛時，調整到絨毛倒臥的順紋方向而測定。

實施例

【0048】以下，藉由實施例更具體地說明本發明。還有，本發明之範圍完全不受實施例所限定。

【0049】首先，在以下彙總說明本實施例所用之評價方法。

【0050】

[磨耗試驗後之在絨毛面所觀察到的聚胺甲酸酯(PU)之面積比例]

對於絨毛狀人工皮革之絨毛面，依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa 、磨耗次數 5 萬次，使用馬丁代爾磨耗試驗機進行磨耗試驗。

2022 年 5 月 17 日修正頁

然後，藉由 SEM，以 50 倍拍攝磨耗試驗後已進行馬丁代爾磨耗試驗的部分之絨毛面的照片。圖 1 中顯示實施例 1 所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之 SEM 照片，圖 2 中顯示比較例 2 所得之絨毛狀人工皮革的絨毛面之 SEM 照片。然後，將該照片放大至 A4 尺寸而印刷，將聚胺甲酸酯出現的部分塗紅。然後，剪下塗紅的部分。然後，測定觀察區域全體的全體重量與剪下後的重量，算出聚胺甲酸酯出現的部分之面積比例。還有，測定係測定 3 片的平均部分之影像，當作 3 片的平均值。

【0051】

[磨耗試驗前後的絨毛面之 L^* 值及 ΔL^* 的評價]

絨毛狀人工皮革的絨毛面之以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值係使用分光光度計(日立製作所(股)製 U-3010)測定。首先，測定絨毛狀人工皮革的絨毛面之 L^* 值。然後，對於該絨毛狀人工皮革之絨毛面，依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次，使用馬丁代爾磨耗試驗機進行磨耗試驗。然後，測定磨耗試驗後的絨毛面之 L^* 值。然後，算出磨耗試驗前的絨毛面之 L^* 值與磨耗試驗後的已進行馬丁代爾磨耗試驗之部分的絨毛面之 L^* 值之差的明度差 ΔL^* 。

【0052】

[絨毛面的表面狀態之測定]

絨毛狀人工皮革之絨毛面的表面狀態係使用「One-Shot 3D 測定 Macroscopic VR-3200」(KEYENCE(股)製)作為非接觸式的表面粗糙度・形狀測定機，依據 ISO 25178(面粗糙度測定)測定。具體而言，以密封刷將絨毛狀人工皮革之絨毛面往絨毛倒臥的方向之順紋方向整毛。然後，對於經整毛之絨毛面的 $18\text{mm} \times 24\text{mm}$ 之範圍，藉由從高亮度 LED 所照射的構造化照明光，用 400 萬畫素單色 C-MOS 相機以 12 倍的倍率，進行已發生畸變的條紋投影影像拍照，求出具有從平均高度起 $100\mu\text{m}$ 以上的高度之山頂點密度(Spd)。測定係進行 3 次，採用其平均值作為各數值。

【0053】

[紗韌度測定]

將各例中用於製造不織布而紡絲的海島型複合纖維之複數條，在若干鬆弛的狀態下，用透明膠帶貼附於聚酯薄膜的表面。然後，藉由在 95°C 的熱水中浸漬 30 分鐘以上而萃取去除海成分，得到極細纖維。接著，用 Pot 染色機，將固定有極細纖維的聚酯薄膜予以 $120^\circ\text{C} \times 20$ 分鐘染色處理，而得到染色紗。然後，從染色紗之中，彙總對應於海島型複合纖維 1 條的極細纖維束，以自動繪圖儀(autograph)測定強伸度，以自動繪圖儀測定極細纖維的纖維束之強伸度。然後，從所得之 SS 曲線的峰頂，讀取斷裂強力與斷裂延伸度，從染色後的紗韌度 $(\text{cN} \cdot \%) = \text{斷裂強力}(\text{cN}) \times \text{斷裂延伸度}(\%) / \text{極細纖維的條數}$ 之式，算出紗韌度。

【 0054】

[聚胺甲酸酯的 100%模數測定]

作成各例所用的第 1 聚胺甲酸酯或第 2 聚胺甲酸酯之薄膜，對於經切出成 2.5cm 寬度者，以自動繪圖儀進行強伸度測定。讀取所得之 SS 曲線的伸度 100%之強力，除以由薄膜厚度與 2.5cm 寬度所得之剖面積，算出 100%模數。

【 0055】

[實施例 1]

將水溶性聚乙烯醇樹脂(PVA：海成分)與添加有 1.5 質量%的碳黑之改質度 6 莫耳%的間苯二甲酸改質聚對苯二甲酸乙二酯(島成分)，以海成分/島成分成為 25/75(質量比)之方式，在 260℃從熔融複合紡絲用噴絲頭(島數：12 島/纖維)以單孔吐出量 1.5g/min 吐出。以紡絲速度成為 3700m/min 之方式，調整噴射器壓力，將平均纖度 3.0dtex 的長纖維補集在網狀物上，得到纖維毛網。

【 0056】將所得之纖維毛網，以總單位面積重量成為 623g/m² 之方式，交叉鋪疊而重疊 16 層，得到重疊體，噴灑防止針折斷的油劑。接著，使用鈎數 1 個且針號數 42 號的針及鈎數 6 個且針號數 42 號的針，藉由以 4189 扎/cm² 針扎處理重疊體而使其纏結，得到毛網纏結片。毛網纏結片之單位面積重量為 745g/m²，層間剝離力為 8.8kg/2.5cm。又，因針扎處理所致的面積收縮率為 16.4%。

【0057】接著，於 110℃、23.5%RH 之條件下蒸汽處理毛網纏結片。然後，於 90~110℃ 之烘箱中使其乾燥後，更藉由在 115℃ 熱壓，而得到單位面積重量 1310g/m²、比重 0.641g/cm³、厚度 2.13mm 之經熱收縮處理的毛網纏結片。

【0058】隨後，對於經熱收縮處理的毛網纏結片，使其以壓吸率(pick-up)50%含浸第 1 聚胺甲酸酯之乳液(固體成分 16.5%)。還有，第 1 聚胺甲酸酯為聚碳酸酯系無黃變樹脂。又，乳液係以相對於 100 質量份的聚胺甲酸酯，添加 4.9 質量份的碳二亞胺系交聯劑與 6.4 質量份的硫酸銨，且聚胺甲酸酯的固體成分成為 10 質量%之方式調整者。聚胺甲酸酯係藉由熱處理而形成交聯結構。然後，將含浸有乳液之經熱收縮處理的毛網纏結片在 115℃、25%RH 環境下乾燥處理，進一步在 150℃ 乾燥處理。接著，將填充有第 1 聚胺甲酸酯的毛網纏結片，藉由一邊夾壓處理及高壓水流處理，一邊在 95℃ 的熱水中浸漬 10 分鐘，而溶解去除 PVA，進一步藉由乾燥，而得到纖維基材，其為含有纖度 0.30dtex 的長纖維之極細纖維的不織布與第 1 聚胺甲酸酯之複合體。纖維基材係單位面積重量 1053g/m²、比重 0.536g/cm³、厚度 1.96mm。

【0059】接著，將纖維基材裁半後，對於背面使用 #120 紙，對於表面使用 #240、#320、#600 紙，於速度 3.0m/min、旋轉數 650rpm 之條件下磨削兩面，而使表層的纖維起絨，形成絨毛面。然後，於絨毛面上，塗布包含溶劑系聚胺甲酸酯的 100%模數 4.5MPa 之聚碳酸酯系

聚胺甲酸酯的溶液作為第 2 聚胺甲酸酯，藉由使其乾燥，而以固體成分賦予 2g/m^2 ，得到作為絨毛狀人工皮革的麂皮狀人工皮革。然後，使用分散染料，藉由在 120°C 高壓染色而將麂皮狀人工皮革染色。如此地，得到黑色的麂皮狀人工皮革。黑色的麂皮狀人工皮革係單位面積重量 371g/m^2 、表觀密度 0.470g/cm^3 、厚度 0.79mm 。又，黑色的麂皮狀人工皮革之第 1 聚胺甲酸酯的含有比例為 10 質量%。然後，依照上述評價方法，評價黑色的麂皮狀人工皮革。表 1 中顯示結果。

【 0060 】 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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
極細纖維	纖度(dtex)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.33	0.3	0.3	0.3
	碳黑(%)	1.5	1.0	1.0	0	1.5	0	1.0	1.0	0
	紗韌度 (cN・%)	18.0	20.0	20.0	22.9	18.0	25.4	20.0	20.0	22.9
第 1 聚胺甲酸酯	形態	乳液	乳液	乳液	乳液	乳液	乳液	乳液	乳液	乳液
	比例	10	13	13	10	10	10	13	13	20
	100%模數 (MPa)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
第 2 聚胺甲酸酯	形態	溶液	溶液	溶液	溶液	乳液	溶液	溶液	溶液	
	100%模數 (MPa)	4.5	4.5	12.5	4.5	5.0	4.5	16	3.25	
	顏色	黑	黑	黑	褐	黑	褐	黑	黑	粉紅
Spd/(432mm ²)		114	49	41	35	323	191	9	22	13.7
磨耗試驗後表面 Pu 比例	(%)	0.98	3.42	1.54	0.30	3.1	4.32	9.62	4.81	5.13
	磨耗試驗前	17.35	18.96	19.04	29.35	16.78	28.72	18.83	18.24	43.51
L*值	磨耗試驗後	19.78	22.49	23.81	32.57	22.1	34.95	27.2	26.04	55.77
	ΔL*	2.43	3.53	4.77	3.22	5.32	6.23	8.37	7.80	12.26

【 0061】**[實施例 2]**

除了將形成極細纖維的島成分中之碳黑的摻合比例從 1.5 質量%變更爲 1.0 質量%，將第 1 聚胺甲酸酯之含有比例從 10 質量%變更爲 13 質量%以外，與實施例 1 同樣地操作而得到黑色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【 0062】**[實施例 3]**

除了將形成極細纖維的島成分中之碳黑的摻合比例從 1.5 質量%變更爲 1.0 質量%，將第 1 聚胺甲酸酯之含有比例從 10 質量%變更爲 13 質量%，作爲第 2 聚胺甲酸酯，不塗布屬溶劑系聚胺甲酸酯的 100%模數 4.5MPa 之聚碳酸酯系聚胺甲酸酯樹脂的溶液，代替其而塗布屬溶劑系聚胺甲酸酯的 100%模數 12.5MPa 之溶劑系聚胺甲酸酯的溶液以外，與實施例 1 同樣地操作而得到黑色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【 0063】**[實施例 4]**

除了以不摻合碳黑，來代替摻合 1.5 質量%的形成極細纖維的島成分中之碳黑以外，與實施例 1 同樣地操作而得到褐色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【 0064】**[實施例 5]**

除了塗布 100%模數 5.0MPa 的水分散乳液作為第 2 聚胺甲酸酯以外，與實施例 1 同樣地操作而得到黑色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【0065】

[比較例 1]

除了代替 0.30dtex 的極細纖維之不織布，變更為 0.33dtex 的極細纖維之不織布，並以不摻合碳黑來代替摻合 1.5 質量%的形成極細纖維的島成分中之碳黑以外，與實施例 1 同樣地操作而得到褐色的極細纖維，進行評價。表 1 中顯示結果。

【0066】

[比較例 2]

除了將形成極細纖維的島成分中之碳黑的摻合比例從 1.5 質量%變更為 1.0 質量%，將含浸於纖維基材中的不織布之聚胺甲酸酯的比例從 10 質量%變更為 13 質量%，在表面上不塗布 100%模數 4.5MPa 的聚碳酸酯系聚胺甲酸酯樹脂，代替其而塗布 100%模數 16MPa 的聚胺甲酸酯以外，與實施例 1 同樣地操作而得到黑色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【0067】

[比較例 3]

除了將形成極細纖維的島成分中之碳黑的摻合比例從 1.5 質量%變更為 1.0 質量%，將第 1 聚胺甲酸酯之含有比例從 10 質量%變更為 13 質量%，作為第 2 聚胺甲酸酯，不塗布屬溶劑系聚胺甲酸酯的 100%模數 4.5MPa 之

聚碳酸酯系聚胺甲酸酯樹脂的溶液，代替其而塗布屬溶劑系聚胺甲酸酯的 100%模數 3.25MPa 之聚胺甲酸酯以外，與實施例 1 同樣地操作而得到黑色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【0068】

[比較例 4]

除了以不摻合碳黑，來代替將形成極細纖維的島成分中之碳黑的摻合比例以 1.5 質量%予以摻合，將第 1 聚胺甲酸酯之含有比例從 10 質量%變更爲 20 質量%，且不塗布第 2 聚胺甲酸酯以外，與實施例 1 同樣地操作而得到粉紅色的麂皮狀人工皮革，進行評價。表 1 中顯示結果。

【0069】參照表 1 可知，藉由 SEM 的磨耗試驗後之表面觀察，所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例超過 4.0% 之比較例 1~比較例 4 的麂皮狀人工皮革， ΔL^* 皆超過 6.0，相對於其，聚胺甲酸酯之面積比例爲 4.0%以下之實施例 1~實施例 5 的麂皮狀人工皮革， ΔL^* 皆爲 6.0 以下，對於摩擦・磨耗所具有的耐白化性優異。又，比較實施例 1 與實施例 5 可知，塗布有溶劑系聚胺甲酸酯作爲第 2 聚胺甲酸酯之實施例 1 者，係聚胺甲酸酯之面積比例比塗布有乳液系聚胺甲酸酯之實施例 5 者更低。又，比較實施例 2、實施例 3 與比較例 2 可知，當第 2 聚胺甲酸酯的 100%模數如比較例 2 過高時，則聚胺甲酸酯之面積比例過高， Δ^*L 變大。

產業上的利用可能性

【0070】本發明所得之絨毛狀人工皮革係宜使用作為衣料、鞋子、家具、汽車椅座、雜貨製品等之表面材料。

【符號說明】

無。

2022 年 5 月 17 日修正本

申請專利範圍

- 1.一種絨毛狀人工皮革，其係包含含有極細纖維的不織布與聚胺甲酸酯，且具備絨毛面的絨毛狀人工皮革，其中該絨毛面係使表面的該極細纖維經起絨之絨毛露出整個表面而成，

該極細纖維係含有 0.1~10 質量%的顏料，且具有 0.1~0.5dtex 之纖度，

該絨毛面之以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值(明度)為 35 以下，

該絨毛面係依據 JIS L 1096(6.17.5E 法 馬丁代爾法)，於按壓荷重 12kPa、磨耗次數 5 萬次的馬丁代爾磨耗(Martindale abrasion)試驗之後，藉由電子顯微鏡的表面觀察，在已進行該馬丁代爾磨耗試驗的部分所觀察到的聚胺甲酸酯之面積比例為 4.0%以下。

- 2.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該絨毛面係於依據 ISO 25178 的面粗糙度測定中，具有從平均高度起 100 μ m 以上的高度之山頂點密度(Spd)為 25/432mm²以上。
- 3.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該極細纖維係紗韌度為平均 25.0cN·%以下。
- 4.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該顏料為碳黑。
- 5.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中於該馬丁代爾磨耗試驗之前後，該絨毛面中的已進行該馬丁代爾磨耗試驗的部分之以 $L^*a^*b^*$ 表色系為基礎的 L^* 值(明度)之差 ΔL^* 為 6.0 以下。

2022 年 5 月 17 日修正本

- 6.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該聚胺甲酸酯包含經含浸賦予至該不織布的第 1 聚胺甲酸酯，相對於該不織布與該第 1 聚胺甲酸酯之合計量，該第 1 聚胺甲酸酯之含有比例為 15 質量%以下。
- 7.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該第 1 聚胺甲酸酯為水系聚胺甲酸酯。
- 8.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該聚胺甲酸酯進一步包含偏向存在於該絨毛面的第 2 聚胺甲酸酯，該第 2 聚胺甲酸酯的 100%模數為 4.5~12.5MPa。
- 9.如請求項 1 之絨毛狀人工皮革，其中該第 2 聚胺甲酸酯為溶劑系聚胺甲酸酯。

圖式

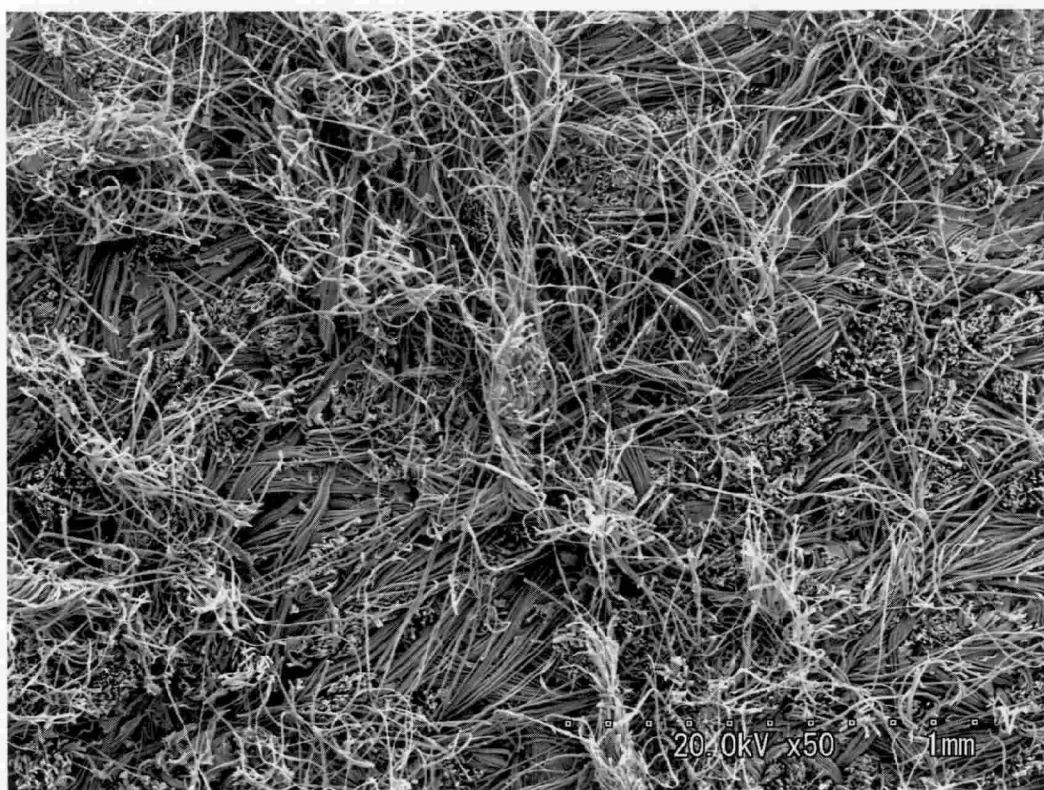


圖 1

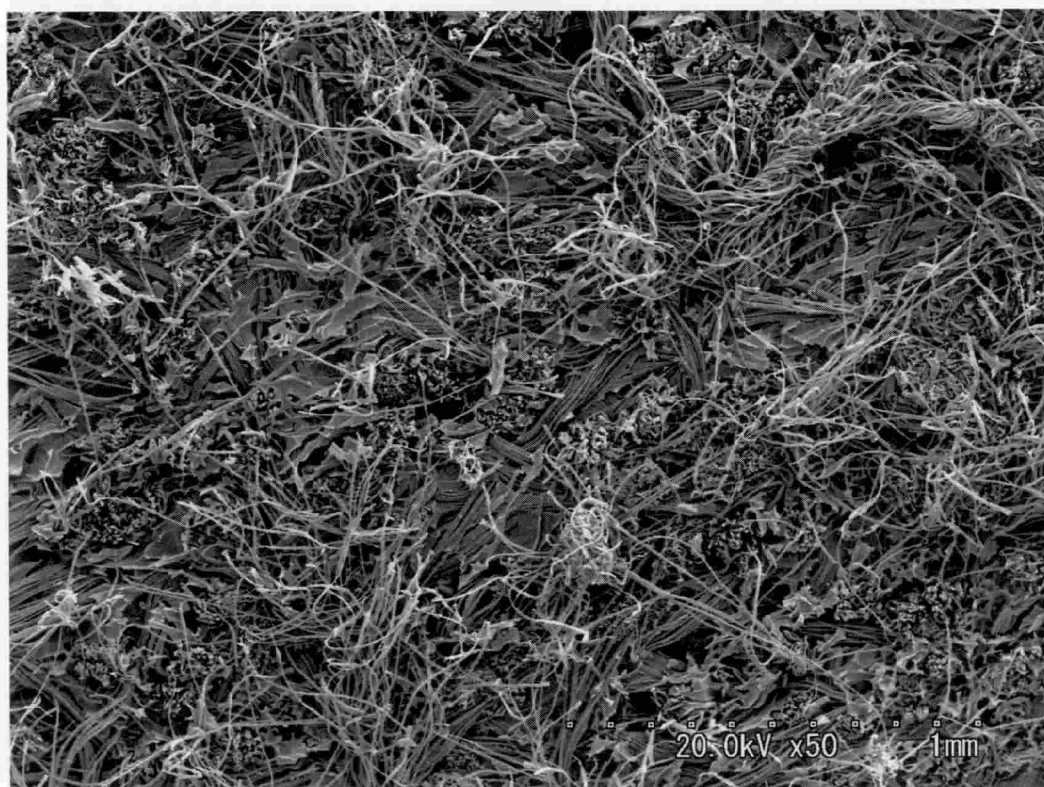


圖 2