[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
D04H 3/03
D06H 3/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803837.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189616C

[22] 申请日 2000.2.21 [21] 申请号 00803837.6
[30] 优先权
[32] 1999. 2.24 [33] JP [31] 1999 - 46083
[86] 国际申请 PCT/JP2000/000983 2000.2.21
[87] 国际公布 WO2000/050680 日 2000.8.31
[85] 进入国家阶段日期 2001.8.16
[71] 专利权人 钟纺株式会社
地址 日本东京
共同专利权人 钟纺合纤株式会社
[72] 发明人 山川幸夫 古谷太多司 川端荣志 田中丰
审查员 朱正强

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 聚氨酯弹性纤维无纺布及其制造方法及使用其的合成皮革

[57] 摘要

本发明提供一种兼具优良伸缩性能和高撕裂强度的聚氨酯弹性纤维无纺布、其制造方法以及使用所述聚氨酯弹性纤维无纺布的合成皮革。 通过将肖氏 A 硬度在 92 以上的热可塑性聚氨酯弹性体脱水至 150ppm 以下后，在熔融纺丝的同时随着高速气流一起喷射出，在比维卡软化温度低 35℃以上的温度下，堆积、层叠成薄片状，得到拉伸延伸率在 100％以上，50％伸长回复率在 75％以上，每单位重量的撕裂强度在 5.5gf 以上、聚氨酯弹性纤维丝相互熔融粘接的聚氨酯弹性纤维无纺布。

ISSN1008-4274

1．一种聚氨酯弹性纤维丝相互熔融粘接的聚氨酯弹性纤维无纺布，其特征在于，该聚氨酯弹性纤维无纺布的拉伸延伸率在100%以上，50%伸长回复率在75%以上，每单位重量的撕裂强度在5.5gf以上。

2．一种聚氨酯弹性纤维无纺布的制造方法，包括：将肖氏A硬度为92以上的热可塑性聚氨酯弹性体脱水至150ppm以下；在熔融纺丝的同时，随着高速气流将其喷射出；在比维卡软化温度低35℃以上的温度下，堆积、层叠成薄片状。

3．一种合成皮革，其通过在由聚氨酯弹性纤维丝相互熔融粘接的聚氨酯弹性纤维无纺布制成的基础材料层上层叠由合成树脂薄片制成的表皮层而形成，其特征在于，该合成皮革的拉伸延伸率在100%以上，50%伸长回复率在75%以上，每单位重量的撕裂强度在2.5gf以上。

聚氨酯弹性纤维无纺布及其制造方法及使用其的合成皮革

技术领域

本发明涉及将聚氨酯弹性纤维丝相互热熔接而成的聚氨酯弹性纤维无纺布及其制造方法以及使用聚氨酯弹性纤维无纺布的合成皮革，特别涉及具有优良伸缩性能和高撕裂强度的聚氨酯弹性纤维无纺布及其制造方法以及使用该聚氨酯弹性纤维无纺布的合成皮革。

背景技术

在由聚氨酯弹性纤维丝制成的聚氨酯弹性纤维无纺布中，用所谓的“熔喷(melt blow)纺丝法”造的聚氨酯弹性纤维无纺布具有优良的伸缩性和柔软性以及透气性，一直以来，在纸尿布的侧边、急救护创膏的底布、一次性手套等与人体活动密切相关的领域，或在用于户外的运动衣料、伸缩性棉护垫等要求较柔软伸缩性的领域中使用。

并且，在特开平 6-293117 号公报中记载了将这种聚氨酯弹性纤维无纺布作为合成皮革的基础材料使用，可获得伸缩性优良的合成皮革，并提出将所述合成皮革作为鞋、包、袋子、家具、室内日常用品、车垫(car sheet)、以及衣服等的材料使用。

但是，所述聚氨酯弹性纤维无纺布，如上所述，虽然具有优良的伸缩性和柔软性，但通常撕裂强度小，故在作为合成皮革的基础材料使用的情况下，不能确保合成皮革的重要的基本物理性能即充分的撕裂强度，故无法根据合成皮革的用途不同，制成耐用的制品。

因此，本发明的目的在于提供一种兼具优良伸缩性能和高撕裂强度的聚氨酯弹性纤维无纺布及其制造方法以及使用聚氨酯弹性纤维无纺布的合成皮革。

发明内容

为了解决上述课题，本发明提供一种使聚氨酯系弹性纤维丝相互熔融粘接而成的聚氨酯弹性纤维无纺布。该聚氨酯弹性纤维无纺布是通过将肖氏(shore)A 硬度在 92 以上的热可塑性聚氨酯弹性体脱水至

150ppm 以下后，在熔融纺丝的同时随着高速气流一起喷射，在比维卡软化温度低 35℃以上的温度下堆积层叠成薄片状而制造的，其拉伸延伸率在 100%以上，50%伸长回复率在 75%以上，单位重量的撕裂强度在 5.5gf 以上。

如上所述，本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布基本上是由熔喷纺丝法制造的。下面，对熔喷纺丝法进行简单的说明。即，将熔融的热可塑性聚合物引导至配置为一列的喷嘴孔中，从该喷嘴孔连续地喷出熔融聚合物，从配置在所述喷嘴孔群的两侧的裂口高速喷出高温气体，通过该气体能量将从喷嘴孔喷出的聚合物细化、冷却，形成连续的丝，然后将所述连续的丝堆积、层叠在移动的传送网等上，通过丝自身具有的粘接性而使丝相互粘接。

在本发明的一种优选实施方案中，作为热可塑性聚合物，使用肖氏 A 硬度在 92 以上的硬热可塑性聚氨酯，故可增大被熔融纺丝的丝自身的强度。肖氏 A 硬度以较软物质的硬度为基准，其范围用 0 至 100 的值表示。一方面，比较硬的氨基甲酸乙酯用肖氏 D 硬度表示，目前，可工业生产的热可塑性聚氨酯为肖氏 A 硬度 70 至肖氏 D 硬度 75 的制品。由此，本发明所述的“肖氏 A 硬度在 92 以上的热可塑性聚氨酯”，意味着本发明的热可塑性聚氨酯的上限硬度达到肖氏 D 硬度中的约 75。

一般的热可塑性聚氨酯是使形成柔软部分的较高分子量的多元醇成分、形成坚硬部分的低分子量的二元醇成分和二异氰酸酯(或盐)化合物等发生反应而制造的，本发明中使用的肖氏 A 硬度为 92 以上的热可塑性聚氨酯，其坚硬部分较多为聚氨酯，作为硬度的标准，聚合物中的氮含量大约 4 重量%以上与之相当。

并且，作为聚氨酯的柔软部分的成分，可举出醚类、酯类、碳酸酯类等，在本发明中可使用任意一种组成。作为二异氰酸酯化合物，可举出 4，4'-二苯基·甲烷·二异氰酸酯（MDI）为代表的芳香族化合物，或 1，6-己二异氰酸酯为代表的脂肪族二异氰酸酯等，但在本发明中可使用任一种化合物。

如有必要还可添加受阻酚系、各种胺类抗氧化剂，苯并三唑类、受阻胺类的紫外线吸收剂，酰胺蜡、褐煤蜡等光滑剂，各种碳化二亚

胺化合物等的分解抑制剂，氧化钛、红色氧化铁等各种颜料，气体变黄抑制剂(gas yellowing inhibitors)等聚合物添加剂。

另外，作为聚合物的聚合方法，有连续熔融聚合法，还原固化法(vat curing method)，带式法(belt method)，捏合法(kneader method)等各种方法，本发明可使用任一种聚合方法。

热可塑性聚氨酯的硬度基本上取决于所述各组成的配合比例，但即使是同样的配合比例，其硬度也会根据坚硬部分与柔软部分的比例、坚硬部分的长度、以及相分离状态等有所变化。本发明使用的热可塑性聚氨酯优选为坚硬部分较长、比例较大，且维卡软化温度高的聚氨酯。具体地说，优选为肖氏 A 硬度在 92 以上，维卡软化温度在 120℃以上的热可塑性聚氨酯。

在本发明的另一种优选实施方案中，在用熔喷法纺丝之前，先对热可塑性聚氨酯进行脱水，使其水分含量在 150ppm 以下，优选在 110ppm 以下，更优选在 70ppm 以下，然后熔融，其理由如下。

本发明中使用的“肖氏 A 硬度在 92 以上的硬热可塑性聚氨酯”与现有的在熔喷无纺布中使用的热可塑性聚氨酯相比，具有熔点高，熔融粘度很高的特性。例如，肖氏 A 硬度为 85 的热可塑性聚氨酯在 190℃下测定的熔融粘度约为 5000~50000 泊(Poise)，与之相比，本发明中使用的热可塑性聚氨酯为 10 万~100 万泊。

然而，在熔喷纺丝中，要通过加热空气将熔融聚合物拉伸至适当的纤维直径，故不拘泥于聚氨酯的组成，要使从喷嘴喷出时的熔融粘度显著降低。由此，对本发明中使用的高粘度的热可塑性聚氨酯进行熔喷纺丝时，必须在非常高的温度下进行纺丝，然而在高温下熔融热可塑性聚氨酯时会发生剧烈的热分解。通常，已知氨基甲酸乙酯结合超过 230℃，就会剧烈分解，在热分解剧烈的条件下对热可塑性聚氨酯实施熔喷纺丝，最坏的情况为从喷嘴喷出的熔融聚合物起泡沫，无法形成丝。

并且，在热分解较少的条件下，可得到不断丝的无纺布，但拉伸强度低下，得到的所述无纺布的力学性质恶劣。引起所述力学性质低下的原因，推测为热可塑性聚氨酯在熔融中发生化学变化导致分子量降低，或形成丝后坚硬部分的结晶化、再排列不充分所至。

因此，在本发明中，通过在进行熔喷纺丝前使热可塑性聚氨酯的水分含量降低到 150ppm, 优选在 110ppm 以下，更优选在 70ppm 以下，可将使用高硬度聚合物所产生的所述恶劣影响抑制到最小。

本发明的另一种优选实施方案为，在比维卡软化温度低 35℃以上的温度下将丝堆积、层叠成薄片状。其理由如下。

从通过将用于本发明的热可塑性聚氨酯进行熔喷纺丝而得到聚氨酯弹性纤维无纺布可看出，丝之间的相互粘接不仅对拉伸强度而且对撕裂强度产生很大的影响。但也不是完全如此，通常，当丝之间的相互粘接力加强，则拉伸强度增加而撕裂强度降低。因此，为了得到拉伸强度和撕裂强度均衡的无纺布，就要使所述丝之间的相互粘接力最适当。

控制丝之间相互粘接力的最有效的方法为：在一边用高温气流将从喷嘴喷出的熔融聚合物细化、冷却，一边将其堆积、层叠在传送网上时，控制丝的堆积点温度。该堆积点温度根据熔融温度、高温气体的温度或流量等而有所变化，对其影响最大的条件为从喷嘴到传送网的距离。即。在其它条件相同时，如喷嘴到传送网的距离远则丝的堆积点温度低。并且，在传送网下吸引加热空气也是控制丝的堆积点温度的重要条件。即在传送网下加热空气的吸引量越大，堆积点温度越低。另外，吸引量设定在加热空气流量的两倍以上，优选设定在三倍以上。

所述堆积点温度可以氨基甲酸乙酯聚合物的维卡软化温度为基准而设定。即，当在高于维卡软化温度的状态下堆积时，因丝的固化不充分，故形成类似于薄膜的无纺布，当冷却至维卡软化温度以下时，与维卡软化温度的差大致成比例，丝之间的相互粘接力低下。

因此，在本发明中，冷却至温度差为 35℃以上后，通过堆积、层叠，确保 5.5gf 以上的高撕裂强度，以替代将拉伸强度控制在一定的值。另外，通过层叠加工、柔软加工、热处理加工、模压加工等各种后续加工，可进一步提高撕裂强度。

如上所述，本发明的具有高撕裂强度的无纺布可按下述方法得到：将高硬度的氨基甲酸乙酯聚合物在化学变化最小的状态下进行熔喷纺丝，保持堆积时丝的粘接力比较弱，并保持构成无纺布的丝本身的自

由度较大。据推测，通过保持丝本身的自由度而提高撕裂强度的原因与要切断部分的许多丝有关，因为应力不能集中到一点。

另外，本发明的构成聚氨酯弹性纤维无纺布的丝的纤维直径优选在 5~50μm。因为虽然纤维直径越细制成的无纺布越柔软，但如果纤维直径在 5μm 以下，则撕裂强度低下。

通过将本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料，在其表面贴一层氨基甲酸乙酯弹性体等表皮层，可得到拉伸延伸率在 100%以上，50%伸长回复率在 75%以上，每单位重量的撕裂强度在 2.5gf 以上，优选在 3.0gf 以上的、兼具优良伸缩性能和高撕裂强度的合成皮革。另外，无纺布的单位重量通常在 25~500g/m^2 的范围内。作为合成皮革的基础材料使用的情况下，50~400g/m^2 较适合。

普通合成皮革的结构是在非伸缩性纤维物质构成的编织物、无纺布等上贴上由聚氨酯制成的表皮层，这种合成皮革主要由两种方法制造而成。第 1 种方法为：从涂敷在作为基础材料的纤维质层上的氨基甲酸乙酯溶液，使氨基甲酸乙酯层在水中再生的湿式法；第 2 种方法为：以将粘接剂涂敷在其它工序中制造的表皮层上，然后将其贴在作为基础材料的纤维质层上的方法为代表的干式法。两种方法中，干式法适用于制造本发明的合成皮革。另外，通过干式法制造的合成皮革的结构通常为：在具有 0.3~1.5mm 厚度的纤维质基础材料上，借助 20~150μm 的粘接层，强固粘接厚度为 10~70μm 的聚氨酯类表皮层。

在本发明的合成皮革中使用的表皮层，是用将表皮用聚氨酯溶液涂在带纹路的脱膜纸上，然后在干燥炉中进行干燥的方法，或用使表皮用聚氨酯树脂的浆状液体或分散液干燥、凝固，加工成海绵状（sponge-like）的方法制造的。

对于在作为基础材料的聚氨酯弹性纤维无纺布与表皮层之间的粘接，可使用粘接剂溶液，所述粘接剂溶液的主要成分为通常使用的具有反应性的聚氨酯树脂和交联剂以及反应催化剂。在所述粘接剂溶液中，那些仅使用对 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲替乙酰胺(DMAc)等氨基甲酸乙酯有强溶解性的极性溶剂的粘接剂溶液，因其容易使本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布溶解，故不希望被使用。

在本发明中，希望使用不使氨基甲酸乙酯溶解的水系粘接剂，或

使氨基甲酸乙酯膨胀湿润却不使之溶解的、含有丁酮(MEK)、甲苯等溶剂的粘接剂溶液，或使用这些与 DMF 或 DMAc 的混合溶剂的粘接剂溶液，完全不使用溶剂即可粘接的氨基甲酸乙酯系热熔粘接剂特别适用于本发明。并且，热熔粘接剂具有两种类型：一种为在熔融状态下涂敷在粘接部处，在其固化之前使其粘接的喷雾类型；另一种为在薄膜状态或无纺布状态下，将固体的粘接剂夹在粘接部分，使其加热熔融粘接的类型，可使用任一种类型。

并且，本发明的合成皮革也可对粘贴表皮层前的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布进行热压加工、针击加工、捏合加工或浸渍弹性聚合物加工等，在改良无纺布的物理性质后，再进行粘接表皮层的加工。

本发明的合成皮革例如可按如下所述制造。首先，用涂料器以 50~200g/m^2 的程度在带纹路的脱膜纸上涂敷表皮用氨基甲酸乙酯树脂溶液，之后在热炉中进行干燥。然后，在该表皮上涂敷 100~300g/m^2 的氨基甲酸乙酯系粘接剂溶液，当溶剂充分渗入后，用压力辊将进给的聚氨酯弹性纤维无纺布重叠夹紧，在聚氨酯弹性纤维无纺布中适当地挤入粘接剂，在该状态下使其老化，在反应性粘接剂反应后，将脱膜纸除去取下得到的合成皮革。另外，在粘接剂的反应不足时，在 60~100℃的老化加工中使反应结束。并且，本发明使用的表皮层和粘接剂优选使用具有良好伸缩性和优良透湿性的材料。

本发明的合成皮革为由氨基甲酸乙酯伸缩性无纺布、粘接剂层、表皮层构成的三层结构。然而，这种结构的合成皮革的拉伸延伸率、伸长回复率、撕裂强度等物理性质，与作为基础材料的纤维质层的物理性质有很大关系。例如，作为结构类似的具有伸缩性的合成皮革，已知将具有伸缩性的尼龙经编织物或伸缩性织物作为基础材料，在其上粘贴表皮层的合成皮革。所述合成皮革具有作为尼龙丝制品的特征的大拉伸强度和高撕裂强度，但是有拉伸延伸率小，伸长回复率显著低下的缺点。与之相比，本发明的合成皮革具有优良的伸缩性和每单位重量 2.5gf 以上的大的撕裂强度。

在合成皮革中需要每单位重量 2.5gf 以上的撕裂强度，其理由是，将合成皮革在鞋、片材或家具等用途中使用时具有耐久性。例如，当形成小孔时，如撕裂强度小的合成皮革则从该处破损容易扩大，但撕

裂强度为每单位强度 2.5gf 以上，优选在 3.0gf 以上的合成皮革，则不会发生破损从该小孔扩大的现象。

对本发明的合成皮革可进行现有的合成皮革所不能的鲜明的压纹加工，一登尼尔形成压纹印，即使反复进行剧烈的伸长回复也不会削减其鲜明度，同时还可加工至极微小的曲率，加工后的形态即使施加剧烈的外力也不会被损坏，其性能惊人。所述惊人的性能被认为反映了适合聚氨酯弹性纤维无纺布所具有的任何形式的适当的柔软性和具有较硬聚氨酯的坚硬部分的优良的热固性。

具体实施方案

下面说明本发明的实施例，但本发明并不限于所述实施例。

（实施例 1）

通过将两末端的羟基分子量 2000 的聚丁烯己二酸酯(PBA)、4，4'-二苯基·甲烷·二异氰酸酯(MDI)、以及 1，4-丁二醇(BD)按 PBA/MDI/BD=80/59/17.5 的重量比进行混合，在一步法（one shot）的方式下，用两轴聚合机进行熔融聚合，可得到肖氏 A 硬度为 95，维卡软化温度为 120℃的热可塑性聚氨酯。然后，可使用松井制作所（株）的斗式干燥机，在氮气气氛下，干燥温度 100℃下脱水干燥 6 小时。如用 Karl Fischer 法测量该热可塑性聚氨酯的水分含量，结果为 100ppm。并且，聚合物中的氮含量为 4.22 重量%。

然后，在该热可塑性聚氨酯熔融后，导入间隔 2mm 配置的 0.5mm φ喷嘴的熔喷纺丝设备中，在 0.36g/分钟的条件下从各个喷嘴孔喷出，通过在从喷嘴两侧喷出的加热空气(236℃, 9.2Nl/cm/分钟)中进行细化、固化，形成纤维直径约 20μm 的丝，将所述丝吹散到距离喷嘴 20cm 的移动传送网上，同时通过设置在传送网正下方的吸引装置，用三倍于加热空气的吸引量(吸引速度=6m/s)进行吸引，得到单位重量 90g/m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时的纺丝温度为 234℃,传送网上的丝的堆积点温度为 80℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 40℃。丝堆积点温度是通过日本航空电子控制系统株式会社制造的红外线热图象装置(Neo Thermo TVS-610)进行测定的。

(实施例 2)

除了使用重量比 PBA/MDI/BD=66/82/26.5、肖氏 A 硬度为 97(肖氏

D 硬度为 64)、维卡软化温度为 125℃的热可塑性聚氨酯以外，用与实施例 1 同样的方法，得到单位重量为 90g/m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时纺丝温度为 245℃，加热空气温度为 247℃，加热空气风量为 9.2Nl/cm/分钟，传送网上的丝的堆积点温度为 81℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 44℃。并且，所使用的热可塑性聚氨酯的聚合物中的氮含量为 5.26 重量%。

(实施例 3)

使用与实施例 1 中相同的斗式干燥机，在氮气气氛下，将在实施例 1 中使用的热可塑性聚氨酯在干燥温度为 100℃的条件下进行 8 小时脱水干燥，使聚合物的水分含量达到 70ppm 之后，在与实施例 1 相同的条件下，制造单位重量为 180g/ m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 80℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 40℃。

(实施例 4)

使用与实施例 1 中相同的斗式干燥机，在氮气气氛下，将在实施例 1 中使用的热可塑性聚氨酯在干燥温度为 100℃的条件下进行 4 小时脱水干燥，使聚合物的水分含量达到 150ppm 之后，在与实施例 1 相同的条件下，制造单位重量为 180g/ m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 80℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 40℃。

(实施例 5)

除了喷嘴与移动传送网之间的距离为 25cm 之外，在与实施例 3 相同的制造条件下，制造单位重量 150 g/ m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 85℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点的温度之差为 35℃。

(实施例 6)

除了喷嘴与移动传送网之间的距离为 30cm 之外，在与实施例 3 相同的制造条件下，制造单位重量 150 g/ m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 80℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点的温度之差为 40℃。

(实施例 7)

除了喷嘴与移动传送网之间的距离为 35cm 这一点，在与实施例 3 相同的制造条件下，制造单位重量 150 g/ m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 78℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点的温度之差为 42℃。

（实施例 8）

通过将分子量 2000 的聚碳酸亚己基酯二醇(PC)、4，4'-二苯基·甲烷·二异氰酸酯(MDI)、以及 1，4-丁二醇(BD)按 PC/MDI/BD=66/92/30 的重量比进行混合，以一步法的方式，用两轴聚合机进行熔融聚合，可得到肖氏 A 硬度为 98(肖氏 D 硬度为 70)、维卡软化温度为 137℃的热可塑性聚氨酯。然后，可使用松井制作所（株）的斗式干燥机，将该热可塑性聚氨酯在氮气气氛下，干燥温度 100℃下脱水干燥 10 小时。如用 Karl Fischer 法测量该热可塑性聚氨酯的水分含量，其结果为 50 ppm。并且，聚合物中的氮含量为 5.48 重量%。

然后，在该热可塑性聚氨酯熔融后，导入间隔 2mm 配置的 0.5mm φ喷嘴的熔喷纺丝设备中，在 0.45g/分钟的条件下从各个喷嘴孔喷出，通过在从喷嘴两侧喷出的加热空气(248℃, 9.2Nl/cm/分钟)中进行细化、固化，形成纤维直径约 20μm 的丝，将所述丝吹散到距离喷嘴 20cm 的移动传送网上，得到单位重量 250g/m^2 氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时纺丝温度为 247℃,传送网上的丝的堆积点温度为 82℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 55℃。

(比较例 1)

特开昭 59-223347 号公报中记载了在与实施例 1 相同的条件下，将羟值 102 的聚丁二醇(PTMG)、MDI 以及 1，4-二(β-羟基乙氧基)苯(BHEB)按 PTMG/MDI/BHEB=5548/1953/499 的重量比进行混合，通过用捏合(kneader)法进行聚合，得到肖氏 A 硬度为 82、维卡软化温度为 90℃的热可塑性聚氨酯。所述热可塑性聚氨酯与实施例 1 一样，脱水干燥至水分含量为 100ppm 后，用与实施例 1 相同的方法，制造单位重量为 90g/m^2 的聚氨酯弹性纤维无纺布。另外，此时的纺丝温度为 215℃，加热空气温度为 217℃，加热空气风量为 9.2Nl/cm/分钟，传送网上的丝的堆积点温度为 75℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 15℃。并且，聚合物中的氮含量为 2.73 重量%。

(比较例 2)

特开平 6-293117 号公报中记载了在与实施例 1 相同的条件下，将羟值 56 的 PBA、MDI 和 BD 按 PBA/MDI/BD=1160/660/179 的重量比进行混合，通过用混合法进行聚合，得到肖氏 A 硬度为 88、维卡软化温度为 105℃的热可塑性聚氨酯。所述热可塑性聚氨酯与实施例 1 一样，脱水干燥至水分含量为 100ppm 后，用与实施例 1 相同的方法，制造单位重量为 90g/m^2 的聚氨酯弹性纤维无纺布。另外，此时的纺丝温度为 225℃，加热空气温度为 227℃，加热空气风量为 9.2Nl/cm/分钟，传送网上的丝的堆积点温度为 78℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 27℃。并且，聚合物中的氮含量为 3.69 重量%。

(比较例 3)

通过用松井制作所（株）的斗式干燥机，将实施例 1 中使用的热可塑性聚氨酯在氮气气氛中，干燥温度为 100℃下脱水干燥 2.5 小时，得到用 Karl Fischer 法测量的水分含量为 220ppm 的干燥聚合物。使用该干燥聚合物，除了纺丝温度和加热空气温度降低 5℃以外，在与实施例 1 相同的制造条件下，制造单位重量为 180g/m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 80℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 40℃。

(比较例 4)

通过用松井制作所(株)的斗式干燥机，将在实施例 1 中使用的热可塑性聚氨酯在氮气气氛下，干燥温度 100℃下脱水干燥 2 小时，得到用 Karl Fischer 法测定的水分含量为 350ppm 的干燥聚合物。然后，使用所述干燥聚合物，进行与实施例 1 相同的熔喷纺丝，然而从喷嘴喷出的熔融聚合物起泡严重，丝被切断，无法制造无纺布。

(比较例 5)

除了喷嘴与移动传送网之间的距离为 10cm 之外，在与实施例 3 相同的制造条件下，制造单位重量为 150g/m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 105℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 15℃。

(比较例 6)

除了喷嘴与移动传送网之间的距离为 15cm 之外，在与实施例 3 相

同的制造条件下，制造单位重量为 150g/m^2 的氨基甲酸乙酯弹性纤维无纺布。另外，此时传送网上的丝的堆积点温度为 94℃，聚合物的维卡软化温度与堆积点温度之差为 26℃。

关于上述各实施例和比较例，对拉伸强度，拉伸延伸率，撕裂强度以及 50%伸长回复率进行了测定，其结果示于表 1 和表 2。另外，热可塑性聚氨酯的维卡软化温度用 JIS K 7206, 热可塑性聚氨酯的肖氏 A 硬度(肖氏 D 硬度)用 JIS K 6301, 无纺布的单位重量用 JIS L 1096 6.4, 拉伸强度及拉伸延伸率用 JIS L 1096 6.12.1 B (样品宽度：2cm; 夹头间隔 5cm; 拉伸速度 20cm/min), 50%伸长回复率用 JIS L 1096 6.13.1 A(样品宽度：2cm; 夹头间隔：5cm; 拉伸、回复速度 20cm/min；第一次的 50%拉伸后不停歇地立即回复，接着，不停歇地进行第二次的 50%拉伸)，撕裂强度用 JIS L 1085 5.5 A-1(single tongue method)；软硬度用 JIS L 1096 6.19.1 A(45 度悬臂法)所记载的方法分别进行测定。

[表 1]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚合物	成分比例（重量比）		PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 66/82/26.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PC/MDI/BD 66/92/30
	肖氏 A 硬度		95	97	95	95	95	95	95	98
	维卡软化温度[℃]		120	125	120	120	120	120	120	137
制造条件	水分含量[ppm]		100	100	70	150	70	70	70	50
	纺丝温度[℃]		234	245	234	234	234	234	234	247
	加热空气温度[℃]		236	247	236	236	236	236	236	248
	加热空气风量[Nl/cm/分钟]		9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
	堆积点温度[℃]		80	81	80	80	85	80	78	82
	温度差[℃]		40	44	40	40	35	40	42	55
物理性质	单位重量[g/m^2]		90	90	180	180	150	150	150	250
	拉伸强度[gf/2cm/单位重量]	纵	22	25	22	21	23	22	19	20
		横	17	20	18	16	19	15	16	18
	拉伸延伸率[%]	纵	310	150	310	320	364	340	290	139
		横	310	150	310	320	360	330	280	110
	撕裂强度[gf/单位重量]	纵	7.0	12.0	7.0	6.0	7.5	8.0	11.0	10.2
		横	6.0	12.1	6.9	6.5	7.8	8.2	10.8	11.9
	50%伸长回复率[%]	纵	92	82	94	92	92	91	90	76
		横	92	82	94	92	92	91	90	76
	软硬度[mm]	纵	59	75	85	84	80	80	80	150 以上
		横	43	68	75	76	69	68	69	150 以上

[表 2]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
聚合物	成分比例（重量比）		PTMG/MDI/BHEB 5548/1953/499	PBA/MDI/BD 1160/660/179	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5	PBA/MDI/BD 80/59/17.5
	肖氏 A 硬度		82	88	95	95	95	95
	维卡软化温度[℃]		90	105	120	120	120	120
制造条件	水分含量[ppm]		100	100	220	350	70	70
	纺丝温度[℃]		215	225	229	-	234	234
	加热空气温度[℃]		217	227	231	-	236	236
	加热空气风量[Nl/cm/分钟]		9.2	9.2	9.2	-	9.2	9.2
	堆积点温度[℃]		75	78	80	-	105	94
	温度差[℃]		15	27	40	-	15	26
物理性质	单位重量[g/m^2]		90	90	180	-	150	150
	拉伸强度[gf/2cm/单位重量]	纵	14	20	20	-	35	32
		横	12	18	18	-	32	27
	拉伸延伸率[%]	纵	600	410	250	-	390	370
		横	580	400	240	-	390	365
	撕裂强度[gf/单位重量]	纵	3.0	4.0	4.4	-	4.2	4.5
		横	3.0	4.1	4.1	-	3.9	4.4
	50%伸长回复率[%]	纵	95	93	90	-	93	92
		横	95	93	90	-	93	92
	软硬度[mm]	纵	23	34	83	-	80	81
		横	21	30	75	-	69	71

由表 1 可知，使用肖氏 A 硬度在 92 以上，水分含量在 150ppm 以下的热可塑性聚氨酯，在热可塑性聚氨酯的维卡软化温度与传送网上的丝的堆积点温度之差为 35℃以上的条件下，所制造的实施例 1~8 的聚氨酯弹性纤维无纺布的拉伸延伸率在 100%以上，撕裂强度为每单位重量 5.5gf 以上，50%伸长回复率在 75%以上，具备优良的伸缩性和高撕裂强度。

由表 2 可知，在使用水分含量在 150ppm 以下，肖氏 A 硬度在 92 以下的热可塑性聚氨酯，热可塑性聚氨酯的维卡软化温度与传送网上的丝的堆积点温度之差在 35℃以下的条件下，所制造的比较例 1 和比较例 2 的聚氨酯弹性纤维无纺布的拉伸延伸率在 400%以上，50%伸长回复率在 90%以上，具备优良的伸缩性，但是只能确保每单位重量 3~4gf 的撕裂强度。

并且，由表 2 可知，使用肖氏 A 硬度在 92 以上、水分含量为 150ppm 以上的热可塑性聚氨酯的比较例 3 的聚氨酯弹性纤维无纺布，虽然是在热可塑性聚氨酯的维卡软化温度与传送网上的丝的堆积点温度之差为 35℃以上的条件下制造的，但无法确保每单位重量 5.5gf 以上的高撕裂强度，特别是在使用 350ppm 的水分含量高的热可塑性聚氨酯的比较例 4 中，不能进行上述熔喷纺丝。

另外，在使用肖氏 A 硬度在 92 以上，水分含量在 150 以下的热可塑性聚氨酯时，在热可塑性聚氨酯的维卡软化温度与传送网上的丝的堆积点温度之差在 35℃以下的条件下制造的比较例 5 和比较例 6 的聚氨酯弹性纤维无纺布，如表 2 所示，无法确保每单位重量 5.5gf 以上的高撕裂强度。

如上所述，可知为了得到具有拉伸延伸率在 100%以上，50%伸长回复率在 75%以上的优良伸缩性能，且每单位重量 5.5gf 以上的高撕裂强度的聚氨酯弹性纤维无纺布，重要一点就要使用肖氏 A 硬度在 92 以上、水分含量在 150ppm 以下的热可塑性聚氨酯，同时将进行熔喷纺丝时的丝的堆积点温度设定为比热可塑性聚氨酯的维卡软化温度低 35℃以上。

下面，对使用本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布的合成皮革的实施例进行说明。

(实施例 9)

在由贴在脱膜纸上的厚度为 30μm 的干式氨基甲酸乙酯薄片形成的合成皮革用表皮层上，涂敷由 100 的重量份的 C-4010(大日本油墨株式会社生产)，8 重量份的 Coronate L(日本聚氨酯工业株式会社生产)，5 重量份的 Accel S(大日本油墨株式会社生产)，40 重量份(20/20 重量份)的溶剂(甲基乙基甲酮)制成的氨基甲酸乙酯系粘接剂 85g/m^2，然后，在 80℃下连续进行干燥除去溶剂，之后，将实施例 1 的聚氨酯弹性纤维无纺布重叠，作为基础材料层，用压着辊压紧，适量地向无纺布中挤入粘接剂后，在 60℃下热处理 24 小时，最后剥去脱膜纸得到合成皮革。另外，所使用的合成皮革用表皮层的物理性质见表 3。

[表 3]

厚度[mm]		0.03
单位重量[g/m^2]		22
拉伸强度[gf/2cm]	(纵)	1000
	(横)	540
拉伸延伸率[%]	(纵)	230
	(横)	140
撕裂强度[gf/单位重量]	(纵)	3.2
	(横)	2.7
50%伸长回复率[%]	(纵)	91
	(横)	91

(实施例 10)

除了使用实施例 2 的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料层之外，用与实施例 9 相同的方法制造合成皮革。

(实施例 11)

在实施例 9 中使用的合成皮革表面上，涂敷由 100 重量份的 UD-760(大日精化工业株式会社生产)、15 重量份的 UD 交联剂(大日精化工业株式会社生产)、10 重量份的 UD-102 反应催化剂(大日精化工业株式会社生产)、以及 50 重量份的溶剂(N,N-二甲基甲酰胺/丁酮(25/25 重量份))制成的反应性氨基甲酸乙酯粘接剂 125g/m^2，然后，使用连续式干燥机，通过将干燥机的入口部、中央部和出口部分别设定为 60℃、80℃、100℃进行连续干燥而除去溶剂，之后，在加热到 100℃的状态

下，将作为基础材料层的实施例 8 的聚氨酯弹性纤维无纺布热压着，卷成卷状。将该卷在 60℃下保持 24 小时，使反应性氨基甲酸乙酯粘接剂反应后，剥去脱膜纸得到合成皮革。

(比较例 7)

除了使用比较例 1 的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料层以外，用与实施例 9 相同的方法制造合成皮革。

(比较例 8)

除了使用比较例 2 的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料层以外，用与实施例 9 相同的方法制造合成皮革。

(比较例 9)

除了使用 40 登尼尔(deniers)10 丝的 6-尼龙丝编织的半经编织物作为基础材料层以外，用与实施例 9 相同的方法制造合成皮革。

(比较例 10)

对由 1.2 登尼尔的尼龙短纤维制成的织物实施针冲孔，然后，实施热收缩处理后，在浓度为 18%的氨基甲酸乙酯溶液中进行浸渍处理，干燥后得到伸缩强的尼龙无纺布。将该尼龙无纺布切成厚度为 0.8mm。除了将所述切成的无纺布作为基础材料层使用以外，与实施例 11 同样粘贴表皮层，制成合成皮革。

关于上述各实施例和比较例的合成皮革，已对其拉伸强度、拉伸延伸率、撕裂强度以及 50%伸长回复率进行了测定，结果示于表 4。另外，合成皮革的厚度和单位重量用 JIS K 6505 中记载的方法进行测定，拉伸强度和拉伸延伸率用 JIS K 6550 中记载的方法进行测定，50%伸长回复率用与无纺布相同的方法进行测定，撕裂强度用 JIS K 6550 中记载的方法进行测定。

[表 4]

			实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
表皮层	素材		干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片	干式氨基甲酸乙酯薄片
	厚度[mm]		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	单位重量[g/m^2]		22	22	22	22	22	22	22
粘接层	素材		氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂	氨基甲酸乙酯系粘接剂
	厚度[mm]		0.06	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06	0.09
	单位重量[g/m^2]		63	63	86	63	63	63	86
基础材料层	种类		氨基甲酸乙酯无纺布(实施例1)	氨基甲酸乙酯无纺布(实施例2)	氨基甲酸乙酯无纺布(实施例8)	氨基甲酸乙酯无纺布(比较例1)	氨基甲酸乙酯无纺布(比较例2)	半经编织物	尼龙无纺布
	厚度[mm]		0.33	0.34	0.93	0.32	0.32	0.34	0.80
	单位重量[g/m^2]		90	90	250	90	90	95	270
物理性质	厚度[mm]		0.42	0.43	1.05	0.41	0.41	0.43	0.92
	单位重量[g/m^2]		175	175	358	175	175	180	378
	拉伸强度[kgf/cm]	(纵)	2.2	2.6	4.0	1.3	1.6	6.0	8.0
		(横)	1.8	2.0	4.2	1.3	1.6	4.3	7.8
	拉伸延伸率[%]	(纵)	280	230	260	450	360	40	80
		(横)	270	240	290	450	350	90	130
	撕裂强度[gf/单位重量]	(纵)	3.0	6.2	10.4	1.2	1.6	10.0	16.0
		(横)	3.2	5.3	8.5	1.5	2.1	9.0	12.6
	50%拉伸回复率[%]	(纵)	89	80	76	92	91	-	58
		(横)	89	80	77	92	90	70	60

由表 4 可知，将本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布(实施例 1、2、8)作为基础材料层使用的实施例 9、实施例 10 和实施例 11 的合成皮革，具有拉伸延伸率 100%以上，50%伸长回复率在 75%以上的优良的伸缩性能，并且，还具有每单位重量 2.5gf 以上的高撕裂强度，然而，将比较例 1、2 的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料层使用的比较例 7 和比较例 8 的合成皮革，虽然具有优良的伸缩性，但无法确保充分的拉伸强度和撕裂强度。

并且，将半经编织物作为基础材料层使用的比较例 9 的合成皮革，虽然能确保作为尼龙丝的特征的高拉伸强度和撕裂强度，但制成的是拉伸延伸率低，伸长回复率明显低的伸缩性能恶劣的合成皮革。另外，将尼龙无纺布作为基础材料层使用的比较例 10，在横向的拉伸延伸率为 130%，可确保高撕裂强度，但得到的是 50%伸长回复率恶劣的合成皮革。

另外，在上述实施例中，是将干式氨基甲酸乙酯薄片作为表皮层使用，但也可使用发泡氨基甲酸乙酯薄片、氯化乙烯薄片或尼龙系弹性薄片。但是，考虑到回收再利用，优选使用表皮层和基础材料层为同种材料，故在将本发明的聚氨酯弹性纤维无纺布作为基础材料层使用时，优选使用氨基甲酸乙酯薄片制成的表皮层。

工业上的可利用性

本发明的合成皮革，利用上述优良的伸缩性和柔软性，适用于网球、高尔夫球、陆上竞技等中使用的运动鞋，发挥其压纹加工性、一体成型性的特点，也可在家具、片材等中使用。并且，加上所述柔软性和伸缩性，还可适用于发挥优良悬垂性的外套衣料等。