

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580023582.4

[51] Int. Cl.

D04H 3/00 (2006.01)

D06N 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月20日

[11] 公开号 CN 1985042A

[22] 申请日 2005.6.15

[21] 申请号 200580023582.4

[30] 优先权

[32] 2004.6.17 [33] JP [31] 179682/2004

[32] 2004.6.17 [33] JP [31] 179683/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/010937 2005.6.15

[87] 国际公布 WO2005/124002 日 2005.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.12

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 安田佳明 田中次郎 安藤义幸

延藤芳树 中山公男 丹波善博

山崎豪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

超微细长纤维缠结片材的生产

[57] 摘要

使用用于形成超微细纤维的长纤维，生产超微细长纤维缠结片材的方法。该方法包括形成由用于形成超微细纤维的长纤维制成的长纤维网的步骤，其中长纤维中的至少一种组分是水溶性、热塑性的聚乙烯醇树脂；缠结长纤维网，形成长纤维缠结的片材的步骤；使长纤维缠结的片材收缩，形成长纤维的收缩片材的步骤；和将在长纤维的收缩片材内的用于形成超微细纤维的长纤维转化成超微细长纤维的步骤，于是产生超微细长纤维缠结片材。进行缠结长纤维网的步骤，以便长纤维缠结的片材的层间剥离强度为 2kg/2.5cm 或更大。进行收缩的步骤，以便在面积收缩率为 35% 或更大下收缩。

1. 一种生产超微细长纤维缠结片材的方法，该方法包括：
形成由用于形成超微细纤维的长纤维制成的长纤维网的步骤，其中长纤维中的至少一种组分是水溶性的热塑性聚乙烯醇树脂；
缠结长纤维网以形成长纤维缠结的片材的步骤；
使长纤维缠结的片材收缩以形成长纤维的收缩片材的步骤；和
将在长纤维的收缩片材内的用于形成超微细纤维的长纤维转化成超微细长纤维的步骤，由此产生超微细长纤维缠结片材，
其中以长纤维缠结的片材的层间剥离强度为2kg/2.5cm或更大的方式进行缠结长纤维的步骤，和以面积收缩率为35%或更大的方式进行使长纤维缠结的片材收缩的步骤。
2. 权利要求1的方法，其中叠加两层或更多层长纤维网，然后缠结，形成长纤维缠结的片材。
3. 权利要求1或2的方法，其中通过针刺进行缠结的步骤。
4. 权利要求1-3任何一项的方法，其中通过用热水或蒸汽处理进行收缩的步骤。
5. 权利要求1-4任何一项的方法，其中热塑性聚乙烯醇树脂的粘均聚合度为200-500，皂化度为90-99.99mol%，和熔点为160-230℃。
6. 权利要求1-5任何一项的方法，其中超微细长纤维的平均单根纤维的细度为0.0003-0.5dtex。
7. 权利要求1-6任何一项的方法，其中同时进行收缩的步骤和转化成超微细长纤维的步骤。
8. 一种生产用于皮革状片材的基底的方法，该方法包括将弹性聚合物浸渍到通过权利要求1-7任何一项的方法生产的超微细长纤维缠结片材内的步骤。
9. 权利要求8的方法，其中以热胶凝温度为30℃或更大，但小于60℃的热胶凝乳液形式浸渍弹性聚合物。

10. 通过权利要求 8 或 9 的方法生产的皮革状片材用的基底。

11. 通过在权利要求 10 的皮革状片材用的基底表面上形成表皮层而生产的颗粒整理的皮革状片材。

12. 通过在权利要求 10 的皮革状片材用的基底表面上形成起绒层而生产的仿麂皮整理的皮革状片材。

超微细长纤维缠结片材的生产

技术领域

[0001]本发明涉及超微细长纤维缠结片材的生产方法，所述超微细长纤维缠结片材适合于作为皮革状片材的基底，和本发明进一步涉及用弹性聚合物浸渍的皮革状片材的基底的生产方法。

背景技术

[0002]皮革状片材，例如人造皮革已被消费者接受，这是因为与天然皮革相比，它们具有优越性：轻质且任意处理，并且广泛用于衣服、通用材料、运动制品和其它产品上。

[0003]通常通过以下列出的方法生产已知的人造皮革：制造形成超微细纤维用的复合纤维，所述超微细纤维由在短切纤维内具有不同溶解度的两种聚合物组成；通过梳理机、交叉铺网机或无定向成网机；将短切纤维制成纤维网(web)；针刺该纤维网，形成纤维缠结的非织造织物；将弹性聚合物，例如聚氨酯浸渍到该非织造织物内；然后通过除去复合纤维内的一种组分，将该复合纤维转化成超微细纤维，形成柔软的人造皮革。

[0004]与由短纤维制造的非织造织物相比，由长纤维制造的非织造织物是有利的，因为其生产不需要一组大的装置，例如供应粗纤维的装置，纤维开松(open)的装置和梳理机。与由短纤维制造的非织造织物相比，由长纤维制造的非织造织物在强度方面也是有利的。

[0005]试图由长纤维制成的非织造织物生产皮革状片材的基底。然而，市场上颗粒整理(grain-finished)的人造皮革的基底由细度为0.5dtex或更大的规则纤维制成，市场上尚未出现由超微细长纤维制成的人造皮革。这可能是由于难以生产单位面积上具有稳定质量的长纤维缠结的片材，难以处理复合纺成长丝(spun)的长纤维以供形成超微细纤维，和因复合长纤维的细度不均匀和扭变导致产品质量不均匀

所致。事实上，若以使用短纤维生产中所使用的相同方法，由超微细长纤维生产非织造织物的话，则在转化成超微细纤维的步骤、染色步骤和其它步骤中片材起皱，使得稳定的生产困难。

[0006]为了消除这种不均匀性，提出了下述方法，其中部分切割长纤维，以部分地降低扭变(专利文献 1)。然而，这一方法降低通过长纤维长度来改进强度的优势，且在一些情况下，无法充分利用长纤维。还提出了下述方法：其中通过织造或编织织物增强长纤维的非织造织物，以防止复合片材的形状变化(专利文献 2)。然而，仅仅使用增强织物不可能抵抗纤维扭变的松弛，可能引起起皱。

[0007]专利文献 1: JP2000-273769A; 专利文献 2: JP64-20368A
发明公开

[0008]本发明的目的是提供生产超微细长纤维缠结片材的方法，该方法能在生产皮革状片材用基底中使用超微细的长纤维，尽管迄今为止这种长纤维不适用于这种生产工艺。

[0009]为了实现上述目的，发明人进行了深入研究，结果实现了本发明。亦即，本发明提供生产超微细长纤维缠结片材的方法，该方法包括形成由用于形成超微细纤维的长纤维制成的长纤维网的步骤，其中长纤维中的至少一种组分是水溶性的热塑性聚乙烯醇树脂；缠结长纤维网以形成长纤维缠结的片材的步骤；使长纤维缠结的片材收缩以形成长纤维的收缩片材的步骤；和将在长纤维的收缩片材内的用于形成超微细纤维的长纤维转化成超微细长纤维的步骤，由此产生超微细长纤维缠结片材，其中缠结长纤维网的步骤是以长纤维缠结的片材的层间剥离强度为 2kg/2.5cm 或更大方式进行的，和使长纤维缠结的片材收缩的步骤是以面积收缩率(areal shrinkage)为 35% 或更大的方式进行的。

本发明进一步提供生产用于皮革状片材的基底的方法，该方法进一步包括将弹性聚合物浸渍到通过上述方法生产的超微细长纤维缠结片材内的步骤。

本发明仍进一步提供用于皮革状片材的基底，它通过以上提及的

方法生产，且各自通过加工用于皮革状片材的基底来生产颗粒整理的皮革状片材和仿麂皮整理的皮革状片材。

实施本发明的最佳模式

[0010]本发明的超微细长纤维缠结片材的生产方法包括形成由长纤维制成的长纤维网以供形成超微细纤维的步骤，缠结长纤维网，形成长纤维缠结的片材的步骤，使长纤维缠结的片材收缩，形成长纤维的收缩片材的步骤，和将在长纤维的收缩片材内的用于形成超微细纤维的长纤维转化成超微细长纤维的步骤，于是产生超微细长纤维缠结片材。尽管如此生产的超微细长纤维缠结片材可直接作用于皮革状片材的基底，但优选将其制成用弹性聚合物浸渍的用于皮革状片材的基底。将用于皮革状片材的基底加工成颗粒整理的皮革状片材和仿麂皮整理的皮革状片材。

在本发明中，术语“长纤维”是指比长度通常为约10-50mm的短纤维要长的纤维，和没有故意切割(象在生产短纤维中一样切割)的纤维。例如，在转化成超微细纤维之前长纤维的长度优选为100mm或更长，且可以是数米、数百米或数千米，只要在技术上可生产或者没有物理断裂即可。

[0011]本发明所使用的形成超微细纤维的长纤维选自海-岛纤维和多层纤维，这些纤维通过诸如混纺或者复合纺丝之类方法生产，其中优选由水溶性、热塑性聚乙烯醇树脂作为海组分，和水不溶性的热塑性树脂作为岛组分组成的形成超微细纤维用的海-岛、长纤维。

水不溶性的热塑性树脂的优选实例包括，但不限于，聚酯树脂，例如聚对苯二甲酸乙二酯(在一些情况下称为PET)、聚对苯二甲酸亚丙酯、聚对苯二甲酸丁二酯(在一些情况下称为PBT)，和聚酯弹性体；聚酰胺树脂，例如尼龙6、尼龙66、尼龙610、芳族聚酰胺和聚酰胺弹性体；和形成纤维的聚合物，例如聚氨酯树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂及其改性树脂，其中优选使用PET、PBT、尼龙6和尼龙66，这是因为可获得使用时触感和性能优良的最终产品。尤其优选PET及其改性树脂，例如间苯二甲酸改性的PET，这是因为当用热水处理时，

长纤维缠结的片材的收缩性能良好。

鉴于形状稳定性和实用性考虑，水不溶性的热塑性树脂的熔点优选为 160 - 350℃。以下将描述测量熔点的方法。

[0012]考虑到环境污染、通过溶解除去时的收缩性能等，水溶性、热塑性聚乙烯醇(下文称为“PVA 树脂”)优选用作形成超微细纤维用长纤维的海组分。PVA 树脂当通过溶解除去时较大地收缩，得到具有高密度的超微细长纤维缠结片材，于是使得所得皮革状片材的悬垂性和触感十分地类似于天然皮革。为了获得皮革状触感，超微细长纤维缠结片材的表观密度优选 0.3g/cm³或更大，而为了获得良好的皮革状致密触感和性能，更优选 0.4g/cm³或更大。没有具体地确定上限，但为了避免硬的触感，优选 0.9g/cm³或更低。为了实现表观密度在上述范围内，在形成超微细纤维用的长纤维中 PVA 树脂的含量优选为 5 - 70%，更优选 10 - 60%，和尤其优选 15 - 50%，其中各自以质量为基础，这是因为长纤维缠结片材在收缩处理中稳定地显示出 35%或更大的面积收缩率。

[0013]PVA 树脂的粘均聚合度(下文仅仅称为“聚合度”)优选 200 - 500，更优选 230 - 470，仍更优选 250 - 450。若为 200 或更高，则获得足以将 PVA 树脂制成复合纤维的熔体粘度。若为 500 或更低，则熔体粘度不是太高，和 PVA 树脂容易从喷丝嘴中喷射出。具有 500 或更低的低聚合度的 PVA 树脂是有利的，这是因为当用热水处理时溶解速度高。

[0014]根据 JIS K6726 测量聚合度(P)，其中再皂化并纯化 PVA 树脂，然后在 30℃下在水中测量其特性粘数 $[\eta]$ 。根据下述方程式计算聚合度：

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

当聚合度在 200 - 500 范围内时，将很好地实现本发明的目的。

[0015]PVA 树脂的皂化度优选为 90 - 99.99%，更优选 93 - 99.98%，仍更优选 94 - 99.97%，和尤其优选 96 - 99.96%，其中各自以摩尔为基础。若为 90mol%或更高，则 PVA 树脂的热稳定性好，且可避免因热分

解和胶凝导致的缺陷熔体纺丝。另外，可生物降解性好。此外，根据以下所述的共聚单体的种类，PVA 树脂的水溶性没有下降，使得能稳定生产用于形成超微细纤维的长纤维。难以稳定生产皂化度大于 99.99mol% 的 PVA。

[0016]PVA 树脂可通过活化淤泥处理或者通过地下填埋，生物降解并分解成水和二氧化碳。优选处理含有 PVA 的废水，这通过溶解，活化淤泥处理从 PVA 树脂除去废水而实现。当含有 PVA 的废水通过活化淤泥连续处理时，PVA 树脂在 2 天到 1 月的时间段内分解。由于燃烧热低，结果对焚烧器产生很少的热负担，因此，在干燥含有 PVA 的废水之后，可焚烧 PVA 树脂。

[0017]PVA 树脂的熔点 (T_m) 优选为 160 - 230℃，更优选为 170 - 227℃，和仍更优选为 175 - 224℃，和尤其优选为 180 - 220℃。若为 160℃ 或更高，则可避免因结晶度下降导致 PVA 树脂的纤维韧度下降。另外，PVA 树脂具有良好的热稳定性和形成纤维的性能。若为 230℃ 或更低，则可稳定地生产用于形成超微细纤维的长纤维，这是因为可使熔体纺丝温度充分地低于 PVA 的分解温度。熔点的测量方法如下所述。

[0018]通过皂化主要由乙烯酯单元构成的树脂，从而生产 PVA 树脂。用于乙烯酯单元的乙烯基单体的实例包括甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和支链烷羧酸乙烯酯 (vinyl versatate)，其中鉴于容易生产 PVA 树脂，因此优选乙酸乙烯酯。

[0019]PVA 树脂可以是均聚 PVA 或者引入共聚单体单元的改性 PVA，其中鉴于良好的熔体纺丝性、水溶性和纤维性能，优选改性 PVA。鉴于良好的共聚性、熔体纺丝性和水溶性，共聚单体的优选实例是具有 4 或更少碳原子的 α -烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯和异丁烯；和乙烯醚，例如甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、异丙基乙烯醚和正丁基乙烯醚。在 PVA 内共聚单体单元的摩尔含量优选为 1 - 20%，更优选 4 - 15%，和仍更优选 6 - 13%。尤其优选乙烯改性的 PVA，这是因为当共聚单体单元是乙烯时，纤维性能提高。在乙烯改性的 PVA

中乙烯单元的摩尔含量优选为 4 - 15%，和更优选 6 - 13%。

[0020]可通过已知的方法，例如本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合，从而生产 PVA 树脂。一般使用在不存在溶剂或者在溶剂，例如醇中的本体聚合或溶液聚合。用于溶液聚合的溶液的实例包括低级醇，例如甲醇、乙醇和丙醇。在已知的引发剂，例如偶氮引发剂或过氧化物引发剂，例如 α, α' -偶氮双异丁腈、2, 2'-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)、过氧化苯甲酰和过氧碳酸正丙酯存在下，进行共聚。聚合温度不是关键的，并推荐 0 - 150℃ 的范围。

[0021]可有效地通过纺粘方法结合熔体纺丝，生产由用于形成超微细纤维的纤维制成的长纤维网。例如，分别在不同的挤出机内熔体捏合 PVA 树脂和水不溶性的热塑性树脂。将熔融树脂流通过结合的喷嘴，引入到喷丝头上，并从喷嘴中喷射出。通过冷却装置冷却喷射出的复合长纤维，使用抽吸装置，采用速度对应于 1000 - 6000m/min 的卷取速度，通过气流喷射，拉伸成所打算的细度，然后在移动的表面上收集。在部分压缩收集的长纤维之后，视需要获得长纤维网。鉴于在该工艺中容易处理，因此用于形成超微细纤维的长纤维的细度优选为 1 - 5dtex，和单位质量优选为 20 - 500g/m²。优选调整岛的数量，以便所得超微细长纤维的平均单根纤维的细度优选落在 0.0003 - 0.5dtex 范围内，更优选 0.001 - 0.2dtex，这是因为将获得柔性和外观有利的皮革状片材以及具有良好染色性的仿麂皮整理的皮革状片材。可例如通过在透射电子显微镜下观察仿麂皮整理的人造皮革的截面或者表面，从而测定构成仿麂皮整理的人造皮革的超微细长纤维的平均单根纤维细度。

[0022]在用上油剂(oiling agent)，例如硅油、矿物油或其它类型的防断针(anti-needle break)上油剂，抗静电上油剂和缠结上油剂给如此生产的长纤维网上油之后，按照已知的方式进行缠结处理。对于三维缠结和容易增加所得片材的表观密度来说，优选针刺。视需要，可给通过使用交叉铺网机等叠加两层或更多层长纤维网而获得的叠层(stack)上油，然后缠结。使用这一叠层时，优选降低单位面积质量的

不均匀度。可根据皮革状片材所打算的厚度来合适地确定叠加的长纤维网的数量和叠层单位面积的质量。叠加的纤维网单位面积的总质量优选为 $100 - 1000\text{g}/\text{m}^2$ ，这是因为容易处理。

[0023]在缠结处理中，缠结叠加的纤维网，以便产生层间剥离强度为 $2\text{kg}/2.5\text{cm}$ 或更大的长纤维缠结片材。层间剥离强度优选为 $4\text{kg}/2.5\text{cm}$ 或更大，这是因为皮革状片材的触感和强度优良。可通过层间剥离强度来评价三维缠结度。若层间剥离强度小于 $2\text{kg}/2.5\text{cm}$ ，则缠结不足，且甚至当通过收缩处理，例如热水收缩来高度致密化时，也不可能获得具有充足强度和天然皮革状致密触感的皮革状片材。此外，出现由于纤维滑动导致的皱纹缺陷。没有具体地规定层间剥离强度的上限，但考虑到针刺负载和触感之间的平衡，考虑到诸如断针之类的问题，优选为 $30\text{kg}/2.5\text{cm}$ 或更少。

[0024]没有具体地限制针刺的条件，例如上油剂的种类和用量，针的形状，针刺深度和针孔数量，只要获得在上述范围内的层间剥离强度即可。例如，尽管当倒钩 (barb) 数量增加时，针刺更有效，但选择倒钩数量为 $1 - 9$ ，以便不引起断针。可设定针刺深度，以便针的倒钩到达叠加的纤维网的表面且没有明显的针刺记号。针刺的数量优选为 $500 - 5000$ 针孔/ cm^2 ，但这取决于针的形状和上油剂的种类与用量。在缠结处理之后单位面积的质量优选为缠结处理之前质量的至少 1.5 倍，和更优选至少 1.7 倍，这是因为可容易地防止起皱。上限不是具体的，和鉴于成功地进行该方法并避免因降低的加工速度导致生产成本增加，因此优选 4 倍或更少。

[0025]然后对通过缠结处理，例如针刺生产的长纤维缠结的片材进行收缩处理。为了用作皮革状片材的基底，要求用下式表示的在收缩处理中的面积收缩率为 35% 或更大：

$$[(\text{收缩之前的面积} - \text{收缩之后的面积}) / \text{收缩之前的面积}] \times 100$$

若面积收缩率小于 35% ，则所得超微细长纤维缠结片材的表观密度不是足够高，使得难以保持片材的形状。这反过来负面影响处理能力和在用弹性聚合物浸渍的用于皮革状片材的基底的生产步骤中的加

工效果，和得不到具有充足强度的用于皮革状片材的基底。考虑到物理收缩率和触感的极限，面积收缩率的上限优选为 80% 或更少。

[0026] 可通过已知方法，优选通过热水处理或者蒸汽加热处理，从而进行收缩处理。

可通过同时进行收缩处理和包括通过溶解除去(通过提取除去)在内的转化成超微细纤维的步骤，从而进行热水处理。优选地，以收缩处理和提取处理这两阶段的方式进行热水处理，这是因为收缩效率高且可同时进行提取，以使得该工艺有效。例如，在第一阶段中，在优选 65 - 85℃，更优选 70 - 80℃ 的热水中浸泡长纤维缠结的片材 5 - 300 秒，和在第二阶段中，在优选 85 - 100℃，更优选 90 - 100℃ 的热水内浸泡长纤维缠结的片材 100-600 秒。

在蒸汽热处理中，在相对湿度优选 75% 或更大，更优选 90% 或更大的蒸汽氛围内热处理长纤维缠结的片材 60 - 600 秒。若相对湿度为 75% 或更大，则将防止粘附到长纤维缠结的片材上的水的快速干燥，以确保 35% 或更大的面积收缩率。收缩处理的温度(氛围的温度)优选为 60 - 130℃，这是因为该装置容易操作且长纤维缠结的片材大大地收缩。由于 PVA 树脂没有完全溶解，因此，在厚度小的织物的生产中使用蒸汽热处理。根据装置、工艺和最终产品的种类，来进行热水处理或者蒸汽热处理的选择。

[0027] 继续收缩处理，直到收缩处理之后单位面积的质量达到收缩处理之前单位面积的质量的 1.2 - 4 倍(以质量计)，优选为 1.3 - 4 倍(以质量计)，这是因为可获得具有皮革状致密触感、高的绒毛密度、高质量和良好的书写效果的仿麂皮整理的外观。通过如上所述的收缩处理，将面积收缩率为 35% 或更大的长纤维缠结的片材和形成超微细纤维用的长纤维转化成单根纤维细度平均优选 0.0003 - 0.5dtex 的超微细长纤维，以得到本发明的超微细长纤维缠结片材。其厚度优选为 0.2 - 10mm，且单位面积的质量优选为 50 - 3500g/m²，但这取决于超微细长纤维缠结片材的最终用途。

[0028] 超微细长纤维缠结片材具有由仅仅纤维制成的非织造织物

迄今为止已知的致密触感，且可直接用作颗粒整理或者仿麂皮整理的皮革状片材用基底、优选通过浸渍作为粘合剂的弹性聚合物，将其制成具有更加稳定形状保留的用于皮革状片材的基底。织造或编织织物可通过已知的层压方法，一体化到超微细长纤维缠结片材中，如果本发明的目的和效果没有受到影响的话。

[0029]本发明中可用的弹性聚合物(粘合剂树脂)可选自任何聚合物，只要它们是弹性的且可例举聚氨酯、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、聚氨基酸和丙烯酸粘合剂，其中优选使用聚氨酯，这是因为皮革状片材的触感和性能良好。更优选使用含水乳液类型的弹性聚合物，这是因为它不需要有机溶剂且环境友好。

[0030]例如通过其中浸渍弹性聚合物的溶液或含水乳液，然后湿法固化的方法，或者其中浸渍弹性聚合物的溶液或含水乳液，然后干燥以供粘合的方法，从而进行浸渍。含水乳液的热胶凝温度优选 30°C 或更高，但小于 60°C ，更优选 $32-58^{\circ}\text{C}$ 。可通过选择弹性聚合物的种类，乳液的浓度，和热胶凝剂，例如无机盐，例如硫酸钠的添加量，或使用已知的增稠剂，来调整热胶凝温度在上述范围内。在已知的方法中，鉴于处理的容易程度，通常设定热胶凝温度为 60°C 或更高。然而，在本发明中，设定热胶凝温度小于 60°C ，以便在整个片材中均匀地分配弹性聚合物。若热胶凝温度小于 60°C ，则可避免弹性聚合物在超微细长纤维缠结片材的表面上不均匀分布，这是因为将防止在弹性聚合物迁移到内部之前固化。另外，可避免起皱，这是因为均匀地分布的弹性聚合物防止在皮革状片材用基底内的每一超微细长纤维移动。若热胶凝温度为 30°C 或更高，则乳液的储存稳定性良好，这是因为将防止乳液聚集。待浸渍的弹性聚合物的量优选为 35% 或更少，更优选 $1-35\%$ ，和仍更优选 $1-15\%$ ，其中各自基于所得皮革状片材用基底(超微细长纤维缠结片材+弹性聚合物)的总质量。若待浸渍的弹性聚合物的量为 35% 或更少，则获得具有柔软触感和充足强度的皮革状片材。

[0031]通过使表面起绒，软化处理和染色处理，从而将皮革状片

材用基底制成仿麂皮整理的皮革状片材。通过已知的方法，例如使用砂纸或起绒针布，磨光处理，从而进行起绒。在弹性聚合物浸渍之中或者之后，通过已知的方法，在其表面上形成表皮层，和通过随后的步骤：压花工艺、软化处理和染色处理，从而将超微细长纤维缠结片材制成颗粒整理或半颗粒整理的皮革状片材。如此生产的皮革状片材在其生产过程中抗皱，且具有天然的皮革状致密触感和因长纤维导致的悬垂性，因此适合用作衣服、鞋子、手套和内部家具，例如沙发用材料。

[0032]在使用形成超微细纤维用的海-岛长纤维生产皮革状片材中，通常难以防止因在高温步骤中，例如除去海组分的步骤和染色步骤中收缩导致的长纤维移动，结果在许多情况下，在整个片材表面上形成不规则的皱纹。尤其当粘合剂树脂的含量低时，这变得更加明显。在生产不含弹性聚合物的超微细长纤维缠结片材或者含有少量弹性聚合物的皮革状片材用基底的本发明方法中，通过在不存在弹性聚合物的情况下或在弹性聚合物浸渍之前，除去PVA树脂(海组分)，从而转化成超微细纤维。利用这一技术，可充分地松弛在缠结步骤和转化成超微细纤维的步骤中引起的超微细长纤维(岛组分)的扭变。另外，所得片材具有高的表观密度，这是因为缠结充足且收缩率大，这使得超微细长纤维和片材难以拉伸，结果改进超微细长纤维和皮革状片材用基底的形状保留。这种改进的形状保留防止在皮革状片材的生产中起皱，结果得到具有很少皱纹的皮革状片材。此外，本发明的生产方法对环境无害，这是因为在没有使用对人体和环境有害的有机溶剂的情况下，产生具有良好性能的皮革状片材。

实施例

[0033]参考实施例来描述本发明。然而，应当注意，本发明的范围不限制到下述实施例。下述实施例中的份和%以质量为基础，除非另有说明。

通过下述方法测量平均单根纤维的细度、PVA树脂的熔点和层间剥离强度。

(A) 平均单根纤维的细度

通过扫描电镜(放大: 数百到数千倍), 测量形成片材的纤维的截面积。由所测量的面积和形成纤维的树脂的密度计算平均单根纤维的细度。

(B) 熔点

使用差示扫描量热仪(获自 Mettler Inc. 的 TA3000), 通过在氮气氛围内以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度加热树脂到 300°C , 然后冷却到室温, 然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度再次加热树脂到 300°C , 从而测量吸热峰的峰顶温度。

(C) 层间剥离强度

通过切割长纤维缠结的片材成长度方向为 23cm 和宽度方向为 2.5cm, 从而制备试样。在试样纵向的端面上, 通过用刮刀沿着位于横向中心的线切割, 从而制造狭缝。然后, 从剥离长度为约 10cm 的狭缝中剥离片材。通过夹具夹紧两个剥离的部分的边缘, 并使用拉伸测试仪, 在 $100\text{mm}/\text{min}$ 的牵拉速度下, 剥离开片材, 以测量剥离强度。根据所得应力-应变曲线(SS曲线)的平坦部分测定平均剥离强度。通过在三个试样上平均得到结果。

[0034] 生产实施例 1

生产水溶性、热塑性聚乙烯醇树脂

向配有搅拌器、氮气入口、乙烯入口和引发剂入口的 100L 压力反应器中引入 29.0kg 乙酸乙烯酯和 31.0kg 甲醇、在升高温度到 60°C 之后, 通过氮气鼓泡 30 分钟, 用氮气吹扫反应体系。然后, 引入乙烯, 以便调节反应器的压力为 $5.9\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。通过氮气鼓泡, 吹扫 $2.8\text{g}/\text{l}$ 2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)的甲醇溶液(聚合引发剂)。在调节反应器温度到 60°C 之后, 添加 170ml 引发剂溶液, 以引发聚合。在聚合过程中, 通过引入乙烯, 维持反应器的压力为 $5.9\text{kgf}/\text{cm}^2$, 维持聚合温度在 60°C 下, 并以 $610\text{ml}/\text{h}$ 的速度连续添加引发剂溶液。当 10 小时之后聚合的转化率达到 70% 时, 通过冷却终止聚合。在从反应器中释放乙烯之后, 通过氮气鼓泡, 完全除去乙烯。减压除去未反应

的乙酸乙烯酯单体,获得乙烯改性的聚乙酸乙烯酯(改性PVAc)的甲醇溶液,然后用甲醇将其稀释成50%的浓度。通过添加46.5g碱溶液(10%NaOH的甲醇溶液)改性的PVAc到200g50%改性PVAc的甲醇溶液中(NaOH/乙酸乙烯酯单元=0.10/1摩尔),从而皂化改性PVAc。在添加碱溶液约2分钟之后,该体系胶凝。通过粉碎机粉碎凝胶,并允许在60℃下静置1小时,使皂化进一步进行。然后,添加1000g乙酸甲酯中和碱。在通过酚酞指示剂证实中和完全之后,通过过滤分离白色固体PVA。添加白色固体PVA与1000g甲醇,并允许在室温下静置3小时以供洗涤。在重复上述洗涤操作3次之后,离心除去液体,并在70℃下干燥剩余的固体2天,获得乙烯改性的PVA(改性PVA)。改性PVA的皂化度为98.4mol%。焚烧该改性PVA并溶解在酸内以供通过原子吸收光谱分析。基于100质量份改性PVA,钠的含量为0.03质量份。

[0035]在其中添加正己烷到通过除去在聚合之后未反应的乙酸乙烯酯单体而获得的改性PVAc的甲醇溶液中,然后添加丙酮的再沉淀-溶解操作重复三次之后,在80℃下真空干燥沉淀3天,获得纯化的改性PVAc。将改性PVAc溶解在d6-DMSO内,并通过500MHz H-NMR(JEOL GX-500),在80℃下分析。乙烯单元的含量为10mol%。在皂化改性PVAc(碱/乙酸乙烯酯单元=0.5/1摩尔)之后,粉碎所得凝胶,并通过在60℃下静置5小时,允许进一步进行皂化。通过索氏提取器,用甲醇提取皂化产物3天,并在80℃下真空干燥所得提取物3天,获得纯化的改性PVA。当根据JIS K6726法测量时,纯化的PVA的平均聚合度为330。在纯化的改性PVA内,1,2-二醇键的含量和三个连续羟基的含量当通过500MHz H-NMR(JEOL GX-500)测试时,分别为1.50mol%和83%。将5%纯化的改性PVA的水溶液制成10微米厚的流延膜,然后在80℃下真空干燥1天,然后以与以上所述的方式测量熔点。熔点为206℃。

[0036] 实施例1

在260℃下,从用于熔体复合纺丝的喷丝头中喷射出以上生产的改性PVA(水溶性、热塑性聚乙烯醇树脂:海组分)和间苯二甲酸改性

的聚对苯二甲酸乙二酯(改性度 6mol%: 岛组分)在 30/70(以质量计)的海组分/岛组分内从喷丝口喷出用于融体复合纺丝,(岛的数量: 25/纤维)。调整喷射压力,以便纺丝速度为 4500m/min。在网上收集平均细度为 2.0dtex 的长纤维,获得单位面积质量为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的纺粘片材(长纤维网)。

[0037]通过交叉铺网 6 块纺粘片材,从而制备单位面积的总质量为 $180\text{g}/\text{m}^2$ 的叠加纤维网。在喷洒上油剂以防止断针之后,通过使用针尖到针钩的距离为 5mm 的单钩针,在 3600 针孔/ cm^2 的密度和 10mm 的针刺深度下,在两侧上交替针刺,缠结叠加的纤维网。通过针刺处理,面积收缩率为 53%。通过针刺获得的长纤维缠结的片材单位面积的质量为 $340\text{g}/\text{m}^2$ 且层间剥离强度为 $9.2\text{kg}/2.5\text{cm}$ 。

[0038]在 70°C 的热水内浸泡长纤维缠结片材 90 秒,因岛组分的应力松弛导致引起面积收缩,然后在 95°C 的热水中浸泡 10 分钟,通过溶解除去改性的 PVAc,获得超微细长纤维缠结片材。在干燥之后测量的面积收缩率为 49%,单位面积的质量为 $490\text{g}/\text{m}^2$,表观密度为 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$,和超微细长纤维的平均单根纤维细度为 0.1dtex。

[0039]向调整为 40% 固体树脂组分浓度的 Super Flex E-4800(由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd. 制造的聚氨酯含水乳液)中添加硫酸钠(热胶凝剂),其用量为 1 份/40 份固体树脂组分,以制备热胶凝乳液(热胶凝温度 = 55°C)。将该乳液浸渍到超微细长纤维缠结片材中,干燥并固化,获得 R/F 之比为 5/95 的皮革状片材用基底(R 是弹性聚合物的质量和 F 是超微细长纤维的质量)。通过磨光,使基底表面起绒,用分散染料染色,获得起皱较少的仿麂皮整理的皮革状片材,其具有天然的皮革状触感。所得片材的强度适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上。

[0040] 实施例 2

向调整为 20% 固体树脂组分浓度的 Evaphanol AP-12(由 Nicca Chemical Co.,Ltd. 制造的聚氨酯含水乳液)中添加硫酸钠(热胶凝剂),其用量为 6 份/100 份固体树脂组分,以制备热胶凝乳液(热胶凝

温度 = 53℃)。以与实施例 1 相同的方式, 将该乳液浸渍到超微细长纤维缠结片材中, 干燥并固化, 获得皮革状片材。

厚度为 1.0mm, 超微细长纤维的平均单根纤维细度为 0.08dtex, R/F 之比为 20/80, 且没有观察到起皱。在片材上观察截面表明弹性聚合物均匀地分布在横向上。通过磨光, 使皮革状片材的表面起绒, 用分散染料染色, 获得厚度为 0.9mm 的仿麂皮整理的皮革状片材。所得片材没有皱纹, 且具有来自于长纤维的良好垂悬性、良好的书写效果, 和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0041] 实施例 3

以与实施例 2 相同的方式生产仿麂皮整理的人造皮革, 所不同的是将乳液内固体树脂组分的浓度变为 30%, 硫酸盐含量变为 3 份/100 份固体树脂组分, 和热胶凝温度变为 48℃。所得片材没有皱纹且具有来自于长纤维的良好悬垂性、良好的书写效果, 和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0042] 实施例 4

以与实施例 2 相同的方式生产仿麂皮整理的人造皮革, 所不同的是将乳液内固体树脂组分的浓度变为 40%, 硫酸盐含量变为 1.5 份/100 份固体树脂组分, 和热胶凝温度变为 45℃。所得片材没有皱纹且具有来自于长纤维的良好悬垂性、良好的书写效果, 和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0043] 实施例 5

以与实施例 2 相同的方式生产仿麂皮整理的人造皮革, 所不同的是使用熔体流动速度 (255℃、325g 负载, 和 2mm ϕ 的喷丝嘴直径) 为 10g/10min 的可收缩的聚酰胺作为形成超微细纤维用长纤维的岛组分。所得片材没有皱纹且具有来自于长纤维的良好悬垂性、良好的书写效果, 和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0044] 实施例 6

以与实施例 1 相同的方式生产仿麂皮整理的人造皮革, 所不同的是通过调整上油剂的含量和针刺密度, 制备层间剥离强度为

2.3kg/2.5cm 和面积收缩率为 55% 的长纤维缠结的片材。所得片材没有皱纹且具有来自于长纤维的良好悬垂性、良好的书写效果，和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0045] 实施例 7

以与实施例 1 相同的方式生产仿麂皮整理的人造皮革，所不同的是通过调整上油剂的含量和针刺密度，制备层间剥离强度为 14kg/2.5cm 和面积收缩率为 38% 的长纤维缠结的片材。所得片材没有皱纹且具有来自于长纤维的良好悬垂性、良好的书写效果，和适合于应用到内部、汽车片材和其它产品上的强度。

[0046] 对比例 1

以与实施例 1 相同的方式生产长纤维缠结的片材，所不同的是将针刺密度变为 120 针孔/cm²。长纤维缠结的片材的层间剥离强度为 0.8kg/2.5cm。以与实施例 1 相同的方式对所得长纤维缠结的片材进行收缩/转化处理，获得超微细长纤维缠结片材。面积收缩率为 48%。所得片材不适合于作为皮革状片材用材料，因为它的强度不足且致密的触感差。

[0047] 对比例 2

在 170℃ 下干燥加热以与实施例 1 相同的方式制备的长纤维缠结片材 20 分钟，使岛组分松弛，在 70℃ 的热水内浸泡片材 90 秒以供收缩，并在 95℃ 的热水内浸泡 10 分钟，通过溶解除去改性的 PVA，获得超微细长纤维缠结片材。在干燥之后测量的面积收缩率为 12%。所得超微细长纤维缠结片材不适合于用作皮革状片材用材料。

[0048] 对比例 4

以与实施例 1 相同的方式生产皮革状片材，所不同的是改变形成超微细纤维用的长纤维中的海组分为聚乙烯。通过溶解到甲苯中，除去聚乙烯，在此过程中，岛组分(间苯二甲酸改性的聚对苯二甲酸乙二酯)溶胀，结果在通过该工艺的过程中增加伸长率，于是使得处理困难。该片材显著起皱，且触感和致密触感差，使得它不适合于用作商业产品。

工业实用性

[0049]根据本发明的方法，可生产适合于皮革状片材用基底的超微细长纤维缠结片材。通过浸渍弹性聚合物，超微细长纤维缠结片材可制成皮革状片材用基底。通过使表面起绒，皮革状片材用基底可制成仿麂皮整理或者正绒面革-整理的皮革状片材。此外，可通过在其表面上涂布树脂或者在加热下或溶剂中，熔融或溶解其表面，以便在其上形成树脂层，从而将用于皮革状片材的基底制成颗粒整理的皮革状片材。这些皮革状片材具有天然皮革状的厚重和致密的触感，且机械性能，柔软度优良且具有美学上令人愉悦的外观。因此，该皮革状片材适合于用作皮革状产品用材料，例如鞋子、运动球、家具、车辆座位、衣服、手套、棒球手套、公文包、皮带和手袋。