



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112105775 A

(43) 申请公布日 2020.12.18

(21) 申请号 201980030240.7

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22) 申请日 2019.04.19

代理人 王利波

(30) 优先权数据

2018-090999 2018.05.09 JP

(51) Int.Cl.

D06N 3/14 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/20 (2006.01)

2020.11.04

B32B 27/40 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08L 75/08 (2006.01)

PCT/JP2019/016820 2019.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/216164 JA 2019.11.14

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县

(72) 发明人 芦田哲哉 原宽齐

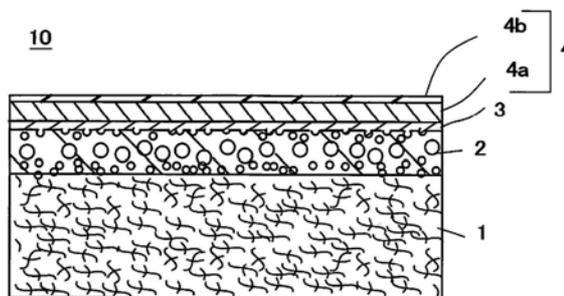
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

粒面皮革状片

(57) 摘要

本发明提供一种粒面皮革状片,其具有包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜,其中,聚氨酯表皮膜包含唑吡啉酮类红色颜料,被着色为L*a*b*表色系统中L*值≤80、a*值≥20、b*值≤15的红色,使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,在辐照度500±50W/m²的条件下以黑板温度63℃对所述粒面皮革状片进行100小时碳弧照射后,在20℃的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验时在表面产生裂纹的循环为10万次循环以上。



1. 一种粒面皮革状片,其具有包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜,其中,
所述聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮类红色颜料,被着色为L*a*b*表色系统中L*值 ≤ 80 、a*值 ≥ 20 、b*值 ≤ 15 的红色,
使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,在辐照度 $500 \pm 50 \text{W/m}^2$ 的条件下以黑板温度 63°C 对所述粒面皮革状片进行100小时碳弧照射后,在 20°C 的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验时在表面产生裂纹的循环为10万次循环以上。
2. 根据权利要求1所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯表皮膜包含2~10质量%的喹吡啶酮类红色颜料作为有效成分。
3. 根据权利要求1或2所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯表皮膜包含0.05~0.3质量%的受阻胺光稳定剂。
4. 根据权利要求1或2所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯表皮膜包含0.05~0.2质量%的受阻胺光稳定剂。
5. 根据权利要求3或4所述的粒面皮革状片,其中,所述受阻胺光稳定剂相对于所述喹吡啶酮类红色颜料的比例为0.5~5质量%。
6. 根据权利要求3~5中任一项所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯表皮膜进一步包含酚类抗氧剂。
7. 根据权利要求6所述的粒面皮革状片,其包含0.01~0.5质量%的所述酚类抗氧剂作为有效成分。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯表皮膜所包含的全部聚氨酯中的所述聚醚类聚氨酯的含有比例为60质量%以上。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粒面皮革状片,其具备:纤维基材、层叠于纤维基材的聚氨酯多孔层、所述聚氨酯表皮膜、以及粘接所述聚氨酯多孔层和所述聚氨酯表皮膜的聚氨酯粘接层,
所述聚氨酯表皮膜包含聚氨酯中间层、以及层叠于聚氨酯中间层的聚氨酯最表层。
10. 根据权利要求9所述的粒面皮革状片,其中,所述聚氨酯多孔层浸透至所述纤维基材的内部、且具有 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 的厚度。
11. 根据权利要求9或10所述的粒面皮革状片,其中,所述纤维基材包含尼龙类纤维的无纺布,所述尼龙纤维为中空纤维或莲藕状纤维。

粒面皮革状片

技术领域

[0001] 本发明涉及粒面皮革状片。

背景技术

[0002] 作为皮包、衣料、鞋等的材料,使用了具有粒面外观的人造革等粒面皮革状片。作为粒面皮革状片,已知有包含纤维基材和层叠于纤维基材上的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片。例如,作为耐久性得到改善的方向盘套用人造革,公开了一种方向盘套用人造革,其依次层叠有:包含长纤维型高密度极细丝无纺布的纤维基材;具有微小气孔的氨基甲酸酯气孔层;包含用于粘接氨基甲酸酯气孔层和聚氨酯表皮层的氨基甲酸酯类粘接剂的氨基甲酸酯粘接层;以及聚氨酯表皮层,所述聚氨酯表皮层是通过使异氰酸酯化合物与包含聚碳酸酯类多元醇、氟类多元醇及酯类多元醇的多元醇化合物聚合而制造的。

[0003] 粒面皮革状片通常进行着色来使用。已知有被着色为富于变化的红色系的粒面皮革状片。

[0004] 虽然不是与粒面皮革状片相关的技术,但例如下述专利文献2中公开了:在将聚氨酯树脂制造成双组分固化型聚氨酯树脂时,用喹吡啶酮红进行着色、添加受阻胺类光稳定剂作为光稳定剂。另外,下述专利文献3中公开了在包含颜料(B)、聚氨酯(A)、且进一步包含至少1种的阻聚剂或稳定剂(C)而成的水性分散液中,以喹吡啶酮红作为颜料(B),以受阻胺光稳定剂(HALS)作为稳定剂(C)。另外,下述专利文献4公开了在用于人造革、合成皮革或弹性纤维的聚氨酯树脂中添加喹吡啶酮类颜料、或添加受阻胺类紫外线吸收剂的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-8932号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2016-20549号公报

[0009] 专利文献3:日本特表2016-505648号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2015-052093号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 对于粒面皮革状片,已知将各种颜料组合而着色为富于变化的红色系的粒面皮革状片。在着色为红色系的粒面皮革状片中,极少数情况下会在作为粒面皮革状片的着色层的聚氨酯表皮膜上经时地产生裂纹。本发明人等为了对着色为红色系的聚氨酯表皮膜上产生裂纹的主要原因进行分析,研究了在聚氨酯表皮膜上产生裂纹的方法。其结果是,使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,以黑板温度63℃在辐照度 $500 \pm 50 \text{ W/m}^2$ 的条件下进行100小时碳弧照射后,通过在20℃的环境下使用挠曲试验机重复数万~数十万次循环的弯曲性试验的试验(以下,也称为耐光弯曲性试验),由此能够重现在表面产生的裂纹。

[0013] 因此,本发明人等基于耐光弯曲性试验的结果而对裂纹的原因进行了各种研究,

结果是得到了如下见解,在以较高的比例配合喹吡啶酮类红色颜料而着色为带有蓝色的红色时,产生裂纹的比例显著增高。另外,还得到了如下见解,特别是在将包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜和喹吡啶酮类红色颜料组合的情况下,产生裂纹的比例增高。因此,基于该见解,在着色为带有蓝色的红色的粒面皮革状片中,发现了能够抑制经时地产生的裂纹的粒面皮革状片,所述粒面皮革状片为包含喹吡啶酮类红色颜料的包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜。

[0014] 本发明的目的在于提供粒面皮革状片,其用喹吡啶酮类红色颜料着色为带有蓝色的红色,包含含有聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜,不容易经时地产生裂纹。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明的一个方面为一种粒面皮革状片,其是具有包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片,其中,聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮类红色颜料,被着色为 $L^*a^*b^*$ 表色系统中 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色,使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,以黑板温度 63°C 在辐照度 $500 \pm 50\text{W}/\text{m}^2$ 的条件下进行100小时碳弧照射后,在 20°C 的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验时,在表面产生裂纹的循环为10万次循环以上。这样的粒面皮革状片是包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜,被喹吡啶酮类红色颜料着色为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色。因此,这样的粒面皮革状片即使在店铺照明下被长期展示、在光照下长期使用,也不容易产生裂纹。

[0017] 从易于着色为 $L^*a^*b^*$ 表色系统中 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色的观点考虑,优选聚氨酯表皮膜包含2~10质量%的喹吡啶酮类红色颜料作为有效成分。

[0018] 另外,从对于上述那样的裂纹的耐性特别高的观点考虑,优选聚氨酯表皮膜包含0.05~0.3质量%的受阻胺类光稳定剂。另外,从不容易发生因受阻胺类光稳定剂渗出所导致的聚氨酯表皮膜的表面的变色的观点考虑,优选包含0.05~0.2质量%的受阻胺类光稳定剂。

[0019] 另外,从易于得到特别不容易经时地产生裂纹的粒面皮革状片的观点考虑,优选聚氨酯表皮膜中受阻胺光稳定剂相对于喹吡啶酮类红色颜料的比例为0.5~5质量%。

[0020] 另外,从易于得到对于裂纹的耐性特别高的粒面皮革状片的观点考虑,优选聚氨酯表皮膜进一步包含酚类抗氧化剂。作为聚氨酯表皮膜中的酚类抗氧化剂的有效成分,优选为0.01~0.5质量%。

[0021] 另外,作为聚氨酯表皮膜中包含的全部聚氨酯中的聚醚类聚氨酯的比例,从易于显著地产生本发明效果的观点考虑,优选为60质量%以上。

[0022] 另外,从特别不容易经时地产生裂纹的观点考虑,优选粒面皮革状片具备:纤维基材、层叠于纤维基材的聚氨酯多孔层、聚氨酯表皮膜、粘接聚氨酯多孔层和聚氨酯表皮膜的聚氨酯粘接层,聚氨酯表皮膜包含聚氨酯中间层和层叠于聚氨酯中间层的聚氨酯最表层。另外,作为聚氨酯多孔层,从不容易经时地产生裂纹的观点考虑,优选浸透至纤维基材的内部且具有 $100 \sim 600\mu\text{m}$ 的厚度。进一步,从特别不容易经时地产生裂纹的观点考虑,优选纤维基材包含尼龙类纤维的无纺布,所述尼龙类纤维为中空纤维或莲藕状纤维。

[0023] 发明的效果

[0024] 本发明为一种粒面皮革状片,其被喹吡啶酮类红色颜料着色为带有蓝色的红色、且包含含有聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜。此外,其为不容易经时地产生裂纹的粒面皮革

状片。

附图说明

[0025] 图1是实施方式的粒面人造革的剖面示意图。

[0026] 符号说明

[0027]	1	纤维基材
[0028]	2	聚氨酯多孔层
[0029]	3	聚氨酯粘接层
[0030]	4	聚氨酯表皮膜
[0031]	4a	聚氨酯中间层
[0032]	4b	聚氨酯最表层
[0033]	10	粒面皮革状片

具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的粒面皮革状片的一个实施方式进行详细说明。本实施方式的粒面皮革状片是具有包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片。聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮类红色颜料,被着色为L*a*b*表色系统中L*值 ≤ 80 、a*值 ≥ 20 、b*值 ≤ 15 的带有蓝色的红色。另外,其为如下粒面皮革状片,聚氨酯表皮膜在进行耐光弯曲性试验时在表面产生裂纹的循环为10万次循环以上,所述耐光弯曲性试验在使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯以黑板温度63°C在辐照度 $500 \pm 50 \text{W/m}^2$ 的条件下进行100小时碳弧照射后,在20°C的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验。

[0035] 图1是对作为粒面皮革状片的一个例子的粒面皮革状片10的层结构进行说明的剖面示意图。粒面皮革状片10具备:纤维基材1、层叠于纤维基材1的聚氨酯多孔层2、包含聚氨酯中间层4a和覆盖于聚氨酯中间层4a的聚氨酯最表层4b的聚氨酯表皮膜4、以及粘接聚氨酯多孔层2和聚氨酯表皮膜4的聚氨酯粘接层3。需要说明的是,粒面皮革状片并不限于这样的层结构,只要是具有纤维基材、以及包含层叠于纤维基材的聚醚类聚氨酯和喹吡啶酮类红色颜料的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片即可,没有特别限定。需要说明的是,在纤维基材上层叠有聚氨酯多孔层、在聚氨酯多孔层上层叠有聚氨酯表皮膜时,聚氨酯多孔层成为缓冲层而进一步提高耐光弯曲性,从这一点考虑是优选的。

[0036] 作为纤维基材,可以没有特别限定地使用无纺布、织物、编物、或将聚氨酯等高分子弹性体含浸赋予在它们中而成的基材等现有已知的用于制造人造革的人造革基材、合成皮革所使用的合成皮革基材。纤维基材的厚度也没有特别限定,例如,优选为 $300 \sim 3000 \mu\text{m}$,进一步优选为 $500 \sim 1500 \mu\text{m}$ 左右。另外,形成纤维基材的纤维的种类也没有特别限定,例如为尼龙类纤维、聚酯类纤维、聚烯烃类纤维、聚氨酯类纤维等,没有特别限定。

[0037] 另外,纤维的纤度、形态也没有特别限定。例如,可以是纤度超过1dtex的通常的纤维,也可以是低于1dtex的极细纤维。另外,纤维的形态可以是实心纤维,也可以是如中空纤维、莲藕状纤维那样的具有空隙的纤维。作为纤维基材,耐光弯曲性特别优异的观点考虑,优选包含尼龙类纤维的无纺布,所述尼龙类纤维为中空纤维或莲藕状纤维。

[0038] 用于形成聚氨酯多孔层、聚氨酯表皮膜的聚氨酯可以通过使包含高分子多元醇、

有机多异氰酸酯及扩链剂的氨基甲酸酯原料进行反应而得到。在制造粒面皮革状片时,聚氨酯可制备成有机溶剂溶液(例如,二甲基甲酰胺、甲乙酮、丙酮、甲苯等有机溶剂的溶液)、水性分散液或乳液。

[0039] 作为高分子多元醇的具体例子,例如可列举出:聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚(甲基四亚甲基二醇)等聚醚类多元醇;聚六亚甲基碳酸酯二醇、聚(3-甲基-1,5-亚戊基碳酸酯)二醇、聚五亚甲基碳酸酯二醇、聚四亚甲基碳酸酯二醇等聚碳酸酯类多元醇;聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸丙二醇酯二醇、聚癸二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸六亚甲基二醇酯二醇、聚(己二酸3-甲基-1,5-戊二醇酯)二醇、聚(癸二酸3-甲基-1,5-戊二醇酯)二元醇、聚己内酯二醇等聚酯类多元醇、或它们的共聚物等。这些化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0040] 另外,作为有机多异氰酸酯的具体例子,例如可列举出:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等包含芳香族类二异氰酸酯的难黄变型二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等脂肪族类或脂环族类二异氰酸酯等无黄变型二异氰酸酯等。另外,根据需要还可以组合使用3官能异氰酸酯、4官能异氰酸酯等多官能异氰酸酯。这些多异氰酸酯可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0041] 另外,作为扩链剂的具体例子,例如可列举出胍、乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺、九亚甲基二胺、苯二甲基二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪及其衍生物、己二酸二酰胍、间苯二甲酸二酰胍等二胺类;二亚乙基三胺等三胺类;三亚乙基四胺等四胺类;乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-双(β-羟基乙氧基)苯、1,4-环己烷二醇等二元醇类;三羟甲基丙烷等三元醇类;季戊四醇等戊醇类;氨基乙醇、氨基丙醇等氨基醇类等。这些扩链剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。另外,在进行扩链反应时,可以与扩链剂一起组合使用乙胺、丙胺、丁胺等一元胺类;4-氨基丁酸、6-氨基己酸等含有羧基的一元胺化合物;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等一元醇类。

[0042] 用于形成聚氨酯多孔层的聚氨酯例如可以通过如下方式形成:将进行湿式凝固的聚氨酯的溶液涂布于纤维基材的表面后,浸渍于水性的凝固浴,使多孔的聚氨酯凝固。另外,对于聚氨酯多孔层而言,为了赋予纤维基材的形态稳定性等,可以渗透至其内部。在该情况下,预先使聚氨酯溶液含浸于纤维基材,进一步在此基础上,在涂覆聚氨酯溶液后,浸渍于水性的凝固浴中使其凝固,由此也能够对纤维基材的内部赋予聚氨酯多孔性。聚氨酯多孔层的厚度例如优选为100~600μm,进一步优选为200~400μm左右。

[0043] 包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮类红色颜料,被着色为L*a*b*表色系统中L*值≤80、a*值≥20、b*值≤15的带有蓝色的红色。

[0044] 聚醚类聚氨酯只要是通过使包含聚醚类多元醇作为高分子多元醇的氨基甲酸酯原料反应而得到的聚氨酯即可,没有特别限定。具体而言,可列举出:通过使包含聚醚类多元醇作为高分子多元醇、包含作为芳香族类二异氰酸酯的难黄变型二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯的氨基甲酸酯单体成分进行聚合而得到的难黄变型聚醚类聚氨酯;通过使包含聚醚类多元醇作为高分子多元醇、包含作为脂肪族类或脂环族类二异氰酸酯的无黄变型二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯的氨基甲酸酯单体成分进行聚合而得到的无黄变型聚醚类聚氨酯。这些化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0045] 作为聚氨酯表皮膜中包含的全部聚氨酯中的聚醚类聚氨酯的比例,从可以显著地获得本发明效果的观点考虑,优选为60质量%以上、进一步优选为80%质量以上,特别优选为90~100质量%。即,在具有包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片中,形成被喹吡啶酮类红色颜料着色为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色的聚氨酯表皮膜时,不容易产生经时的裂纹。

[0046] 另外,包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮类红色颜料,被着色为 L^* 、 a^* 、 b^* 表色系统中 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色。作为喹吡啶酮类红色颜料的具体例子,可列举出喹吡啶酮红(Pigment Red 122)、二氯喹吡啶酮品红(Pigment Red 202, Pigment Red 209)、喹吡啶酮品红、喹吡啶酮紫等。另外,只要为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的范围即可,还可以包含其它颜料。其它颜料没有特别限定,例如可列举出蒽醌类颜料、二酮吡咯并吡咯类颜料、花类颜料等。

[0047] 聚氨酯表皮膜中包含的喹吡啶酮类红色颜料的含量只要能够着色为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色即可,没有特别限定,可以根据目标颜色及喹吡啶酮类红色颜料的种类、颜料组成进行适当调整。具体而言,聚氨酯表皮膜中包含的喹吡啶酮类红色颜料的含量以喹吡啶酮类红色颜料作为有效成分优选为0.5~15质量%,进一步优选为1~10质量%,特别优选为2~10质量%。这里,喹吡啶酮类红色颜料的有效成分仅是指喹吡啶酮类红色颜料,不包括配合的颜料组合中包含的溶剂、粘合剂等添加剂。

[0048] 另外,对于包含喹吡啶酮类红色颜料的聚氨酯表皮膜而言,为了使耐光弯曲性试验中表面产生裂纹的循环为10万次循环以上,优选添加自由基捕获剂、自由基链引发抑制剂等光稳定剂。

[0049] 作为自由基捕获剂的具体例子,例如可列举出:四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四甲酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四甲酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯等受阻胺光稳定剂(HALS);例如可列举出:二丁基羟基甲苯(BHT)、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基间甲酚、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4,4',4''-(1-甲基丙烯-3-亚基)三(6-叔丁基间甲酚)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基甲基)-2,4,6-三甲基苯、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯等酚类抗氧剂。

[0050] 另外,作为自由基链引发抑制剂的具体例子,例如可列举出:2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)对甲酚、2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-叔丁基-4-甲基苯酚等苯并三唑类紫外线吸收剂;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[2-(2-乙基己酰氧基)乙氧基]苯酚、2,4,6-三(2-羟基-4-己氧基-3-甲基苯基)1,3,5-三嗪等三嗪类紫外线吸收剂、[2-羟基-4-(辛氧基)苯基](苯基)甲酮等二苯甲酮类紫外线吸收剂。

[0051] 光稳定剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。其中,特别优选组合使用HALS和酚类抗氧剂。

[0052] 在聚氨酯表皮膜中配合HALS时,其配合比例只要是在耐光弯曲性试验中使表面产生裂纹的循环为10万次循环以上那样的比例就没有特别限定。作为聚氨酯表皮膜中含有的

HALS的含有比例,以有效成分比例计优选为0.01~0.5质量%,进一步优选为0.05~0.3质量%,特别优选为0.05~0.2质量%。HALS的含有比例过高时,有在聚氨酯表皮膜的表面渗出而使外观降低的倾向。另外,HALS的含有比例过低时,有在耐光弯曲性试验中表面产生裂纹的循环难以达到10万次循环以上的倾向。此处HALS的有效成分比例仅是HALS的比例,不包括所配合的光稳定剂组合中包含的溶剂、粘结剂等添加剂。

[0053] 另外,在聚氨酯表皮膜中配合HALS时,其配合比例只要是使耐光弯曲性试验中表面产生裂纹的循环为10万次循环以上的比例即可,没有特别限定。作为聚氨酯表皮膜中含有的HALS的含有比例,以有效成分比例计,优选为0.01~0.5质量%,进一步优选为0.05~0.15质量%。酚类抗氧剂的含有比例过低时,存在耐光弯曲性试验中表面产生裂纹的循环难以达到10万次循环以上的倾向。酚类抗氧剂的含有比例过高时,存在渗出至聚氨酯表皮膜的表面而使外观变差的倾向。这里,酚类抗氧剂的有效成分比例仅是酚类抗氧剂的比例,不包括配合的光稳定剂组合中包含的溶剂、粘合剂等添加剂。

[0054] 另外,作为受阻胺光稳定剂相对于喹吡啉酮类红色颜料的比,从不易在着色为红色系的聚氨酯表皮膜产生裂纹的观点考虑,优选为0.2~10质量%,进一步优选为0.5~5质量%。

[0055] 例如,在聚氨酯多孔层的表面粘接聚氨酯表皮膜时,可列举出使用了以下的干式造面法的方法。

[0056] 在剥离纸上形成用于形成聚氨酯表皮膜的聚氨酯膜。需要说明的是,在聚氨酯表皮膜具有包含聚氨酯中间层和覆盖于聚氨酯中间层的聚氨酯最表层的层叠结构的情况下,例如,通过在剥离纸上形成聚氨酯最表层的膜,且在聚氨酯最表层的膜上形成用于形成聚氨酯中间层的聚氨酯膜,由此可形成聚氨酯最表层与聚氨酯中间层的层叠结构的聚氨酯表皮膜。聚氨酯表皮膜可以为非发泡性或发泡性,特别优选为非发泡性。

[0057] 作为聚氨酯表皮膜的厚度,优选为10~100 μm ,进一步优选为20~50 μm 。在聚氨酯表皮膜过薄时,存在表面的耐磨损性降低、显色性不足的倾向。

[0058] 将聚氨酯粘接剂涂布于聚氨酯表皮膜的膜,完全或不完全地去除溶剂,使其干燥。然后,将由此层叠于形成在剥离纸上的聚氨酯表皮膜的膜的聚氨酯粘接剂粘帖于聚氨酯多孔层的表面、并进行压制,然后使聚氨酯粘接剂固化,从而经由聚氨酯粘接层来粘接聚氨酯表皮膜。然后,通过从聚氨酯表皮膜的表面将剥离纸剥离,可以得到具有聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片。

[0059] 作为聚氨酯粘接层的厚度,优选为5~200 μm ,进一步优选为30~70 μm 。在聚氨酯粘接层过厚时,存在耐弯曲性降低、粘接强度降低的倾向。

[0060] 另外,作为聚氨酯表皮膜和聚氨酯粘接层的总厚度,从能够保持机械特性与手感的平衡的观点考虑,优选为10~300 μm ,进一步优选为30~200 μm ,特别优选为50~100 μm 左右。

[0061] 本实施方式的粒面皮革状片的聚氨酯表皮膜包含喹吡啉酮类红色颜料,被着色为 $L^*a^*b^*$ 表色系统中 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色,在进行耐光弯曲性试验时在表面产生裂纹的循环为10万次循环以上,所述耐光弯曲性试验使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,以黑板温度63 $^{\circ}\text{C}$ 在辐照度 $500 \pm 50\text{W}/\text{m}^2$ 的条件下进行100小时碳弧照射后,在20 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验。

[0062] 需要说明的是,被着色为 $L^*a^*b^*$ 表色系统中 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色基于使用分光光度计对作为粒面皮革状片外观面的红色系的着色面进行比色而得到的 $L^*a^*b^*$ 表色系统的坐标值。作为红色的着色,为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 ,进一步优选为 L^* 值 ≤ 50 、 a^* 值 ≥ 25 、 $-100 \leq b^*$ 值 ≤ 15 ,更进一步优选为 L^* 值 ≤ 50 、 a^* 值 ≥ 25 、 $-20 \leq b^*$ 值 ≤ 15 。这样的带有蓝色的红色可以通过使用喹吡啶酮类红色颜料而容易地得到。需要说明的是,在 $L^*a^*b^*$ 表色系统中, b^* 值 ≤ 15 时带有蓝色, b^* 值越高,越发黄。另外, a^* 值 ≥ 25 时带有红色, a^* 值越低,越发绿。

[0063] 本实施方式的粒面皮革状片是进行耐光弯曲性试验时在聚氨酯表皮膜的表面产生裂纹的循环调整为10万次循环以上的粒面皮革状片,所述耐光弯曲性试验使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,以黑板温度 63°C 在辐照度 $500 \pm 50\text{W}/\text{m}^2$ 的条件下进行100小时碳弧照射后,在 20°C 的环境下使用挠曲试验机进行弯曲性试验。根据基于这样的耐光弯曲性试验的评价,能够对由紫外线曝光所导致的弯曲性降低定量地进行评价。因此,本发明人等通过这样的评价方法得到了如下见解:对于在包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜中配合了喹吡啶酮类红色颜料且包含被着色为红色的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片而言,劣化受到促进而容易产生裂纹。从包含被喹吡啶酮类红色颜料着色为红色的聚氨酯表皮膜的粒面皮革状片更不容易产生经时的裂纹的观点考虑,优选本实施方式的粒面皮革状片在耐光弯曲性试验中产生裂纹的循环为10万次循环以上、20万次循环以上、进而为30万次循环以上。

[0064] 以上说明的本实施方式的粒面皮革状片优选作为用作皮包、衣料、鞋等的表皮材料的具有与天然皮革相似的粒面外观的粒面皮革状片来使用。特别是例如可以适宜地用于如皮包这样的要求富于变化的红色系着色的粒面皮革状片的用途。

[0065] 实施例

[0066] 以下,通过实施例对本发明进一步具体地进行说明。需要说明的是,本发明的范围并不受这些实施例的任何限定。

[0067] [实施例1]

[0068] 将包含6-尼龙45质量份(海成分)和聚苯乙烯55质量份(岛成分)的海岛型复合纤维熔融纺丝,拉伸至3倍,赋予纤维油剂,施加机械卷曲,然后进行干燥。将得到的卷曲纤维切割成51mm而制成3分特的短纤维,在形成网后,从两面交替进行总计约 $500\text{刺}/\text{cm}^2$ 的针刺,得到了抱合无纺布。该抱合无纺布的单位面积重量为 $350\text{g}/\text{m}^2$,表观比重为0.17。用聚乙烯基醇的4%水溶液处理该抱合无纺布,将厚度压缩固定成约1.3mm,对表面进行抛光来将其平滑化。然后,含浸以13%浓度的聚酯类聚氨酯为主体的聚氨酯的二甲基甲酰胺(以下称为DMF)溶液。进一步在其表面以固体成分计为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的量涂布相同的聚氨酯溶液,然后浸渍于DMF/水的混合液中,使聚氨酯湿式凝固成多孔状。然后,在热甲苯中洗脱去除岛成分,将海岛型复合纤维转变为中空纤维。由此,得到了在表层层叠有浸透的聚氨酯多孔层的纤维基材。聚氨酯多孔层的厚度为 $300\mu\text{m}$ 。

[0069] 接着,在剥离纸(LINTEC公司制造的R-70)上涂布聚氨酯组合物溶液,使得干燥后的厚度为 $15\mu\text{m}$,并使其干燥,由此形成了聚氨酯最表层,所述聚氨酯组合物溶液包含:难黄变型聚醚类聚氨酯30%溶液100质量份、含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 122)的红色载色剂21质量份、含有15质量%葱醌红的红色载色剂11质量份、含有氧化钛的白色载色剂2质量份、含有炭黑的黑色载色剂0.1质量份、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯

(HALS) 0.03质量份、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基间甲酚(BHT) 0.025质量份、DMF 30质量份、以及甲乙酮30质量份,所述难黄变型聚醚类聚氨酯30%溶液包含含有芳香族类二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯单元、含有聚醚类多元醇作为高分子多元醇单元的聚醚类聚氨酯。然后,通过进一步在聚氨酯最表层涂布上述聚氨酯组合物溶液,使得干燥后的厚度为20 μm ,并使其干燥,从而形成了聚氨酯中间层。由此,形成了着色成红色的聚氨酯表皮膜。由此,形成了包含喹吡啶酮红9.1质量%、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯0.09质量%、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基间甲酚0.07质量%的红色的聚氨酯表皮膜。

[0070] 然后,在聚氨酯中间层的表面以130g/m²涂布聚氨酯类粘接剂溶液,在120℃下干燥15秒钟使溶剂蒸发后,粘贴于聚氨酯多孔层。需要说明的是,聚氨酯类粘接剂溶液使用了含有在交联型聚氨酯类粘接剂100质量份中加入交联剂及交联促进剂而成的成分作为粘接剂成分、且含有DMF 5质量份及乙酸乙酯10质量份作为溶剂的溶液。然后,通过用设置有聚氨酯多孔层和纤维基材的总厚度1.6mm的约65%的间隙的辊对得到的层叠中间体进行压制,从而一边进行压接,一边使聚氨酯粘接剂浸透于聚氨酯多孔层。然后,在以130℃干燥3分钟后,以50℃进行了3天熟化处理,将剥离纸剥离,由此得到了作为带有蓝色的红色的粒面皮革状片的粒面人造革。

[0071] 然后,如下所述评价了得到的粒面人造革。

[0072] (颜色测定)

[0073] 使用分光光度计(Minolta公司制造:CM-3700)对粒面人造革的表面的L*a*b*表色系统的坐标值进行了颜色测定。样品数以N=3进行,计算出其平均值。

[0074] (耐光弯曲性试验)

[0075] 使用依据JIS B7751的紫外线碳弧灯,在相对湿度50±5℃、黑板温度63℃、辐照度500±50W/m²的条件下,对粒面人造革照射了100小时的碳弧光。然后,在相对湿度65±5%、温度20±2℃的环境下,使用依据JIS K6545的挠曲试验机进行弯曲性试验,每弯曲10万次循环确认了表面有无产生裂纹。使用30倍的放大镜通过肉眼观察进行了裂纹的确认。然后,在10万次循环中确认到裂纹时判定为“低于10万次循环”,在20万次循环中确认到裂纹时判定为“10万次循环”,其它同样地每“10万次循环”进行了判定。需要说明的是,在各循环中,样品数以N=3进行。然后,在任意的各样品中产生了裂纹的情况下,判定为产生裂纹。需要说明的是,未照射碳弧光的弯曲性也同样地进行了评价。

[0076] (渗出评价)

[0077] 在上述耐光弯曲性试验后的裂纹的确认中,确认了是否有因HALS或BHT渗出至表面导致的变色。

[0078] 将以上的结果示于下述表1。

[0079]

表1

实施例编号	聚氨酯表皮膜						评价结果				
	聚氨酯	红色颜料(质量%)	光稳定剂(质量%)	抗氧化剂(质量%)	HALS相对于红色颜料的比列(质量%)	L*	a*	b*	耐光弯曲性	弯曲性(未照射)	渗出
1	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.09	BHT 0.07	1.0	35.4	26.8	3.3	30万次	大于50万次	无
2	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.18	BHT 0.07	2.0	35.6	25.9	3.3	30万次	大于50万次	无
3	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.27	BHT 0.07	3.0	35.6	26.2	3.2	40万次	大于50万次	有
4	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.09	BHT 0	1.0	35.4	27.0	3.5	10万次	大于50万次	无
5	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.09	BHT 0.07	3.3	47.9	44.4	12.7	30万次	大于50万次	无
6	聚酯类	Pigment Red 202 (喹吖啶酮红)	HALS 0.08	BHT 0.07	1.0	34.5	31.2	5.5	30万次	大于50万次	无
7	聚酯类/聚酯类 = 60/40	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.08	BHT 0.07	0.9	35.3	27.5	3.5	30万次	大于50万次	无
比较例 1	聚酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.001	BHT 0.001	0.0	35.4	26.8	2.9	小于10万次	大于50万次	无
比较例 2	聚酯类	Pigment Red (萘醌类)	HALS 0.001	BHT 0.001	0.0	41.8	45.9	17.1	大于50万次	大于50万次	无
比较例 3	聚碳酸酯类	Pigment Red 122 (喹吖啶酮红)	HALS 0.001	BHT 0.001	0.0	37.5	27.5	3.5	20万次	大于50万次	无
比较例 4	聚碳酸酯类	Pigment Red (萘醌类)	HALS 0.001	BHT 0.001	0.0	46.3	44.1	16.5	大于50万次	大于50万次	无

[0080] [实施例2]

[0081] 在实施例1中,在聚氨酯表皮膜中含有HALS 0.18质量%来代替含有0.09质量%,

除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0082] [实施例3]

[0083] 在实施例1中,在聚氨酯表皮膜中含有HALS 0.27质量%来代替含有0.09质量%,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0084] [实施例4]

[0085] 在实施例1中,在聚氨酯表皮膜中不含有BHT来代替含有BHT 0.07质量%而,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0086] [实施例5]

[0087] 在实施例1中,在用于形成聚氨酯中间层及聚氨酯最表层的聚氨酯组合物溶液中,包含含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 122)的红色载色剂5.6质量份、含有氧化钛的白色载色剂9.4质量份、以及含有双偶氮黄的黄色载色剂3.1质量份来代替包含含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 122)的红色载色剂21质量份、含有15质量%喹吡啶酮红的红色载色剂11质量份、含有氧化钛的白色载色剂2质量份、以及含有炭黑的黑色载色剂0.1质量份,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮红2.7质量%、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯0.09质量%、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基间甲酚0.07质量%。将结果示于表1。

[0088] [实施例6]

[0089] 在实施例1中,在用于形成聚氨酯中间层及聚氨酯最表层的聚氨酯组合物溶液中,包含含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 202)的红色载色剂21质量份、含有15质量%喹吡啶酮红的红色载色剂11质量份、含有氧化钛的白色载色剂2质量份、含有炭黑的黑色载色剂0.1质量份来代替包含含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 122)的红色载色剂21质量份、含有15质量%喹吡啶酮红的红色载色剂11质量份、含有氧化钛的白色载色剂2质量份、含有炭黑的黑色载色剂0.1质量份,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。聚氨酯表皮膜包含喹吡啶酮红8.4质量%、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯0.08质量%、6,6'-二叔丁基-4,4'-亚丁基间甲酚0.07质量%。将结果示于表1。

[0090] [实施例7]

[0091] 在实施例1中,使用包含芳香族类二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯单元、且包含聚酯类多元醇作为高分子多元醇单元的聚酯类聚氨酯与难黄变型聚醚类聚氨酯的混合物、并将聚氨酯表皮膜中包含的全部聚氨酯中的聚醚类聚氨酯的含有比例变更为60质量%,以此代替包含含有芳香族类二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯单元、且含有聚醚类多元醇作为高分子多元醇单元的聚醚类聚氨酯的难黄变型聚醚类聚氨酯30%溶液,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0092] [比较例1]

[0093] 在实施例1中,在聚氨酯表皮膜中,含有HALS 0.001质量%、BHT 0.001质量%来代替含有HALS 0.09质量%、BHT 0.07质量%,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0094] [比较例2]

[0095] 在实施例1中,在用于形成聚氨酯中间层及聚氨酯最表层的聚氨酯组合物溶液中,包含含有15质量%喹吡啶酮红的红色载色剂并尝试调色为与实施例1近似的红色,以此代

替包含有含有15质量%喹吡啶酮红(Pigment Red 122)的红色载色剂,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。虽然尝试了调色为带有蓝色的红色,但无法获得与实施例1相同的带有蓝色的红色。

[0096] [比较例3]

[0097] 在比较例1中,在用于形成聚氨酯中间层及聚氨酯最表层的聚氨酯组合物溶液中,含有聚碳酸酯类聚氨酯的无黄变型聚碳酸酯类聚氨酯30%溶液100质量份,所述聚碳酸酯类聚氨酯包含脂肪族类二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯单元、且包含聚碳酸酯类多元醇作为高分子多元醇单元,以此代替含有难黄变型聚醚类聚氨酯30%溶液100质量份,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0098] [比较例4]

[0099] 在比较例2中,在用于形成聚氨酯中间层及聚氨酯最表层的聚氨酯组合物溶液中,含有聚碳酸酯类聚氨酯的难黄变型聚碳酸酯类聚氨酯30%溶液100质量份,并调色为与实施例1近似的颜色,所述聚碳酸酯类聚氨酯包含芳香族类二异氰酸酯作为有机多异氰酸酯单元、且包含聚碳酸酯类多元醇作为高分子多元醇单元,以此代替含有难黄变型聚醚类聚氨酯30%溶液100质量份,除此以外,同样地得到了粒面人造革并进行了评价。将结果示于表1。

[0100] 参照表1,本发明的实施例1~7中得到的粒面人造革均被着色为 L^* 值 ≤ 80 、 a^* 值 ≥ 20 、 b^* 值 ≤ 15 的带有蓝色的红色,耐光弯曲性均优异。另一方面,比较例1中得到的粒面人造革的光稳定剂的量少,因此耐光弯曲性差。另外,对于使用比较例2中得到的蒽醌类红色颜料进行了调色的粒面人造革而言,即使光稳定剂的量少,耐光弯曲性也优异,但 b^* 值为17.1,蓝色不足。需要说明的是,具有不包含聚醚类聚氨酯的聚氨酯表皮膜的比较例4中得到的粒面人造革的蓝色不足。然而,即使光稳定剂的量少,耐光弯曲性没有变差。

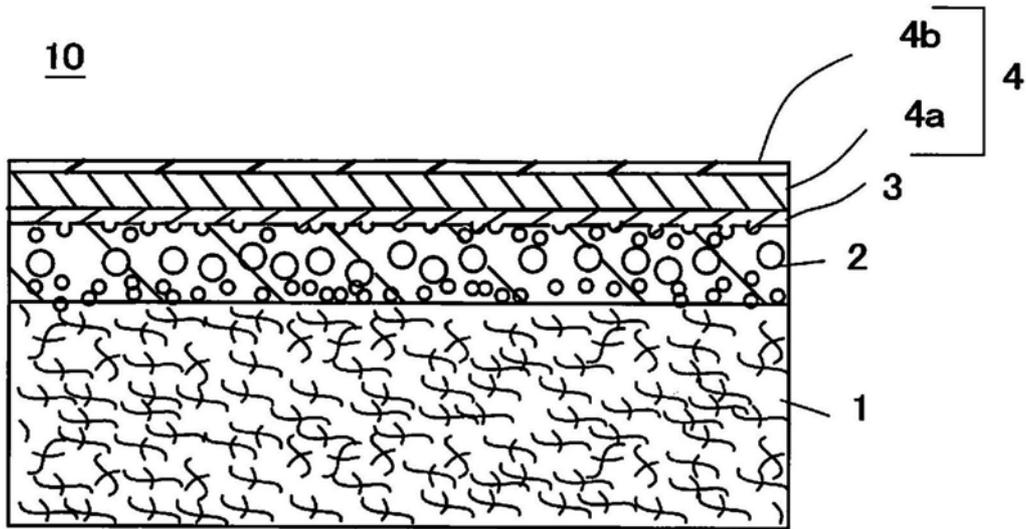


图1