



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102812176 A

(43) 申请公布日 2012.12.05

(21) 申请号 201180017630.4

B32B 27/02(2006.01)

(22) 申请日 2011.03.23

D04H 3/016(2012.01)

(30) 优先权数据

D04H 3/16(2012.01)

2010-083508 2010.03.31 JP

D06M 15/564(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.09.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/001705 2011.03.23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/121940 JA 2011.10.06

(71) 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市酒津 1621 番地

(72) 发明人 中山公男 割田真人

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 高旭铁 孟慧岚

(51) Int. Cl.

D06N 3/00(2006.01)

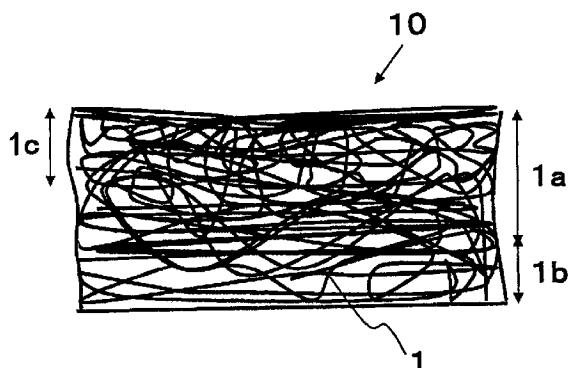
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 2 页

(54) 发明名称

皮革样片

(57) 摘要

本发明提供皮革样片，该皮革样片含有包含超细长纤维的纤维束的缠结体的纤维束缠结体，纤维束缠结体的作用从表面到 2/3 厚度的区域的表层的纤维占有率为 (A1) 为 36 ~ 56 体积%，作为从背面到 1/3 厚度的区域的底层的纤维占有率为 (A2) 比纤维占有率为 (A1) 低，纤维占有率为 (A1) 与纤维占有率为 (A2) 之比 (A1/A2) 为 1.08 ~ 1.8。



1. 皮革样片，其中，含有包含超细长纤维的纤维束的缠结体的纤维束缠结体，所述纤维束缠结体的作用从表面到 2/3 厚度的区域的表层的纤维占有率为 (A1) 为 36 ~ 56 体积%，作为从背面到 1/3 厚度的区域的底层的纤维占有率为 (A2) 比所述纤维占有率 (A1) 低，所述纤维占有率 (A1) 与所述纤维占有率 (A2) 之比 (A1/A2) 为 1.08 ~ 1.8。
2. 如权利要求 1 所述的皮革样片，其中，作为从表面到 1/3 厚度的区域的最表层的纤维占有率为 (A3) 为 36 ~ 60 体积%。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的皮革样片，其中，所述纤维束缠结体由连续形成的具有单一纤度的超细长纤维的纤维束形成。
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任意一项所述的皮革样片，其中，所述表层侧的剥离强度为 3.0kg/1.0cm 以上，所述表层侧的剥离强度为所述底层侧的剥离强度的 1.08 ~ 2.0 倍。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的皮革样片，其中，20℃下的拉伸存储弹性模量的对数值为 6.0 ~ 7.8Pa。
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任意一项所述的皮革样片，其中，相对于所述纤维束缠结体的质量，高分子弹性体的含量为 15 质量% 以下。
7. 如权利要求 6 所述的皮革样片，其中，浸渗到超细长纤维的纤维束内部的高分子弹性体的比率，相对于浸渗到所述纤维束缠结体中的高分子弹性体的总质量为 5 质量% 以下。
8. 粒面样皮革样片，在权利要求 1 ~ 7 中任意一项所述的皮革样片的表面形成具有 1 ~ 300 μm 厚度的粒面样树脂层。
9. 绒头样皮革样片，对存在于权利要求 1 ~ 7 中任意一项所述的皮革样片表层的表面的所述超细长纤维进行绒头处理。

皮革样片

技术领域

[0001] 本发明涉及超细长纤维的纤维束的缠结体、含有所谓超细纤维束缠结体的皮革样片。具体地说，涉及具有充实感与柔软性的平衡优异的手感的皮革样片。

背景技术

[0002] 以人工皮革为代表的皮革样片，与天然皮革相比，轻量性、易操作性等优异。因此，皮革样片广泛用作衣料、一般材料、运动制品等的表皮材料。以往的人工皮革例如如下制造。

[0003] 首先，形成由溶剂溶解性相互不同的2种聚合物构成的海岛型复合纤维，进行化纤短纤维（短纤维）化。然后，使用梳理机、交叉铺网机、无定向成网机等将化纤短纤维成型为网。然后，通过针刺使所形成的网的纤维相互缠结，得到无纺布。接着，使聚氨酯等高分子弹性体浸渗到所得到的无纺布中。接着，由无纺布的海岛型复合纤维溶解除去海成分的聚合物，仅残留由岛成分的聚合物构成的超细纤维。如此得到含有由短纤维的超细纤维构成的无纺布和高分子弹性体的人工皮革。

[0004] 含有由短纤维的超细纤维构成的无纺布的人工皮革存在下述问题。即，由于超细纤维的纤维长度短，存在易产生纤维的脱落或脱散的问题。因此，以这种人工皮革作为基材的绒头样人工皮革的绒头面的摩擦耐久性低。此外，以这种人工皮革作为基材的粒面样人工皮革的粒面样树脂层的粘接性低。此外，在这种人工皮革的制造时，由于生产线上所受到的摩擦，人工皮革的表面的纤维起绒而充实感、表面感降低，或在卷取时不均一伸长，由此还存在品质不稳定的问题。而且充实感指的是具有身骨（Stiffness，硬挺度）的手感。

[0005] 为了解决这种人工皮革的缺点，已知下述方法。具体地说，例如提高无纺布的缠结程度使得纤维密度致密、或为了提高纤维之间的束缚而提高高分子弹性体的含有比率。但是通过提高缠结程度或提高高分子弹性体的含有比率来提高纤维之间的束缚时，存在所得到的人工皮革的外观或手感降低的趋势。

[0006] 此外，作为其它类型的人工皮革，已知含有由长纤维（filament）的超细纤维构成的无纺布的人工皮革。由长纤维的超细纤维构成的无纺布，与由短纤维的超细纤维构成的无纺布相比，强度、形态稳定性优异。此外，由于不需要原料纤维供给装置、开纤装置、梳理机等一系列的大型设备，其制造步骤可以简化。但是由纤度低的长纤维的超细纤维构成的无纺布，存在形成类似于膨松性高、充实感差的布帛的手感的趋势。这是由于长纤维与短纤维相比卷曲性缺乏。

[0007] 下述专利文献1，作为改良由长纤维的超细纤维构成的无纺布的膨松性的方法，提出了通过部分性地切断长纤维，部分性地消除变形而致密化的办法。但是，该方法中，存在不能充分发挥通过长的纤维长来提高机械性特性的优点的问题。此外，下述专利文献2提出了通过编织物或针织物来增强无纺布，由此抑制复合片的形态变化的方法。但是，用编织物或针织物增强无纺布时，存在易产生皱折的问题。作为解决这些问题的技术，下述专利文献3公开了含有超细长纤维的纤维束的缠结体的超细长纤维缠结片。

[0008] 已知天然皮革在厚度方向上具有密度的倾斜结构。也已知模仿天然皮革的倾斜结构,使纤维、高分子弹性体的密度在厚度方向上倾斜的人工皮革(例如参照专利文献4、5、6)。

[0009] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2000-273769号公报

专利文献2:日本特开昭64-20368号公报

专利文献3:WO2005/124002号小册子

专利文献4:日本特开2007-46183号公报

专利文献5:日本特开平6-280145号公报

专利文献6:日本特开平11-012920号公报。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

本发明的目的在于,提供具有充实感与柔软性的平衡优异的类似于天然皮革的手感的皮革样片。

[0011] 用于解决问题的手段

本发明的一方案的皮革样片,其特征在于,含有包含超细长纤维的纤维束的缠结体的纤维束缠结体,纤维束缠结体的作为从表面到2/3厚度的区域的表层的纤维占有率为(A1)为36~56体积%,作为从背面到1/3厚度的区域的底层的纤维占有率为(A2)比纤维占有率为(A1)低,纤维占有率为(A1)与纤维占有率为(A2)之比(A1/A2)为1.08~1.8。

[0012] 发明效果

根据本发明,得到具有充实感与柔软性的平衡优异的类似于天然皮革的手感的皮革样片。

[0013] 通过以下的具体说明和随附附图,本发明目的、特征、方案和优点更清楚。

附图说明

[0014] [图1]为用于说明本实施方式的皮革样片10的截面示意图。

[0015] [图2]为形成纤维束缠结体1的超细长纤维f的纤维束的截面示意图。

具体实施方式

[0016] 以往的人工皮革,存在充实感与柔软性的平衡差等问题。即,如上所述,提高无纺布的纤维的密度时,充实感提高,但是柔软性降低。此外,提高高分子弹性体的含有比率时,充实感提高,但是形成橡胶感强的充实感。因此,得不到具有像天然皮革那样的充实感与柔软性的平衡优异的手感的人工皮革。本实施方式的皮革样片可以解决这种问题。以下参照图1的同时对本发明涉及的一实施方式的皮革样片进行说明。

[0017] 本实施方式的皮革样片10,如图1所示,含有超细长纤维的纤维束缠结体1。图2表示形成纤维束缠结体1的超细长纤维f的纤维束的截面示意图。

[0018] 纤维束缠结体1,作为从其表面到2/3厚度的区域的表层1a的纤维占有率为(A1)

为 36 ~ 56 体积 %, 此外, 作为从背面到 1/3 厚度的区域的底层 1b 的纤维占有率 (A2) 比表层 1a 的纤维占有率 (A1) 低。而且, 纤维占有率 (A1) 与纤维占有率 (A2) 之比 (A1/A2) 为 1.08 ~ 1.8。而且, 纤维占有率在进行表面处理时由不含有表面处理部分的区域算出。

[0019] 纤维占有率为相对于表层 1a 或底层 1b 所占的空间的纤维成分所占的体积比率。具体地说, 例如基于根据 JIS K 7112 求得的纤维的表观比重和构成纤维的聚合物的比重, 通过下式算出。

[0020] 纤维占有率 (%) = (纤维的表观比重 / 构成纤维的聚合物的比重) × 100

而且, 纤维占有率也可以如下概算, 对于用氧化锇染色的皮革样片的与厚度方向平行的任意截面, 以倍率 100 ~ 200 倍利用扫描型电子显微镜 (倍率 100 ~ 200 倍) 进行观察, 通过图像处理进行 2 值化处理, 由此可以概算纤维占有率。

[0021] 纤维束缠结体 1, 通过将表层 1a 中的纤维密度致密化, 具有其纤维占有率 (A1) 比底层 1b 中的纤维占有率 (A2) 显著高的结构。根据这种结构, 对纤维束缠结体 1 的表层 1a 赋予高的充实感, 此外可以对底层 1b 赋予优异的轻量性、柔软性。此外, 由于与表层 1a 相比底层 1b 稀, 例如弯曲时相对于表层 1a 的变形, 底层 1b 的变形易追从。因此, 弯曲时得到类似于不易折断的天然纤维的弯曲状态。进一步地, 由于其表面致密, 表面磨损性也优异。此外, 形成粒面层时对于粒面层表现出高的粘接性, 绒头处理时得到致密的绒毛感。这种特性, 仅通过用粘接剂等将密度不同的纤维束缠结体之间贴合的方法是得不到的。

[0022] 纤维束缠结体 1 的作为从表面到 2/3 厚度的区域的表层 1a 中的纤维占有率 (A1) 为 36 ~ 56 体积 %, 优选为 40 ~ 56 体积 %, 进一步优选为 40 ~ 50 体积 %。纤维占有率 (A1) 小于 36 体积 % 时, 充实感不充分。此时例如弯曲皮革样片时易折断。而且, 例如对于仅作为纤维束缠结体 1 的从表面到 1/3 厚度的区域的最表层 1c 中具有满足上述纤维占有率的范围的密度梯度的皮革样片来说, 在弯曲时表面易产生像折叠瓦楞纸板那样的粗糙的折叠皱纹。此外, 纤维占有率 (A) 超过 56 体积 % 时, 柔软性不充分, 形成像纸那样的硬的手感。此外, 表层中作为从表面到 1/3 厚度的区域的最表层 1c 的纤维占有率 (A3) 优选为 36 ~ 60 体积 %, 更优选为 45 ~ 60 体积 %。最表层 1c 的纤维占有率 (A3) 为 36 体积 % 以上时, 充实感接近于天然皮革, 为 60 体积 % 以下时, 不易产生像瓦楞纸板那样的粗糙的折叠皱纹, 得到接近于天然皮革的折叠皱纹。

[0023] 此外, 纤维束缠结体 1, 底层 1b 的纤维占有率 (A2) 比表层 1a 的纤维占有率 (A1) 低, 纤维占有率 (A1) 与纤维占有率 (A2) 之比 (A1/A2) 为 1.08 ~ 1.8, 优选为 1.1 ~ 1.5。纤维占有率之比 (A1/A2) 在这种范围内时, 得到充实感与柔软性的平衡优异的皮革样片。纤维占有率之比 (A1/A2) 小于 1.08 时, 柔软性过低或过高, 不能兼具像天然皮革那样的柔软性和充实感。此外, 超过 1.8 时, 表层 1a 的纤维密度与底层 1b 的纤维密度之差过大, 表层 1a 难以伸长、底层 1b 过于易伸长, 由此弯曲片时易产生折断的同时, 抓握或触摸片时的手感的平衡也被破坏。

[0024] 此外, 纤维束缠结体 1, 优选最表层 1c 的纤维占有率 (A3) 与表层 1a 的纤维占有率 (A1) 之比 (A3/A1) 为 0.95 ~ 1.2, 更优选为 1.0 ~ 1.1。纤维占有率之比 (A3/A1) 为 0.95 以上时, 得到优异的充实感、折叠皱纹, 为 1.2 以下时, 不易产生像瓦楞纸板那样的粗糙的折叠皱纹。

[0025] 构成纤维束缠结体 1 的纤维束的超细长纤维 f 的平均纤度为 0.001 ~ 0.5dtex, 进

一步优选为 0.01 ~ 0.4dtex, 特别优选为 0.02 ~ 0.3dtex。超细长纤维 f 的平均纤度过低时, 纤维之间不能解开而集束, 结果存在纤维束缠结体 1 的刚性升高而柔软性降低的趋势。此外, 超细长纤维 f 的平均纤度过高时, 存在难以得到像天然皮革那样的表面的致密感、丰实感的趋势。而且, 通过超细长纤维 f 的平均纤度, 可以进一步控制纤维束缠结体 1 的充实感与柔软性的平衡。例如平均纤度为 0.001 ~ 0.05dtex 时, 更优选纤维占有率为 40 ~ 56%, 平均纤度为 0.05 ~ 0.2dtex 时, 更优选纤维占有率为 40 ~ 50%, 平均纤度为 0.2 ~ 0.5dtex 时, 更优选纤维占有率为 36 ~ 50%。

[0026] 形成超细长纤维的树脂, 若为可以形成超细长纤维的热塑性树脂则不特别限定。具体地说, 可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、间苯二甲酸二甲酯改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、磺基间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸亚丙基酯聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸亚己基酯等芳香族聚酯, 聚乳酸、聚琥珀酸乙二醇酯、聚琥珀酸丁二醇酯、聚亚丁基琥珀酸酯己二酸酯、聚羟基丁酸酯 - 聚羟基戊酸酯共聚物等脂肪族聚酯, 聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6-12 等聚酰胺, 聚乙烯、聚丙烯 (PP)、聚丁烯、聚甲基戊烯、氯系聚烯烃等聚烯烃, 含有亚乙基单元 25 ~ 70 摩尔 % 的改性聚乙烯醇, 聚氨酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚酯系弹性体等热塑性弹性体等。

[0027] 上述树脂中, 优选为 PET、间苯二甲酸改性 PET 等改性 PET、聚乳酸、聚酰胺 6、聚酰胺 12、聚酰胺 6-12、聚丙烯等。特别是 PET 和间苯二甲酸改性 PET 等改性树脂由于后述的湿热收缩处理时的收缩特性良好而特别优选。而且, 改性 PET 中的改性量, 例如为 0.1 ~ 30mol%, 进一步优选为 0.5 ~ 15mol%, 特别优选为 1 ~ 10mol%。

[0028] 而且, 由于根据树脂种类不同而纤维的弹性模量不同, 优选根据树脂的种类的不同而将纤维占有率为更优化, 来控制纤维束缠结体 1 的充实感与柔软性的平衡。具体地说, 例如使用弹性模量高的 PET、改性 PET 的芳香族聚酯、PP 等聚烯烃时, 优选纤维占有率为 36 ~ 50%。此外, 使用弹性模量低的脂肪族聚酰胺时, 更优选纤维占有率为 40 ~ 56%。

[0029] 而且, 作为纤维束缠结体 1, 优选包含连续纺丝得到的实质上具有单一纤度的纤维束, 纤度的不均小。这种情况下, 由于表层与底层的一体感优异, 弯曲时表现出张力、身骨、充实感, 此外从表现出高的剥离强度的观点考虑优选。而且, 连续制造的实质上具有单一纤度的纤维束缠结体, 意味着并非不同种类的无纺布贴合而成。将包含纤维的树脂组成、超细纤维纤度、纤维束纤度、纤维截面结构等不同的不同种类的纤维成分的网缠结而得到纤维束缠结体, 由该纤维束缠结体形成时, 存在剥离强度不充分的趋势。此外, 迄今已知通过热加压等, 仅将从表层到全部层厚的 1/3 以下左右的范围的 0.1mm 左右的厚度区域局部高密度化的方法。但是, 这种方法中, 仅将表层部的局部的一部分致密化时, 存在仅表面变硬而在弯曲时易折断, 形成柔软性缺乏的手感, 或抓握、触摸片时的手感的平衡被破坏的趋势。

[0030] 皮革样片, 为了通过束缚纤维束缠结体来赋予形态稳定性, 通过束缚构成纤维束的超细长纤维来赋予刚性, 或改良、调整手感, 可以根据需要含有高分子弹性体。

[0031] 皮革样片含有高分子弹性体时, 其比率, 相对于纤维束缠结体的质量, 优选为 15 质量 % 以下, 更优选为 0.1 ~ 15 质量 %, 进一步优选为 0.2 ~ 10 质量 %, 特别优选为 0.5 ~ 5 质量 %。而且, 高分子弹性体的含有比率过多时, 橡胶感增强而存在损害手感的趋势。

[0032] 皮革样片含有高分子弹性体时，高分子弹性体可以浸渗到纤维束内部或附着在纤维束外部。而且，高分子弹性体浸渗到纤维束内部时，通过束缚构成纤维束的超细长纤维 f 来调整刚性。浸渗到超细长纤维的纤维束内部的高分子弹性体的比率，相对于存在于纤维束缠结体的纤维束外部的高分子弹性体和浸渗到纤维束内部的高分子弹性体的总计的全部高分子弹性体总质量，为 5 质量 % 以下时，超细长纤维不会过于集束，因此得到优异的柔软性。此外，存在于超细长纤维的纤维束内部的高分子弹性体的比率超过 5 质量 % 时，得到优异的充实感。如此通过调整浸渗到纤维束内部的高分子弹性体的比率，可以调整柔软性与充实感的平衡。

[0033] 作为高分子弹性体，不特别限定地使用橡胶、弹性体等。作为其具体例，可以举出例如丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯橡胶等二烯烃系橡胶，腈橡胶、氢化腈橡胶等腈系橡胶，丙烯酸橡胶等丙烯酸系橡胶，聚醚氨酯橡胶、聚酯氨酯橡胶等聚氨酯系橡胶，有机硅系橡胶，乙烯 - 丙烯橡胶等烯烃系橡胶，氟系橡胶，苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、丙烯腈 - 苯乙烯共聚物、或它们的氢化物或环氧化物等聚苯乙烯系弹性体，丙烯 - 乙烯 - 丙烯橡胶共聚物等烯烃与橡胶成分的共聚物、或其氢化物等聚烯烃系弹性体，聚醚氨酯弹性体、聚酯氨酯弹性体，聚醚酯氨酯弹性体、聚碳酸酯氨酯弹性体、聚醚碳酸酯氨酯弹性体、聚酯碳酸酯氨酯弹性体等聚氨酯系弹性体，聚醚酯弹性体、聚酯酯弹性体等聚酯系弹性体，聚酯酰胺弹性体、聚醚酯酰胺弹性体等聚酰胺系弹性体，氯化乙烯系弹性体等卤系弹性体等。它们可以单独使用或组合两种以上来使用。

[0034] 上述高分子弹性体中，优选为聚氨酯系、聚酯系、聚酰胺系等弹性体，特别优选为聚氨酯系弹性体。

[0035] 本实施方式的皮革样片，表层侧的剥离强度为 3.0kg/1.0cm 以上，表层侧的剥离强度与底层侧的剥离强度之比（表层侧的剥离强度 / 底层侧的剥离强度）为 1.08 ~ 2.0，进一步为 1.15 ~ 1.8，从得到柔软性与充实感的平衡更优异的皮革样片的观点考虑优选。而且，各层中剥离强度越高则纤维的缠结程度越高。

[0036] 此外，本实施方式的皮革样片，20℃下的拉伸存储弹性模量的对数值优选为 6.0 ~ 7.8Pa，进一步优选为 6.5 ~ 7.5Pa。拉伸存储弹性模量为与皮革样片的微小变形时的片的硬度、纤维的缠结或束缚的程度相关的特性。拉伸存储弹性模量的对数值过低时，纤维的缠结低，因此存在形态保持性不充分的趋势。此外，拉伸存储弹性模量的对数值过高时，由于纤维束缚过强，存在柔软性降低或缝制加工性降低的趋势。20℃下的存储弹性模量可以通过调整纤维的缠结程度或使用高分子弹性体来调整。

[0037] 此外，纤维束缠结体的表层 (A1)，对其截面用电子显微镜以 20 ~ 50 倍进行观察时，所观察到的纤维束的垂直截面，每宽度 1mm 为 50 根 /mm ~ 1000 根 /mm，进一步每 1mm² 为 200 根 /mm² ~ 4000 根 /mm²，进一步每宽度 1mm 为 100 根 /mm ~ 1000 根 /mm，每 1mm² 为 400 根 /mm² ~ 4000 根 /mm²，从形态保持性良好、表层侧的纤维的脱落少的观点考虑优选。

[0038] 本实施方式的皮革样片，通常如后所述，可以在表层的表面进一步形成粒面样树脂层，或对表层的表面实施绒头处理等所需的精加工处理。

[0039] [皮革样片的制造方法]

接着对本实施方式的皮革样片的制造方法的一例进行具体说明。

[0040] 本实施方式的皮革样片的制造方法例如具有制造将水溶性热塑性树脂和非水溶性热塑性树脂熔融纺丝而得到的包含海岛型复合纤维的纺粘型织物片的步骤(1),通过将多片纺粘型织物片重叠并缠结,形成缠结片的步骤(2),通过使缠结片湿热收缩或热水收缩,制造收缩网的步骤(3),通过在热水中溶解海岛型复合纤维的水溶性热塑性树脂,形成超细长纤维的纤维束的缠结体的步骤(4)。此外,根据需要具有将高分子弹性体的水性液浸渗到纤维束缠结体中以及进行干燥凝固的步骤(5)、进行表面处理的步骤(6)。以下对各步骤进行说明。

[0041] 用于制造纺粘型织物片的步骤(1)

本步骤中将水溶性热塑性树脂和非水溶性热塑性树脂熔融纺丝,制造包含海岛型复合纤维的纺粘型织物片。

[0042] 海岛型复合纤维通过将水溶性热塑性树脂、与水溶性热塑性树脂相容性低的非水溶性热塑性树脂分别熔融纺丝后,复合化来得到。海岛型复合纤维的纤度,从工业性的观点考虑,优选为0.5~3dtex。

[0043] 作为水溶性热塑性树脂,优选使用通过水、碱性水溶液、酸性水溶液等而溶解除去的热塑性树脂,并且是可以熔融纺丝的树脂。作为这种水溶性热塑性树脂的具体例,可以举出例如聚乙烯醇系树脂(PVA系树脂),含有聚乙二醇和/或磺酸碱金属盐作为共聚成分的改性聚酯,聚氧化乙烯等。其中,特别是PVA系树脂由于以下的理由而优选使用。

[0044] 使用PVA系树脂作为海岛型复合纤维的水溶性热塑性树脂成分时,所形成的超细长纤维大幅卷曲。由此得到纤维密度高的纤维束缠结体。

[0045] 作为非水溶性热塑性树脂的具体例,使用上述可以形成超细长纤维的PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、改性PET、间苯二甲酸改性PET、聚乳酸、聚酰胺6、聚酰胺12、聚酰胺6-12、或聚丙烯等各种热塑性树脂。

[0046] 非水溶性热塑性树脂可以含有各种添加剂。作为添加剂的具体例,可以举出例如催化剂、着色防止剂、耐热剂、阻燃剂、润滑剂、防污剂、荧光增白剂、消光剂、着色剂、光泽改良剂、抗静电剂、芳香剂、消臭剂、抗菌剂、防螨虫剂、无机微粒等。

[0047] 接着对于将水溶性热塑性树脂和非水溶性热塑性树脂熔融纺丝形成海岛型复合纤维,由所得到的海岛型复合纤维形成纺粘型织物片的方法进行具体说明。

[0048] 利用纺粘法,通过将水溶性热塑性树脂和非水溶性热塑性树脂熔融纺丝来复合化后,进行拉伸后,进行堆积,由此得到包含长纤维的海岛型复合纤维的纺粘型织物片。而且,长纤维指的是不经过制造短纤维时的切断步骤而制造的纤维。

[0049] 首先,通过熔融复合纺丝形成海岛型复合纤维,所述熔融复合纺丝如下进行,分别通过各挤出机将水溶性热塑性树脂和非水溶性热塑性树脂熔融混炼,分别由不同的纺丝喷嘴同时吐出熔融树脂的线材。作为水溶性热塑性树脂与非水溶性热塑性树脂的质量比,是5/95~50/50,进一步10/90~40/60的范围,从得到高密度的纤维缠结体的观点,此外从超细长纤维的形成性优异的观点考虑优选。

[0050] 熔融复合纺丝中,海岛型复合纤维中的岛数为4~4000岛/纤维、进一步10~1000岛/纤维,从得到单纤维纤度小、纤维密度高的超细纤维束的观点考虑优选。

[0051] 将海岛型复合纤维用冷却装置冷却后,使用空气喷射喷嘴等抽吸装置,利用相当

于 $1000 \sim 6000\text{m}/\text{分钟}$ 的牵引速度的速度的高速气流进行拉伸以形成目的的纤度。然后，将所拉伸的海岛型复合纤维堆积在移动式的捕集面上，由此形成纺粘型织物片。而且，此时根据需要可以将纺粘型织物片部分加压粘合。纺粘型织物片的目付量为 $20 \sim 500\text{g}/\text{m}^2$ 的范围，从得到均质的纤维束缠结体的观点，此外从生产性优异的观点考虑优选。

[0052] 用于将多片纺粘型织物片重叠并缠结的步骤 (2)

接着对通过将多片所得到的纺粘型织物片重叠并缠结而形成缠结片的步骤的例子进行说明。

[0053] 缠结片通过使用针刺、高压水流处理等公知的无纺布制造方法对多片重叠的纺粘型织物片进行缠结处理来形成。

[0054] 首先，对纺粘型织物片赋予防止针折断油剂、抗静电油剂、提高缠结油剂等硅氧烷系油剂或矿物油系油剂。而且，为了降低目付不均，可以利用交叉铺网机将 2 片以上的纺粘型织物片重合后，赋予油剂。

[0055] 而且，为了使表层侧的缠结度比底层侧的缠结度高，可以调整位于表层侧的表面侧的纤维的摩擦系数和位于底层侧的背面侧的纤维的摩擦系数，改变对表面侧和背面侧赋予的油剂的量或种类。

[0056] 赋予油剂后，例如利用针刺处理进行使纺粘型织物片三维上缠结的缠结处理。针刺处理优选在表层侧的缠结度升高、底层侧的缠结度降低的针条件下进行。通过如此调整表层侧和底层侧的针条件，可以使所得到的皮革样片的表层的纤维占有率 (A1) 及最表层的纤维占有率 (A3) 比底层的纤维占有率 (A2) 高。

[0057] 作为针条件的具体例，使用下述条件。

[0058] 例如从表面侧用倒钩数高的针进行针刺、从背面侧用倒钩数低的针进行针刺。倒钩数在不产生针折断的范围内优选多，具体地说例如从 1 ~ 9 个倒钩中分别选择。

[0059] 此外，例如优选从表层侧用倒钩深度、上弯深度深的针进行针刺，从背面侧用倒钩深度、上弯深度浅的针进行针刺。

[0060] 此外，使从表面侧的针刺数多于从背面侧的针刺数。针刺数根据针形状、油剂的种类和用量等调整，具体地说，优选为 $500 \sim 5000 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 。

[0061] 此外，例如优选从表层侧以深的针深度进行针刺、从背面侧以浅的针深度进行针刺。

[0062] 这些条件可以单独使用或组合来使用。

[0063] 根据这种方法，易调整成构成皮革样片的纤维束缠结体的作为从表面到 $2/3$ 厚度的区域的表层的纤维占有率 (A1) 为 $36 \sim 56$ 体积 %，纤维占有率 (A1) 与纤维占有率 (A2) 之比 (A1/A2) 为 $1.08 \sim 1.8$ 。

[0064] 如此得到缠结片，优选进行缠结处理从而相对于缠结处理前的纺粘型织物片的目付量，质量比为 1.2 倍以上，进一步为 1.5 倍以上。对上限不特别限定，但是从避免由于处理速度降低所导致的制造成本增大的观点考虑，优选为 4 倍以下。此外，缠结片的目付量根据目的的纤维束缠结体的厚度等适当选择，具体地说，从操作性优异的观点考虑，优选例如 $100 \sim 1500\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0065] 缠结片的层间剥离强度为 $7\text{kg}/2.5\text{cm}$ 以上，进一步为 $9\text{kg}/2.5\text{cm}$ 以上，从得到形态保持性良好、纤维的脱落少、纤维密度高的纤维束缠结体的观点考虑优选。而且，层间剥离

强度为三维缠结的程度的基准。层间剥离强度过小时,纤维束缠结体的纤维密度未充分提高而不优选。此外,对缠结片的层间剥离强度的上限不特别限定,但是从缠结处理效率的观点考虑优选为30kg/2.5cm以下。

[0066] 用于湿热收缩处理的步骤(3)

接着对通过使所得到的缠结片湿热收缩、热水收缩,制造收缩网的收缩处理步骤进行说明。收缩处理步骤是为了使纤维束缠结体的纤维密度致密,制造含有长纤维的缠结片的缠结程度进一步提高的收缩网的步骤。

[0067] 湿热处理优选在蒸汽加热、热水处理等吸水条件下进行。

[0068] 作为蒸汽加热条件,优选在气氯气体温度为60~130℃的范围内,相对湿度75%以上、进一步相对湿度90%以上,加热处理60~600秒。这种加热条件的情况下,可以使缠结片以高收缩率收缩的观点考虑优选。而且,相对湿度过低时,由于与纤维接触的水分快速干燥而存在收缩不充分的趋势。

[0069] 作为热水处理条件,50~130℃的范围、进一步60~95℃的范围从可以以高收缩率收缩的观点考虑优选。而且,温度过低时,存在收缩不充分的趋势,此外,温度过高时,存在收缩易不均一的趋势。

[0070] 收缩处理中,优选使缠结片收缩使得面积收缩率为35%以上、进一步为40%以上。通过以如此高的收缩率进行收缩,得到纤维密度高、纤维的缠结程度进一步高的收缩网。对面积收缩率的上限不特别限定,但是从处理效率的观点考虑为80%左右。而且,通过对表面侧和背面侧从各侧在不同的温度、湿度等条件下进行处理,可以调整表面侧和背面侧的收缩率。

[0071] 而且,面积收缩率(%)通过下式(1)计算。

(收缩处理前的片表面的面积-收缩处理后的片表面的面积)/收缩处理前的片表面的面积×100…(1)

上述面积指的是片的表面的面积和背面的面积的平均面积。

[0072] 此外,也可以通过对于通过湿热收缩处理得到的收缩网,进一步在海岛型复合纤维的至少一种成分的热变形温度以上的温度下进行加热辊、加热加压,来提高纤维密度。而且,通过对表面侧和背面侧从各侧在不同的条件下进行加热辊、加热加压,也可以调整表面侧和背面侧的纤维的致密度。

[0073] 此外,作为湿热收缩处理前后的目付量的变化,与收缩处理前的缠结片的目付量相比,收缩网的目付量优选为1.2倍以上、进一步优选为1.5倍以上,优选为4倍以下、进一步优选为3倍以下。

[0074] 用于形成超细纤维的步骤(4)

接着对通过在热水中溶解海岛型复合纤维中的水溶性热塑性树脂,形成超细长纤维的纤维束的缠结体的步骤进行说明。

[0075] 超细纤维化处理为通过对收缩网用水、碱性水溶液、酸性水溶液等进行热水加热处理,来溶解除去或分解除去水溶性热塑性树脂的处理。

[0076] 作为热水加热处理条件的具体例,例如优选作为第一阶段,在65~90℃的热水中浸渍5~300秒后,进一步作为第二阶段,在85~100℃的热水中处理100~600秒。此外,为了提高溶解效率,根据需要可以进行利用辊进行的轧面处理、高压水流处理、超声波

处理、淋浴处理、搅拌处理、揉搓处理等。

[0077] 本步骤中，在由海岛型复合纤维溶解水溶性热塑性树脂时，所形成的超细长纤维大幅卷曲。通过这种卷曲而纤维密度变得致密，因此得到高密度的纤维束缠结体。

[0078] 用于浸渗高分子弹性体的步骤（5）

在进行收缩网的超细纤维化处理之前，此外在进行收缩网的超细纤维化处理之后，为了提高纤维束缠结体的形态稳定性，为了调整纤维束缠结体的机械性特性、手感等，根据需要可以将高分子弹性体浸渗到收缩网或收缩处理前的缠结片中。

[0079] 以下，对使用水系聚氨酯系树脂的水性液作为高分子弹性体的浸渗方法的情况作为代表例子进行具体说明。而且，作为水系聚氨酯系树脂的水性液，可以举出形成水系聚氨酯系树脂的树脂成分溶解在水系介质中而成的水系溶液、形成水系聚氨酯系树脂的树脂成分分散在水系介质中而成的水系分散液。而且，水系分散液中含有悬浮分散液和乳化分散液。特别是从耐水性优异的观点考虑，更优选使用水性分散液。

[0080] 作为聚氨酯系树脂，可以举出通过平均分子量为 200 ~ 6000 的高分子多元醇、有机聚异氰酸酯和增链剂以规定摩尔比反应而得到的各种聚氨酯系树脂。

[0081] 作为高分子多元醇的具体例，可以举出例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚（甲基四亚甲基二醇）等聚醚系多元醇及其共聚物，聚己二酸丁二醇酯二醇、聚癸二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸六亚甲基酯二醇、聚（己二酸 3- 甲基 -1, 5- 亚戊基酯）二醇、聚（癸二酸 3- 甲基 -1, 5- 亚戊基酯）二醇、聚己内酯二醇等聚酯系多元醇及其共聚物，聚碳酸六亚甲基酯二醇、聚（碳酸 3- 甲基 -1, 5- 亚戊基酯）二醇、聚碳酸五亚甲基酯二醇、聚碳酸四亚甲基酯二醇等聚碳酸酯系多元醇及其共聚物，聚酯碳酸酯多元醇等。此外，根据需要可以并用三官能醇、四官能醇等多官能醇，或乙二醇等短链醇。它们可以单独使用或组合 2 种以上来使用。特别是非晶性的聚碳酸酯系多元醇、脂环式聚碳酸酯系多元醇、直链状聚碳酸酯系多元醇共聚物和聚醚系多元醇等从得到柔软性与充实感的平衡更优异的皮革样片的观点考虑优选。

[0082] 作为有机聚异氰酸酯的具体例，可以举出例如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或脂环族二异氰酸酯等无黄变型二异氰酸酯，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聚氨酯等芳香族二异氰酸酯等。此外，根据需要可以并用三官能异氰酸酯、四官能异氰酸酯等多官能异氰酸酯。它们可以单独使用或组合 2 种以上来使用。其中，4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、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由于机械性特性优异而优选。

[0083] 作为增链剂的具体例，可以举出例如肼、乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺、九亚甲基二胺、苯二亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪及其衍生物、己二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼等二胺类，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- 环己二醇等二元醇类，三羟甲基丙烷等三元醇类，季戊四醇等五元醇类，氨基乙醇、氨基丙醇等氨基醇类等。它们可以单独使用或组合 2 种以上来使用。其中，将肼、哌嗪、六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺及其衍生物、亚乙基三胺等三胺中的 2 种以上组合来使用，从力学性能观点考虑优选。此外，增链反应时使用增

链剂的同时可以并用乙胺、丙胺、丁胺等单胺类,4-氨基丁酸、6-氨基己酸等含有羧基的单胺化合物,甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等一元醇类。

[0084] 此外,通过并用2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2-双(羟基甲基)戊酸等含有羧基的二元醇等,向聚氨酯系弹性体的骨架中导入羧基等离子性基团,可以调整制造性、各种性能。

[0085] 此外,为了控制高分子弹性体的吸水率、与纤维的粘接性、硬度,可以通过添加分子内含有可以与形成聚氨酯的单体单元具有的官能团反应的官能团2个以上的交联剂,聚异氰酸酯系化合物,多官能封端异氰酸酯系化合物等自身交联性的化合物来形成交联结构。

[0086] 作为聚氨酯系树脂的水性分散液的分散平均粒径,优选为0.01~1μm,进一步优选为0.03~0.5μm。

[0087] 作为将高分子弹性体浸渗到收缩网或收缩处理前的缠结片中的方法,可以举出例如使用刮刀涂布机、棒涂机或辊涂机的方法或浸渍的方法等。

[0088] 接着通过将浸渗有高分子弹性体的水性液或水性分散液的收缩网或缠结片加热干燥,可以使高分子弹性体凝固。作为加热干燥的方法,可以举出在50~200°C的干燥装置中进行热处理的方法、在红外线加热之后在干燥机中进行热处理的方法、在蒸汽处理之后用干燥机进行热处理的方法、或在超声波加热之后用干燥机进行热处理的方法、以及它们组合而成的方法等。此外,也可以采用通过添加热敏感胶凝剂等并进行加热处理,在除去水等之前进行凝胶化凝固的方法。

[0089] 在用于浸渗高分子弹性体的步骤(5)中,通过对海岛型复合纤维实施超细纤维化处理,除去水溶性热塑性树脂,在超细纤维束内部形成空隙。超细长纤维形成纤维束时,通过毛细管现象,易浸渗高分子弹性体的水性液。因此,在实施超细纤维化处理后赋予高分子弹性体时,高分子弹性体浸渗至超细纤维束内部,由此超细纤维束内的超细长纤维集束。此时,纤维束缠结体的形态保持性进一步提高。另一方面,在实施超细纤维化处理之前赋予高分子弹性体时,高分子弹性体难以浸渗到超细纤维束内部,主要存在于超细纤维的外周部分,超细纤维束的自由度提高,存在皮革样片的手感变得更柔软的趋势。

[0090] [皮革样片的后加工]

对于如上所述得到的纤维束缠结体通常根据各种用途,实施起绒处理、粒面处理、柔软化处理、2分割处理、成型处理、染色处理等后加工。

[0091] 而且,本实施方式的纤维束缠结体,即使不赋予高分子弹性体,形态稳定性也良好,纤维的脱散也少。因此,即使不进行以往的人工皮革的制造中进行的向纤维束缠结体中赋予高分子弹性体来提高形态稳定性的处理,也可以进行后加工。

[0092] 对皮革样片的表面进行精加工,制造粒面样皮革样片时,在纤维束缠结体的表面形成包含高分子弹性体的粒面样树脂层作为表皮层。

[0093] 作为包含高分子弹性体的表皮层的形成方法,使用将高分子弹性体的分散液或溶液直接涂布到纤维束缠结体的表面上来形成的方法,将对附有外观图案的脱模纸上赋予高分子弹性体形成的粒面样树脂层贴合到纤维束缠结体的表面上的方法等。作为表皮层的形成中使用的高分子弹性体,可以不特别限定地使用迄今在粒面样皮革样片的制造中使用的高分子弹性体。对粒面样树脂层的厚度不特别限定,具体地说,例如优选为2~300μm,进

一步优选为 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 以下, 特别优选为 $3 \sim 80 \mu\text{m}$, 特别优选为 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0094] 此外, 对纤维束缠结体的表面进行精加工, 制造绒头样皮革样片时, 利用通过使用砂纸、针布等的打磨处理使纤维束缠结体的表面起绒的迄今绒头样皮革样片的制造中使用的方法。

[0095] 此外, 粒面样皮革样片、绒头样皮革样片在形成超细纤维的步骤的中途中的阶段可以染色。此外, 根据需要可以进行干燥状态下的机械性揉搓处理, 使用染色机或洗涤机等的湿润状态下的松弛处理, 柔软剂处理, 阻燃剂、抗菌剂、消臭剂、防水防油剂等功能性赋予处理, 赋予有机硅系树脂、含有丝蛋白的处理剂、抓牢性赋予树脂等触感改质剂的处理, 着色剂或珐琅样用涂布树脂等的精加工处理。本实施方式的纤维束缠结体, 由于表层的纤维非常致密, 在 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ 左右的温度范围内在水中进行处理的湿润状态下的松弛处理、柔软剂处理, 由于显著改善为与天然皮革同等的手感, 是特别优选的处理。

[0096] 此外, 优选不赋予高分子弹性体来将超细纤维缠结体染色, 在该染色之后赋予高分子弹性体。此时, 由于高分子弹性体未染色, 可以避免由于纤维与高分子弹性体的染料吸尽性不同所导致的颜色不均或表面的不均一性, 品质稳定性提高。此外, 用于鹿皮样人工皮革时, 湿摩擦坚牢性等各种坚牢性提高。因此, 优选构成本实施方式的皮革样片的超细纤维被染色, 而高分子弹性体实质上未被染色或未被染色。

[0097] 对于如此得到皮革样片的表观密度不特别限定, 为 $0.5 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ 从充实感与柔软性的平衡优异, 此外机械性特性、形态保持性优异的观点考虑优选。此外, 对皮革样片的厚度不特别限定, 为 $0.3 \sim 4 \text{ mm}$ 左右从得到充实感与柔软性的平衡优异的手感的观点考虑优选。

实施例

[0098] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明, 但是本发明的范围不被这些实施例所限定。而且, 本实施例中, 份和 % 只要不特别说明则为质量基准。

[0099] 首先对本实施例中使用的评价方法进行概括说明。

[0100] <皮革样片的纤维占有率>

将皮革样片在厚度方向上切片为 3 分割或 2 分割。具体地说, 3 分割时将各层切片成相同厚度, 2 分割时, 在从表面到 $2/3$ 的厚度部分进行切片。然后根据 JIS K 7112 求出所分割的各层的表观比重。

[0101] 然后基于表层、最表层和底层的各层的纤维的表观比重、和构成纤维的聚合物的比重, 通过下述算出式算出纤维占有率。

[0102] 纤维占有率 (%) = (纤维的表观比重 / 构成纤维的聚合物的比重) $\times 100$

<缠结片的层间剥离强度>

由所得到的缠结片切出片长度方向的纵方向 23 cm 、宽度方向 2.5 cm 的试验片。接着由试验片的纵方向的端面的厚度方向的表层侧或底层侧在大致中央部用剃刀刃形成裂缝后, 用手剥离, 以使从中央部到表层部和从中央部到底层部在厚度方向上 2 分割, 拉伸直至中途从端面剥离使得剥离后的表层部的端部和底层部的端部的分断长度约为 10 cm 。然后将所剥离的表层部和底层部的各端部分别固定在拉伸试验机的上下的卡盘上, 以拉伸速度 100 mm/分钟 测定剥离强度。然后得到应力 - 变形曲线 (SS 曲线), 将其平坦部分的应力作

为层间剥离强度。而且,结果为 N=3 的平均值。

[0103] <皮革样品的剥离强度>

由所得到的皮革样片切出纵方向 23cm、宽度方向 2.5cm 的试验片。然后,使用聚氨酯系粘接剂将所得到的试验片的一面(表层侧或底层侧)粘贴在橡胶板上,常温下进行加压干燥后,在 25℃下放置 24 小时。然后,在拉伸试验机的上下卡盘上分别夹持试验片和橡胶板,以拉伸速度 100mm/分钟进行拉伸试验。结果为 N=3 的平均值。然后得到应力 - 变形曲线 (SS 曲线),将其平坦部分的应力换算为试验片的宽度 1.0cm,作为剥离强度。而且,粘接表层侧时得到的剥离强度为表层侧的剥离强度,粘接底层侧时得到的剥离强度为底层侧的剥离强度。

[0104] <皮革样片的拉伸存储弹性模量>

使用粘弹性测定装置(レオロジ社制 FT レオスペクトラー“DVE-V4”),在频率 11Hz、拉伸模式、升温速度 3℃ / 分钟的条件下测定片的纵方向和垂直于此方向的横方向的粘弹性,求得 20℃下的存储弹性模量。

[0105] <高分子弹性体的附着状态>

对用含金染料染色的皮革样片的与厚度方向平行的任意 10 点的截面,用光学显微镜(倍率 100 ~ 200 倍)进行观测,通过图像处理进行 2 值化处理后算出 10 点的平均值,测定纤维与高分子弹性体的体积比率。然后由所得到的体积比率和构成纤维和高分子弹性体的树脂的比重算出质量比,求出附着状态和高分子弹性体的质量比率。

[0106] <手感判定>

将切出约 20cm 方形左右的试验片作为评价用样品。从事人工皮革处理的 5 人,触摸试验片的手感按照以下的基准进行评价,将最多人作出的评价作为手感的评价结果。

[0107] A : 与一般性的手感的 B 相比,具有相对非常好的充实感的同时兼具柔软感的天然皮革样的理想性的手感。

[0108] B : 广泛用作运动鞋的鞋帮用原材料的人工皮革的一般性的手感。

[0109] C : 对于运动鞋用途来说过硬或过软,无身骨而难以使用的手感。

[0110] <粒面样皮革样片的折叠皱折>

将切出约 20cm 方形左右的试验片作为评价用样品。对于评价用样品在纵方向上将表面谷折式折叠使得上端与下端合在一起,对于此时产生的折叠皱折的形状通过目视观察。然后按照以下的基准进行判定。

[0111] A : 与牛皮革同样的在折叠的表面上产生致密、均质的折叠皱折。

[0112] B : 在折叠的表面上产生运动鞋的鞋帮用原材料经常观察到的一般性的折叠皱折或部分致密的折叠皱折。

[0113] C : 在折叠表面上产生像折叠瓦楞纸板那样的粗糙的折叠皱折。

[0114] <绒头样皮革样片的表面的外观评价>

从事人工皮革处理的 5 人,通过目视按照以下基准对绒头样皮革样片的外观进行评价,将最多人作出的评价作为外观的评价结果。

[0115] A : 绒头表面的致密性整体上极高,用手触摸时完全无粗涩而光滑。

[0116] B : 绒头表面的致密性整体上稍微粗糙、或整体上比较高但是部分致密性明显低而遍布粗糙部分,用手触摸时稍微粗涩。

[0117] C：整体上为粗糙的绒头表面，用手触摸时相当粗涩。

[0118] [实施例 1-1]

将改性 PVA（水溶性热塑性聚乙烯醇系树脂：海成分）和改性度 6 摩尔 % 的间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸乙二醇酯（岛成分），以海成分 / 岛成分的质量比为 25/75，由设定为 260℃ 的熔融复合纺丝用喷嘴（岛数：25 岛 / 纤维）吐出。然后调整喷射压力使得纺丝速度为 4000m/min，由此将平均纤度 2.5dtex 的海岛型复合纤维堆积在网上，得到目付 30g/m² 的纺粘型织物片。

[0119] 接着将 12 片所得到的纺粘型织物片重叠，通过交叉铺网制造总目付为 360g/m² 的网。然后对网喷雾防止针折断油剂。

[0120] 然后，使用针支数 40 支的针（倒钩数 9 个），从网的表侧以 600 刺 / cm² 进行针刺处理，从背侧以 400 刺 / cm² 进行针刺处理。然后，进一步使用针支数 42 支的针，从表面侧以 600 刺 / cm² 进行针刺处理，从背面侧以 300 刺 / cm² 进行针刺处理。如此得到缠结片。而且，利用针刺处理得到的网的面积收缩率为 25%。针刺后的缠结片的目付为 450g/m²，缠结片的层间剥离强度为 11.0kg/2.5cm。

[0121] 接着通过将所得到的缠结片浸渍在 70℃ 的热水中 90 秒，进行湿热收缩处理，得到收缩网。进一步通过在 95℃ 的热水中浸渍 10 分钟，由海岛型复合纤维溶解除去改性 PVA，进一步进行干燥，由此得到皮革样片 A。

[0122] 而且，湿热收缩处理前后的面积收缩率为 48%。

[0123] 皮革样片 A 的超细长纤维的平均纤维纤度为 0.1dtex、目付为 640g/m²、厚度为 1.07mm、表观密度为 0.60g/cm³。

[0124] 然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 A 进行评价。结果如表 1 所示。

表11

实施例编号	支油侧						
	1-1	1-2	1-3	2-1	3-1	3-2	4-1
皮革片种类	A	B	C	D	E	F	G
目数 (g/m^2)	640	580	710	660	645	720	610
厚度 (mm)	1.07	1.00	1.15	1.07	1.15	1.07	1.15
表观密度 (g/cm^3)	0.60	0.58	0.62	0.60	0.63	0.57	0.63
平均纤度 (dtex)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
表层的纤维占率 (A1) (体积%)	46	46	46	46	46	47	47
底层的纤维占率 (A2) (体积%)	40	40	40	42	40	40	36
最表层的纤维占率 (A3) (体积%)	47	47	44	47	47	47	47
纤维占比 (A1/A2)	1.15	1.15	1.10	1.15	1.15	1.31	1.31
纤维占比 (A3/A1)	1.02	1.02	1.02	0.96	1.02	1.02	1.00
表层剥离强度 $0\text{kg}/1.0\text{cm}$	5.5	5.5	5.5	5.7	5.7	5.5	5.5
底层剥离强度 $0\text{kg}/1.0\text{cm}$	3.6	3.6	3.6	4.5	4.0	4.0	4.0
剥离强度比(表层/底层) (倍)	1.53	1.53	1.53	1.27	1.43	1.38	1.38
拉伸存储弹性模量的对数值 (P_s)	7.2	7.2	7.2	7.4	7.3	7.2	7.0
高分子弹性体的比率 (质量%)	0	0	0	0	1	1	4
手感	A	A	A	A	A	A	A
粒面样皮革片的折叠撕折 麻皮样皮革片的触摸感	—	—	—	—	—	—	—

[表2]

比较例编号	比例例											
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	5-2	6-1	6-2
皮革种类	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
目针 (g/m^2)	670	735	410	620	685	350	420	670	735	360	430	
厚度 (mm)	1.07	1.15	1.02	1.10	1.08	1.20	1.00	1.10	1.00	0.98	0.72	0.79
表观密度 (g/cm^3)	0.63	0.84	0.40	0.42	0.57	0.57	0.35	0.38	0.67	0.68	0.50	0.64
平均厚度 (dmex)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
表层的纤维占有率 (A1) (体积%)	46	46	33	33	47.5	47.5	26	26	49	49	37	37
底层的纤维占有率 (A2) (体积%)	46	46	25	25	25	25	25	25	46	46	35	35
最表层的纤维占有率 (A3) (体积%)	46	46	28	28	55	55	25	25	66	66	54	54
纤维占有率比 (A1/A2)	1.0	1.0	1.32	1.32	1.9	1.9	1.04	1.04	1.07	1.07	1.06	1.06
纤维占有率比 (A3/A1)	1.0	1.0	0.85	0.85	1.22	1.22	0.96	0.96	1.35	1.35	1.46	1.46
表层侧剥离强度 ($\text{kg}/1.0\text{cm}$)	4.8	4.8	2.4	2.4	2.0	2.0	1.0	1.0	5.0	5.0	2.2	2.2
底层侧剥离强度 ($\text{kg}/1.0\text{cm}$)	4.8	4.8	1.2	1.2	0.8	0.8	0.7	0.7	4.8	4.8	2	2
剥离强度比 (表层/底层) (倍)	1.00	1.00	2.00	2.00	2.50	2.50	1.43	1.43	1.04	1.04	1.10	1.10
拉伸在弹性模量的对数值 (Pa)	7.4	7.4	5.8	5.8	6.7	6.7	5.6	5.6	7.6	7.6	6.2	6.2
高分子塑性体的比率	0	0	0	0	0	0	15	15	0	0	0	0
手感	B	B	B	C	C	C	C	B	B	B	B	
粒面样皮革片的折叠破折	—	B	—	B	—	B	—	C	—	B	—	B
脆皮样皮革片的触摸感	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0125] [实施例 1-2]

对由实施例 1-1 得到的皮革样片 A 的表面用 #240 进行打磨处理, 进一步通过 2%owf 的分散染料染色为灰色。然后进一步对表面进行精加工打磨处理, 由此进行起绒 (绒头处理), 得到绒头样的皮革样片 B。而且, 几乎无染色时的纤维的脱散、绽开以及打磨时的纤维的脱落等。

[0126] 皮革样片 B 的目付为 $580\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.00mm 、表观密度为 $0.58\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外,柔软性、充实感、表面起绒感、致密的折叠皱折状态良好。结果如表 1 所示。

[0127] [实施例 1-3]

对由实施例 1-1 得到的皮革样片 A 的表面用 #240 进行打磨处理。另一方面,在脱模纸上涂布表皮层用水性聚氨酯,并进行干燥,由此形成厚度 $30\mu\text{m}$ 的粒面样树脂层,进一步在粒面样树脂层表面上涂布粘接层用水性聚氨酯,并进行干燥,由此形成厚度 $70\mu\text{m}$ 的粘接层。接着,通过将粘接层和经过了打磨处理的表面干式层压,进行干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 C。

[0128] 皮革样片 C 的目付为 $710\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.15mm 、表观密度为 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外,柔软性、折叠皱折感、具有圆形的体积感良好。

[0129] [实施例 2-1]

除了实施例 1-1 的针刺处理条件改变为下述条件之外,通过与实施例 1-1 相同的方法得到皮革样片 D。具体地说,从网的表侧以 $600\text{刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理,从背侧以 $500\text{刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理。然后,进一步使用针支数 42 支的针,从表面侧以 $600\text{刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理,从背面侧以 $400\text{刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理。如此得到缠结片。而且,利用针刺处理得到的网的面积收缩率为 28%。针刺后的缠结片的目付为 $470\text{g}/\text{m}^2$, 缠结片的层间剥离强度为 $12.0\text{kg}/2.5\text{cm}$ 。

[0130] 皮革样片 D 的目付为 $660\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.07mm 、表观密度为 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片进行评价。结果如表 1 所示。

[0131] [实施例 3-1]

将由实施例 1-1 得到的皮革样片 A 浸渍在聚氨酯系水性树脂(高分子弹性体的水性树脂)的 2% 水性液中后,进行干燥,由此得到皮革样片 E。对皮革样片 E 的厚度方向的截面用扫描型电子显微镜(倍率 200 倍)进行观察后可知,高分子弹性体主要存在于纤维束内部,无纺布与高分子弹性体的质量比为 99:1。

[0132] 皮革样片 E 的目付为 $645\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.07mm 、表观密度为 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外,主要存在于纤维束内部的高分子弹性体有助于进一步提供充实感。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 E 进行评价。结果如表 1 所示。

[0133] [实施例 3-2]

对于皮革样片 E 的表面,通过与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 F。皮革样片 F 的目付为 $720\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.15mm 、表观密度为 $0.63\text{g}/\text{cm}^3$ 。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 F 进行评价。结果如表 1 所示。皮革样片 F 的充实感良好,且为细的折叠皱折状态,是良好的制品。

[0134] [实施例 4-1]

直至收缩网的制造为止与实施例 1-1 同样地进行。然后将由实施例 1-1 得到的收缩网浸渍在聚氨酯系水性树脂的 5% 水性液中,进行干燥后,对表层侧在 150°C 下进行加压处理。上述步骤中的相对于缠结片的收缩网的面积收缩率为 44%。此外,加压后的收缩网的目付为 $840\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.4mm 、表观密度为 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0135] 然后,将加压后的收缩网浸渍在 95°C 的热水中 10 分钟溶解除去改性 PVA 后,进行干燥,由此得到皮革样片 G。皮革样片 G 的超细长纤维的平均纤度为 0.1dtex 、目付为 $610\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为 1.15mm 、表观密度为 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 。皮革样片 G 的柔软性、折叠皱折感、具有圆形的体积感良好。

m^2 、厚度为 1.07mm、表观密度为 0.57g/cm^3 。此外,对皮革样片 G 的厚度方向的截面用扫描型电子显微镜(倍率 200 倍)进行观察后可知,高分子弹性体主要存在于纤维束外部,无纺布与高分子弹性体的质量比为 96:4。此外,主要存在于纤维束外部的高分子弹性体除了有助于提供充实感之外,还有助于提供柔软的柔软性。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 G 进行评价。结果如表 1 所示。

[0136] [实施例 4-2]

对由实施例 4-1 得到的皮革样片 G 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 H。皮革样片 H 的目付为 720g/m^2 、厚度为 1.15mm、表观密度为 0.63g/cm^3 。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 H 进行评价。结果如表 1 所示。皮革样片 H 的充实感、柔软性、片与造面的一体感优异,且为细的折叠皱折状态,是良好的制品。

[0137] [实施例 5-1]

将实施例 1-1 的针刺处理条件改变为下述条件得到的皮革样片浸渍在聚氨酯系水性树脂的 5% 水性液中后,进行干燥后,对表层侧在 170°C 下进行加压处理,除此之外通过与实施例 1 相同的方法得到皮革样片 I。具体地说,从网的表侧以 $600 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理,从背侧以 $300 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理。然后,进一步使用针支数 42 支的针,从表面侧以 $600 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 进行针刺处理,不从背面侧进行针刺处理。如此得到缠结片。而且,利用针刺处理得到的网的面积收缩率为 20%。针刺后的缠结片的目付为 430g/m^2 ,层间剥离强度为 $10.0\text{kg}/2.5\text{cm}$ 。

[0138] 皮革样片 I 的目付为 620g/m^2 、厚度为 0.93mm、表观密度为 0.67g/cm^3 。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片进行评价。结果如表 1 所示。

[0139] [实施例 6-1]

在实施例 1-1 中,为了使将针刺后的缠结片浸渍在 70°C 的热水中 90 秒时的湿热收缩处理前后的面积收缩率为 38%,调整喷射压力使纺丝速度为 4400m/min 来替代 4000m/min 的纺丝速度,除此之外通过与实施例 1-1 相同的方法得到皮革样片 J。

[0140] 皮革样片 J 的目付为 525g/m^2 、厚度为 1.04mm、表观密度为 0.50g/cm^3 。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 J 进行评价。结果如表 1 所示。

[0141] [比较例 1-1]

除了实施例 1-1 的针刺处理条件改变为下述条件之外,通过与实施例 1 相同的方法得到皮革样片 K。具体地说,对网使用针支数 40 支的针(倒钩数 9 个),从网的表侧和背侧分别在 $500 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 的条件下进行针刺处理后,使用针支数 42 支的针(倒钩数 6 个),从网的表侧和背侧分别在 $500 \text{ 刺}/\text{cm}^2$ 的条件下进行针刺处理。利用针刺处理得到的缠结片的面积收缩率为 28%。而且,针刺后的缠结片的目付为 470g/m^2 ,层间剥离强度为 $12.0\text{kg}/2.5\text{cm}$ 。

[0142] 皮革样片 K 的目付为 670g/m^2 、厚度为 1.07mm、表观密度为 0.63g/cm^3 。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 K 进行评价。结果如表 2 所示。

[0143] [比较例 1-2]

对皮革样片 K 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 L。皮革样片 L 的目付为 735g/m^2 、厚度为 1.15mm、表观密度为 0.64g/cm^3 。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 L 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 L 的柔软性或折叠皱折的致密性差。

[0144] [比较例 2-1]

在实施例 1-1 中,为了使将针刺后的缠结片浸渍在 70℃的热水中 90 秒时的湿热收缩处理前后的面积收缩率为 20%,调整喷射压力使纺丝速度为 4800m/min 来替代 4000m/min 的纺丝速度,除此之外通过与实施例 1-1 相同的方法得到皮革样片 M。

[0145] 皮革样片 M 的目付为 410g/m²、厚度为 1.02mm、表观密度为 0.40g/cm³。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 M 进行评价。结果如表 2 所示。

[0146] [比较例 2-2]

对皮革样片 M 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 N。皮革样片 N 的目付为 460g/m²、厚度为 1.10mm、表观密度为 0.42g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 N 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 N 的纤维束缠结体与粒面的一体感欠缺,折叠皱折大,充实感也差。

[0147] [比较例 3-1]

由实施例 1-1 得到的网的针刺处理条件改变为下述条件,此外,由海岛型复合纤维溶解除去改性 PVA,进行干燥后对表侧在 150℃下进行加压处理,除此之外通过与实施例 1-1 相同的方法得到皮革样片 O。针刺处理条件为,对网使用针支数 40 支的针(倒钩数 9 个),从网的表侧和背侧分别在 1000 刺 /cm² 的条件下进行针刺处理后,使用针支数 42 支的针(倒钩数 6 个),仅从网的表侧在 2000 刺 /cm² 的条件下进行针刺处理。利用针刺处理得到的网的面积收缩率为 22%。而且,针刺后的缠结片的目付为 450g/m²,缠结片的层间剥离强度为 5.0kg/2.5cm。

[0148] 皮革样片 O 的目付为 620g/m²、厚度为 1.08mm、表观密度为 0.57g/cm³。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 O 进行评价。结果如表 2 所示。

[0149] [比较例 3-2]

对皮革样片 O 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 P。皮革样片 P 的目付为 685g/m²、厚度为 1.20mm、表观密度为 0.57g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 O 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 P 的充实感欠缺,为纸样的折叠皱折。

[0150] [比较例 4-1]

从设定为 260℃的熔融纺丝用喷嘴吐出聚对苯二甲酸乙二醇酯长纤维。然后调整喷射压力使得纺丝速度为 4500m/min,将平均纤度 0.2dtex 的长纤维堆积在网上,得到目付 30g/m² 的纺粘型织物片。而且,如此得到的长纤维可以形成纤维束。

[0151] 接着将 12 片所得到的纺粘型织物片重叠,通过交叉铺网制造总目付为 360g/m² 的网。然后对网喷雾防止针折断油剂。

[0152] 然后与实施例 1-1 同样地进行针刺处理。而且,利用针刺处理得到的网的面积收缩率为 -23%。此外,针刺后的缠结片的目付为 280g/m²,缠结片的层间剥离强度为 2kg/2.5cm。然后进一步通过将缠结片浸渍 70℃的热水中 90 秒,产生面积收缩,进一步进行干燥,由此得到皮革样片 Q。而且,热水浸渍前后的面积收缩率为 20%。然后,将皮革样片 Q 浸渍在聚氨酯系水性树脂的 20% 水性液中后,进行干燥。

[0153] 皮革样片 Q 的目付为 350g/m²、厚度为 1.00mm、表观密度为 0.35g/cm³。此外,皮革

样片 Q 的无纺布与高分子弹性体的质量比为 85:15。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 Q 进行评价。结果如表 2 所示。

[0154] [比较例 4-2]

对皮革样片 Q 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 R。

[0155] 皮革样片 R 的目付为 420g/m²、厚度为 1.10mm、表观密度为 0.38g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 R 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 R 为充实感差、折叠皱折大、高级感差的手感。

[0156] [比较例 5-1]

对由比较例 1-1 得到的皮革样片的表侧在 150℃下进行加压处理,除此之外通过与实施例 1-1 相同的方法得到皮革样片 S。

[0157] 皮革样片 S 的目付为 670g/m²、厚度为 1.00mm、表观密度为 0.67g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 S 进行评价。结果如表 2 所示。而且,对于纤维的占有率为,从表面到 1/3 的厚度的密度高,为硬的纸样的手感。

[0158] [比较例 5-2]

对皮革样片 S 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 T。皮革样片 T 的目付为 735g/m²、厚度为 1.08mm、表观密度为 0.68g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 T 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 T 为纸样折叠皱折。

[0159] [比较例 6-1]

将改性 PVA(海成分)和改性度 6 摩尔% 的间苯二甲酸改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(岛成分),以海成分 / 岛成分为 30/70(质量比)在 260℃下由熔融复合纺丝用喷嘴(岛数:25 岛 / 纤维)吐出。调整喷射压力使得纺丝速度为 4500m/min,将平均纤度 2.0dtex 的长纤维捕集在网上,得到目付 30g/m² 的纺粘型织物片(长纤维网)。

[0160] 接着将 6 片所得到的纺粘型织物片重叠,通过交叉铺网制造总目付为 180g/m² 的重合网。然后对网喷雾防止针折断油剂。然后,使用从针顶端到倒钩的距离为 5mm 的 1 个倒钩针,以针深度 10mm、3600 刺 / cm² 从两面交替进行针刺,将重合网缠结。利用该针刺处理得到的面积收缩率为 53%,针刺后的长纤维缠结片的目付为 340g/m²,层间剥离强度为 9.2kg/2.5cm。

[0161] 将该长纤维缠结片浸渍在 70℃的热水中 90 秒,产生由于岛成分的应力缓和所导致的面积收缩。然后,在表面温度 150℃、压力 50kg/cm² 下进行一面热加压后,接着在 95℃的热水中浸渍 10 分钟,溶解除去改性 PVA,得到皮革样片 U。干燥后测定得到的面积收缩率为 30%、目付为 360g/m²、表观密度为 0.50g/cm³、超细长纤维的平均单纤维纤度为 0.1dtex。然后根据上述评价方法对所得到的皮革样片 U 进行评价。结果如表 2 所示。

[0162] [比较例 6-2]

对皮革样片 U 的表面利用与实施例 1-3 相同的方法进行打磨处理以及干式造面处理。然后剥离脱模纸,由此得到粒面样的皮革样片 V。皮革样片 V 的目付为 430g/m²、厚度为 0.82mm、表观密度为 0.54g/cm³。然后,根据上述评价方法对所得到的皮革样片 V 进行评价。结果如表 2 所示。皮革样片 V 为充实感差、折叠皱折大、高级感差的手感。

[0163] 以上说明的本发明的一方案为皮革样片，该皮革样片含有包含超细长纤维的纤维束的缠结体的纤维束缠结体，纤维束缠结体的作为从表面到 2/3 厚度的区域的表层的纤维占有率为 (A1) 为 36 ~ 56 体积%，作为从背面到 1/3 厚度的区域的底层的纤维占有率为 (A2) 比纤维占有率为 (A1) 低，纤维占有率为 (A1) 与纤维占有率为 (A2) 之比 (A1/A2) 为 1.08 ~ 1.8。根据这种皮革样片，通过表层的致密的纤维，对纤维束缠结体赋予高的充实感，通过与表层相比纤维密度稀的底层，可以赋予柔软性、轻量性。结果得到具有充实感与柔软性的平衡优异的手感的皮革样片。此外，由于底层比表层稀而易伸长，因此在弯曲皮革样片时易追从表层而变形。结果弯曲时不易折断，可以具有类似于天然皮革的特性。此外表面表现出致密且光滑的触感，表面磨损性也优异。进一步地，例如在表层层压粒面层等时，设置粒面样涂膜时，表现出高的粘接性，此外由于表层的纤维密度高，表现出类似于天然皮革的致密的折叠皱纹。

[0164] 此外，作为从表面到 1/3 厚度的区域的最表层的纤维占有率为 (A3) 为 36 ~ 60 体积%，从表面到 1/3 的纤维占有率为 (A3) 与从表面到 2/3 的纤维占有率为 (A1) 之差小，表面的纤维占有率致密，因此形成缓慢变疏的状态的结构，由此得到更接近天然皮革的外观以及手感。

[0165] 此外，超细长纤维束的缠结体优选由连续形成的具有单一纤度的超细长纤维的纤维束形成。根据这种结构，表层与底层的一体感优异，因此在弯曲时表现出张力、身骨、充实感。

[0166] 此外，超细长纤维束的缠结体，表层侧的剥离强度为 3.0kg/1.0cm 以上，表层侧的剥离强度为底层侧的剥离强度的 1.08 ~ 2.0 倍从充实感与柔软性的平衡进一步优异的观点考虑优选。

[0167] 此外，上述皮革样片，20℃下的拉伸存储弹性模量的对数值为 6.0 ~ 7.8Pa 时，从形态保持性优异的观点考虑优选。

[0168] 此外，上述皮革样片，相对于纤维束缠结体的总质量，高分子弹性体的含量为 15 质量 % 以下，浸渗到超细长纤维的纤维束内部的高分子弹性体的比率，相对于浸渗到纤维束缠结体中的高分子弹性体的总质量为 5 质量 % 以下时，从维持充实感与柔软性的平衡的同时形态稳定性、刚性优异的观点考虑优选。

[0169] 此外，上述皮革样片，优选用作在其表面上设置有粒面样树脂层的粒面样皮革样片、对存在于表层的表面的超细长纤维进行绒头处理而得到的绒头样皮革样片。

[0170] 产业实用性

根据本发明，得到具有像天然皮革那样的柔软性和充实感的皮革样片。此外，本皮革样片的坚牢性或表面磨损性等表面物性、剥离强度等机械性特性也优异。因此，本皮革样片优选用作鞋、球类、家具、交通工具用座位、衣料、手套、棒球用手套、皮包、带、手提包等皮革样制品的原材料。

[0171] 符号说明

1 纤维束缠结体

1a 表层

1b 底层

10 皮革样片

f 超细长纤维

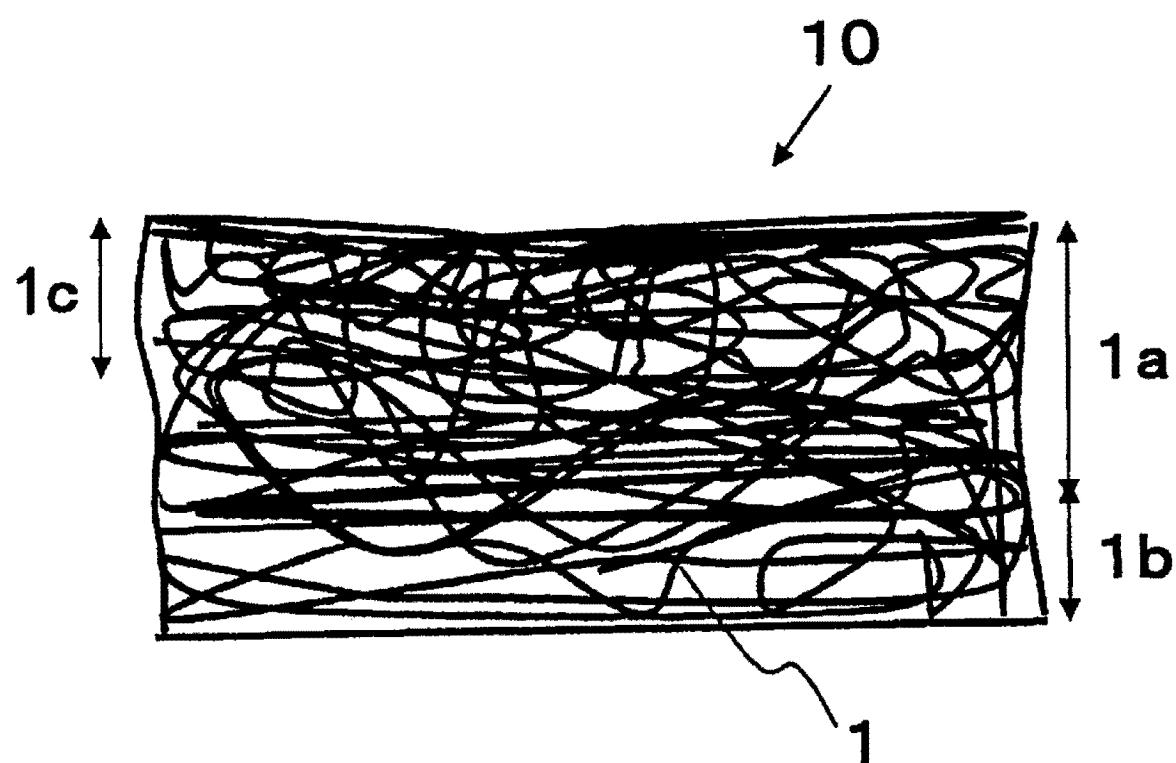


图 1

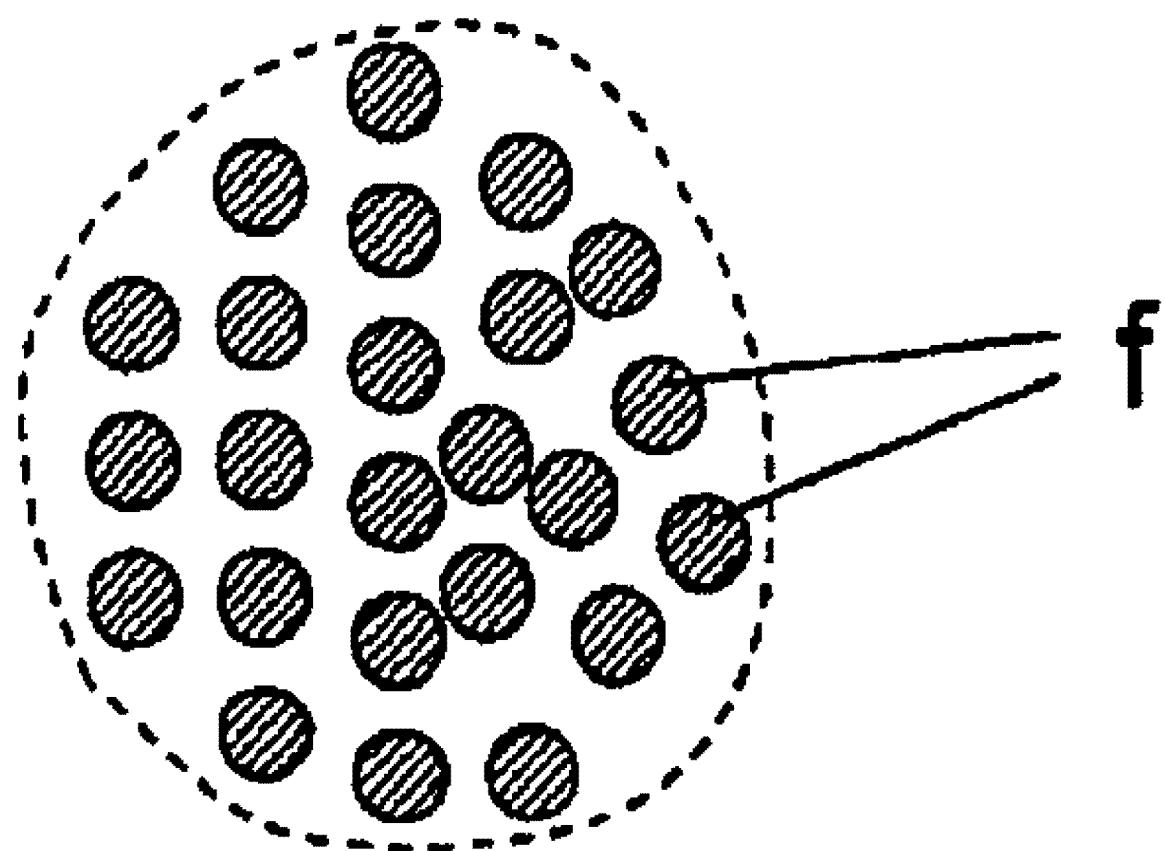


图 2