



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109778550 A

(43)申请公布日 2019.05.21

---

(21)申请号 201711127520.9

(22)申请日 2017.11.15

(71)申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 陈晓

(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 11038

代理人 姜煌

(51)Int.Cl.

*D06N 3/00*(2006.01)

*D06N 3/14*(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

---

(54)发明名称

生产合成皮革的方法

(57)摘要

本发明涉及一种生产合成皮革的方法,涉及通过这样的方法生产的合成皮革及其用途。具体地,本发明涉及一种生产合成皮革的方法,该合成皮革在它的可见面上表现出虚拟三维图案,其中该皮革包含小片形效果颜料。

1. 生产合成皮革的方法, 该合成皮革具有背面和可见面, 并且在该可见面上表现出虚拟三维图案, 其中

a) 对具有其上带有三维图案的上表面的离型板涂覆

b) 含有小片形效果颜料和聚氨酯化合物的第一层, 该第一层直接位于离型板的上表面上, 和该第一层其后涂覆有

c) 至少一个包含聚氨酯化合物的另外的层, 和

d) 将处于湿态的该另外的层与基底层接触并层合到其上, 和

e) 将施用到离型板上的第一层和至少一个另外的含有聚氨酯的层在步骤b) 和d) 之后单个进行硬化, 或者在步骤d) 后彼此组合进行硬化, 由此在基底层上获得至少该另外的层、该第一层的固体层和该离型板的层状堆叠体, 和其后

f) 从该层状堆叠体除去离型板, 由此露出含有小片形效果颜料的第一层的表面, 该表面表现出虚拟二维图案, 该表面然后用包含湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物涂覆, 并且在空气中硬化至少10小时的时间段来实现固体湿固化聚氨酯涂层。

2. 根据权利要求1的方法, 特征在于该小片形效果颜料是选自下面的至少一种: 珠光颜料、干涉颜料、金属颜料或者金属效果颜料。

3. 根据权利要求1或者2的方法, 特征在于该小片形效果颜料是光学可变颜料。

4. 根据权利要求1-3中一项或多项的方法, 特征在于该小片形效果颜料表现出粒径是1-200 $\mu\text{m}$ 和纵横比是至少10。

5. 根据权利要求1-4中一项或多项的方法, 特征在于步骤f) 中, 在含有小片形效果颜料的第一层的表面上的虚拟二维图案是由面要素和线要素组成的图案, 其中该线要素规则地或者不规则地分布在面要素之间, 和其中该面要素的尺寸是0.5 $\text{mm}^2$ -10 $\text{cm}^2$ 。

6. 根据权利要求1-5中一项或多项的方法, 特征在于将至少两个另外的含有聚氨酯的层施用到包含小片形效果颜料的含有聚氨酯的第一层上, 并且该另外的含有聚氨酯的层之一是由聚氨酯泡沫构成的中间层。

7. 根据权利要求1-6中一项或多项的方法, 特征在于该湿固化聚氨酯化合物包含至少聚氨酯预聚物, 该聚氨酯预聚物在分子中具有游离NCO-基团。

8. 根据权利要求1-7中一项或多项的方法, 特征在于该包含湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物另外包含含有羟基基团的组分, 该组分在分子中具有游离OH-基团。

9. 根据权利要求1-8中一项或多项的方法, 特征在于包含湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物另外包含至少一种染料或者透明的有机或者无机着色颜料。

10. 根据权利要求1-9中一项或多项的方法, 特征在于包含湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物是在12-30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度, 在40-80%的相对湿度的空气中硬化的。

11. 根据权利要求1-10中一项或多项的方法, 特征在于湿固化聚氨酯涂层表现出层厚度是250 $\mu\text{m}$ -1000 $\mu\text{m}$ 。

12. 合成皮革, 其具有背面和可见面, 并且在该可见面上表现出虚拟三维图案, 特征在于该合成皮革包含基底层, 该基底层上具有含聚氨酯的层的堆叠体, 其中该含聚氨酯的层包含小片形效果颜料, 并且它的上表面上覆盖有湿固化聚氨酯涂层, 该含聚氨酯的层是距离基底层最远的层。

13. 根据权利要求12的合成皮革, 特征在于该效果颜料在含有小片形效果颜料的层中

的含量是5-40重量%，基于所述层的重量。

14. 根据权利要求12或者13的合成皮革，特征在于除了虚拟三维图案之外，该合成皮革还表现出光学可变的颜色。

15. 根据权利要求12-14中一项或多项的合成皮革的用途，其用于生产衣服、皮带、鞋子、袋子、游戏球、汽车零件、家具和室内装饰品。

## 生产合成皮革的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产合成皮革的方法,涉及通过这样的方法生产的合成皮革及其用途。具体地,本发明涉及一种生产合成皮革的方法,该合成皮革在它的可见面上表现出虚拟(virtual)三维图案,其中该皮革包含小片形效果颜料。

### 背景技术

[0002] 合成皮革在日常生活中得到广泛使用,例如用于生产汽车内部零件,衣服,鞋子,袋子,皮带,游戏球,家具或者室内装饰品(仅举几例)。在过去数十年中已经进行了很大的努力来改进合成皮革的施用特性以及光学外观。特别是对于衣服或者鞋子中的应用来说,合成皮革必须是挠性的,耐磨的和透气的,并且它在光学特性方面经常应当类似于天然皮革。

[0003] 另一方面,合成皮革带来了提供具有这样的光学特性的材料的机会,该光学特性与天然皮革的光学行为相去甚远,这产生这样的装饰材料,该装饰材料在它们的光学特性方面是突出的和可以用于实现吸引力,来引导流行趋势和产生光学强光效果(optical highlight)。

[0004] 为此目的,在一些应用中,小片形效果颜料(其可以赋予合成皮革以强烈着色、光学可变或者金属光学特性)已经不时地用于生产合成皮革。

[0005] 不过,消费者仍然渴望获得吸引人的物体,其具有令人印象深刻的,但是对于他们的日常生活使用来说与众不同的光学特性。

[0006] 所以,有利地是找到一种用于合成皮革的光学改善的技术方案,以便在皮革表面上产生突出的光学效果,同时极好地适合通常使用的生产合成皮革的方法,并且在相对低的技术努力和机器设备的情况下是适用的。

[0007] 最常用的生产合成皮革的方法是所谓的使用聚氨酯化合物的反向涂布方法,其中离型层(称作离型纸)具有彼此叠置的两个或者三个聚氨酯化合物层,其中将在最终步骤中涂覆的层在仍然湿态时,与基层(其经常是织造或者非织造织物)层合。在全部层硬化后,将离型层(其经常具有凸出(height)和凹陷(depression),和因此可以用于为合成皮革的顶涂层提供类似于天然皮革纹理的三维图案)从随后获得的层堆叠体除去。所得的合成皮革的可见顶涂层经常包含用于产生表面颜色的染料或者着色颜料,而通过离型纸提供的三维图案带来了天然或者流行外观。

[0008] 就合成皮革的顶涂层包含可溶染料或者通常的有机或者无机着色颜料而言,使用离型纸来在顶涂层中产生所需的三维图案是没有产生问题的,因为可溶染料与顶涂层的粘合剂组合物均匀混合和通常使用的有机或者无机着色颜料表现出这样小的粒径,以至于含有它们的涂料组合物完美地填充了离型纸的凹陷,以便在从其中除去离型纸后,实现顶涂层的清晰地结构化的三维表面。相反,如果顶涂层是用小片形效果颜料着色的,则同样的程序不会赋予合成皮革的顶涂层以三维图案,因为这些颜料表现出通常相对大的粒径,并且归因于它们的小片形状和尺寸,它们将不能完美地填充离型纸的凹陷,因此通过这样的方

法不能实现顶涂层的上表面上的清晰三维图案。如果有的话,可实现的合成皮革顶涂层的结构也将是可见的二维或者非常弱的三维图案的结构,其不具有吸引力,也不具有期望的品质。

## 发明内容

[0009] 所以,本发明的目标是提供一种生产合成皮革的方法,其产生了合成皮革吸引人的可见面,这通过使用小片形效果颜料产生了三维图案的印迹(impression)。

[0010] 另外,本发明的目标是提供合成皮革,在其可见面上表现出清晰的三维外观图案,该图案表现出光泽度,吸引人的强烈的或者光学可变颜色或者金属外观。

[0011] 此外,本发明另一目标是提供以此方式生产的合成皮革可能的用途。

[0012] 令人惊讶地,本发明人已经发现如果在除去离型纸之后,将某些保护性层在合成皮革的可见顶层上施用到该合成皮革,则通常用于生产合成皮革的反向涂布方法可以用于在其可见面上产生三维外观效果。

[0013] 本发明因此涉及一种生产合成皮革的方法,该合成皮革具有背面和可见面,并且在该可见面上表现出虚拟三维图案,其中

[0014] a) 对具有其上带有三维图案的上表面的离型板涂覆

[0015] b) 含有小片形效果颜料和聚氨酯化合物的第一层,该第一层直接位于离型板的上表面上,和该第一层其后涂覆有

[0016] c) 至少一个包含聚氨酯化合物的另外的层,和

[0017] d) 将处于湿态的该另外的层与基底层接触并层合到其上,和

[0018] e) 将施用到离型板上的第一层和至少一个另外的含有聚氨酯的层在步骤b)和d)之后单个进行硬化(solidify),或者在步骤d)后彼此组合进行硬化,由此在基底层上获得至少该另外的层、该第一层的固体层和该离型板的层状堆叠体,和其后

[0019] f) 从该层状堆叠体除去离型板,由此露出含有小片形效果颜料的第一层的表面,该表面表现出虚拟(virtual)二维图案,该表面然后用包含湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物涂覆,并且在空气中硬化至少10小时的时间段来获得固体湿固化聚氨酯涂层。

[0020] 此外,本发明涉及合成皮革,其具有背面和可见面,并且在该可见面上表现出虚拟三维图案,其中该合成皮革包含基底层,该基底层上具有含聚氨酯的层的堆叠体,其中该含有聚氨酯的层(其是距离基底层最远的层)包含小片形效果颜料,并且在它的上表面上覆盖有湿固化的聚氨酯层。

[0021] 另外,本发明涉及上述方式生产的合成皮革的用途,其用于生产衣服,鞋子,袋子,皮带,游戏球,汽车零件,家具和室内装饰品。

[0022] 本发明基于用于生产合成皮革的反向涂布方法,其本身是已知的。在这样的方法中,合成皮革是如下来生产的:用含有聚氨酯化合物和任选的染料或者透明的无机或者有机着色颜料的第一层直接在离型纸的上表面上涂覆该离型纸(其可以表现出其上带有三维图案的上表面),和该第一层其后涂覆有包含聚氨酯化合物的第二层,如果该第二层仍然处于未固化态,则向其上层合基底层。任选地,在该第一和第二层之间可以存在中间层,其通常还包含聚氨酯化合物和可以以聚氨酯泡沫形式存在。

[0023] 在层合到基底层上的第二层以及第一层硬化和硬化后,将该离型纸从由此生产的

层状堆叠体表面除去,产生人造皮革,该人造皮革可以在其上表面上表现出三维图案,这取决于离型纸在其上表面上是否带有这样的三维图案。

[0024] 如前所述,在这样的情况中,即,代替染料或者透明的无机或者有机着色颜料,将小片形效果颜料用于着色皮革的顶层(其是上述方法的第一层),这样的方法将不会导致生产在其上表面上具有三维图案的合成皮革。

[0025] 因为小片形效果颜料可以为它们施涂到其上的任何物体提供光泽以及强烈的和/或光学可变(干涉)颜色或者金属外观,因此非常期望的是发现一种方式来将符合吸引人的三维图案的小片形效果颜料的优点带给合成皮革表面上。所以,本发明人的确积极尝试来发现这些令人期望的效果如何容易地结合到合成皮革中的方式。

[0026] 令人惊讶地,已经发现在合成皮革的上表面顶上提供另外的、含有某种聚氨酯的涂层,一旦从该第一层(其包含小片形效果颜料,而不是染料或者无机或者有机着色颜料)除去其上具有三维图案的离型板,就可以解决这个技术问题。这种含有某种聚氨酯的涂层必须满足一些必要条件,否则将不能观察到期望的效果。

[0027] 第一必要条件是含有某种聚氨酯的涂层必须是含有湿固化聚氨酯的涂层,其导致了在含有小片形效果颜料的层顶上连续的湿固化聚氨酯涂层。所得的湿固化聚氨酯涂层应当有利地表现出厚度是 $250\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ ,特别是 $400$ - $600\mu\text{m}$ 。

[0028] 湿固化聚氨酯(其也可以称作聚氨酯预聚物)是本领域非常熟知的。它们代表异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,其经配制以用环境水固化。该环境水通常取自包围着聚氨酯预聚物的大气(空气)。该预聚物通常是由多异氰酸酯和具有不同组成的多个羟基的化合物来制备的。当多元醇与过量的多异氰酸酯反应时,产生了具有游离异氰酸酯基团含量的预聚物,其可以以原样或者以溶解的液态施用到表面。在施用到基底后,涂覆的层可以通过与大气中的水分反应来固化。

[0029] 除了分子中未反应的(游离)异氰酸酯(NCO-)基团之外,根据本发明的含有预聚物的涂料组合物还可以包含一定量的分子中具有游离羟基(OH-)的组分,以便促进固化。这可以是重要的,因为未反应的NCO-基团与未反应的OH-基团的比率影响所得的聚氨酯的机械性能。通过加入含有游离OH-基团的化合物例如多元醇,所述比率可以降低到一定程度,其在所得的聚氨酯层的挠性方面可以是有利的,该挠性在高NCO/OH比率时降低。

[0030] 用于待用于根据本发明的方法的湿固化聚氨酯的第二必要条件是固化时间至少是10小时。取决于相应固化方法的环境条件,该固化时间可以延长到24小时,36小时或者48小时,根据具体情况确定。当然,过长的固化时间将合成皮革的生产过程延长到可能是不利的程度。所以,固化时间应当有利地是10-48小时,特别是20-30小时。

[0031] 对于单个固化步骤的这种相对长的时间使得所得的湿固化的聚氨酯层能够表现出柔软,但是仍然机械稳定的性能,这导致层外表面的光滑触感,导致其平面结构和导致发亮的或者在最好的情况下光泽的外观。

[0032] 该含有湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物可以在 $12^{\circ}\text{C}$ - $30^{\circ}\text{C}$ 的温度和在周围空气的相对湿度(RH)是40-80%时硬化(固化)。关于所述的条件,有利的是在空气的相对湿度高的情况中选择较低的上述范围的固化温度和反之亦然,在空气的相对湿度相当低的情况中选择在上述范围中的相当高的固化温度。否则,该湿固化聚氨酯涂层的固化将过快或者过慢,这导致了所得的含有湿固化聚氨酯的涂层不利的机械特性。

[0033] 湿固化聚氨酯在市场中可以广泛的种类获得。相应的材料可以由本领域技术人员根据所得的含有湿固化聚氨酯的层的目标特性(例如其硬度,光泽度,透明度,挠性等)来选择。

[0034] 该含有湿固化聚氨酯的涂料组合物或者在市场中可获得的可用于本发明方法的即用型涂料组合物还可以包含几种填料和常规添加剂例如固化催化剂,增稠剂,偶联剂,填充剂或者UV稳定剂。它们可以根据本领域技术人员的普通知识来施用,但是限制到这样的程度,即,由此不对所得的含有湿固化聚氨酯的涂层的透明度产生不利影响。

[0035] 此外,该含有湿固化聚氨酯的涂料组合物可以还包含至少一种染料或者至少一种透明的有机或者无机着色颜料。所述种类的染料或者颜料导致所得的合成皮革的湿固化聚氨酯顶层的可见颜色的改变或者调整,这归因于用户的相应期望。因为根据本发明方法生产的合成皮革的湿固化聚氨酯顶涂层对于可见光的透明度到这样的程度,即,至少90%的可见光透过这个层,因此当从合成皮革的可见面观察该合成皮革时,本发明方法中的含有小片形效果颜料的第一层是容易看到的。因此,通常该第一层中的小片形效果颜料的特性决定了合成皮革在使用时可见的颜色和颜色效果。包含在该湿固化聚氨酯涂层中的染料和透明的有机或者无机颜料能够使得合成皮革中的小片形效果颜料的可见颜色效果调整或者甚至改变。例如在橙色染料包括于该含有湿固化聚氨酯化合物的涂料组合物中的情况中,第一层中的小片形效果颜料的金色干涉颜色可以改变成轻微橙色色调。即使将光学可变颜料用作小片形效果颜料,它们的限定的随角异色也可完全改变,例如当包括红色到金色变色效果颜料的第一层被其中具有透明的蓝色颜料或者蓝色染料的含有湿固化聚氨酯的涂层外涂(overcoat)时。在这样的情况中,小片形效果颜料初始的红色/金色变色可变成淡紫色/绿色的变色,这是在合成皮革的可见面上可见的。令人感兴趣的变色效果可以通过加入这样的染料或者透明的有机或者无机颜料,同时在第一层中使用仅仅一个单一种类的小片形效果颜料来实现,更不用说不同种类的小片形效果颜料用于第一层中的情况。

[0036] 就可以用于该含有湿固化聚氨酯的涂料组合物中的染料和有机或者无机透明的颜料而言,对于其种类没有限制。可以使用不是小片形的,并且通常用于有色油漆,印刷物,塑料等的全部染料和透明颜料,条件是它们由于它们的小粒径而本质上是透明性的或者可溶于该涂料组合物中,因为该含有湿固化聚氨酯的涂料组合物当固化时必须产生透明的(见上面)湿固化的涂层,其中下面的第一层的颜料必须容易看见。

[0037] 当该在其上表面(该上表面在固体层状堆叠体中构成离型板的表面,在从基底上的层状堆叠体中除去之前,所述表面位于基底和离型板的可见的和可触摸的表面之间)上带有三维图案的离型板从基底上的层状堆叠体除去时,露出第一层的上表面。这个表面带有非常小的凹陷,其形状(而非深度)对应于离型板上表面上的凸出,该离型板事先用含有第一小片形颜料和聚氨酯的第一层涂覆。因为如上所述,离型板的凸出不足够强有力和尖锐来在第一层中产生清晰的和尖锐的线型(lined)凹陷,这归因于所包括的效果颜料的小片形状(其由于它们的尺寸和形状而在填充离型板的凹陷时空间受阻,同时没有覆盖离型板上的凸出),在除去离型板后在第一层中可以观察到的凹陷是非常弱的,如果能够观察到的话。所以,在除去离型板后在第一层外表面上可观察到的图案可以被认为是虚拟二维的,虽然这个层中可能存在一些小的凹处。图案的虚拟二维形状对应于离型板上表面上的三

维图案的基本外部形状,其是通过该离型板上表面上的凸出产生的。第一层上表面上的这种虚拟二维图案实际上由面要素和线要素组成,其中该线要素规则地或者不规则地分布在面要素之间,和其中该面要素的尺寸是 $0.5\text{mm}^2$ – $10\text{cm}^2$ 。如果面要素的尺寸小于 $0.5\text{mm}^2$ ,则所得的合成皮革的可见面上的可见虚拟三维图案对于容易可见是不够清晰的,因此该三维效果将降低。另外,如果面要素远大于 $10\text{cm}^2$ ,则该面要素将过大,以至于三维效果将仅仅轻微可见,因为3D光学印迹在图案的面要素和线要素的边界线处出现。

[0038] 该含有湿固化聚氨酯的涂层(其施用到根据本发明的合成皮革的这个上表面上)令人惊讶地充当了这样的手段,其能够将含有效果颜料的层外表面上的非常弱的三维图案(其是虚拟二维的,而没有另外的涂层)强化和放大到这样的程度,以使得在所得的合成皮革的可见面上可以观察到清楚可见的虚拟三维图案。迄今,在含有小片形效果颜料的层顶上的含有湿固化聚氨酯的涂层的作用类似于透镜或者放大镜。同时,该含有湿固化聚氨酯的涂层的确还机械地保护了含有小片形效果颜料的层和防止化学品影响。

[0039] 对于离型板而言,可以使用全部常规的有用的离型纸,其在它们的待涂覆的上表面上表现出三维图案,该三维图案由面要素和线要素组成,其中该线要素规则地或者不规则地分布在面要素之间,条件是它们通常可用于生产合成皮革。

[0040] 本发明方法中的含有小片形效果颜料的层是作为连续层施用到离型板上的。该施用可以通过本领域已知的任何涂覆方法来进行。不言而喻地,优选使用的是这样的涂布方法,其通常在反向涂布方法中用于生产合成皮革,因为本发明的方法应该适合常规生产程序,和应当仅仅包含最终另外的涂覆步骤,其中该含有湿固化聚氨酯的层被施用到合成皮革。

[0041] 含有小片形效果颜料的层的干厚度应当等于或者高于离型层上提供的凸出的最大高度。有利地,含有小片形效果颜料的层的干厚度是 $10$ – $500\mu\text{m}$ ,特别是 $50$ – $300\mu\text{m}$ 。优选该含有小片形效果颜料的层当干燥时完全覆盖存在于离型板的上表面上的凹陷和凸出,并且形成具有均匀厚度的光滑连续的层。

[0042] 用小片形效果颜料(其包含在根据本发明的方法的第一层中)表示小片形珠光颜料,小片形干涉颜料(其主要是透明的或者半透明的)和小片形金属效果颜料。

[0043] 这些小片形颜料是由一层或多层材料(其可以根据期望而不同)构成的。

[0044] 珠光颜料由高折射率的透明薄片组成,并且在平行配向时表现出特有的珠光性,这归因于多重反射。这种类型的珠光颜料(其另外还表现出干涉颜色)被称作干涉颜料。

[0045] 虽然常规珠光颜料例如 $\text{TiO}_2$ 薄片,碱式碳酸铅, $\text{BiOCl}$ 颜料或者珠光颜料当然原则上也是合适的,但是优选出于本发明目的使用的小片形效果颜料是干涉颜料或者金属效果颜料,其具有在无机薄片形载体上的金属,金属氧化物,金属氧化物水合物或者其混合物,金属混合氧化物,金属低价氧化物,金属氧氮化物,金属氟化物, $\text{BiOCl}$ 或者聚合物的至少一个涂层。该金属效果颜料优选具有至少一个金属层。无机薄片形载体优选由以下组成:天然或者合成云母,高岭土或者其他页硅酸盐,玻璃, $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,石墨片或者金属片,例如诸如铝,钛,青铜,银,铜,金,钢或者各种金属合金。

[0046] 特别优选的是云母,玻璃,石墨, $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或者其混合物的载体。

[0047] 这些载体的尺寸本身不是关键的。所述载体通常的厚度是 $0.01$ – $5\mu\text{m}$ ,特别是 $0.05$ – $4.5\mu\text{m}$ 。长度或者宽度的范围通常是 $1$ – $200\mu\text{m}$ ,优选 $2$ – $200\mu\text{m}$ 和特别是 $2$ – $100\mu\text{m}$ ,最优选 $10$ – $60\mu\text{m}$ 。



m。它们通常的纵横比(平均直径与平均颗粒厚度之比)是至少10,特别是至少20和尤其是20-200。

[0048] 因为颜料载体上的涂层的层厚度通常仅仅在纳米范围,因此可用于本发明方法的小片形效果颜料的比对应于上面用于载体所述的那些。

[0049] 出于本发明的目的,粒径被认为是颜料最长轴的长度。粒径原则上可以使用本领域技术人员熟知的任何用于粒径测定的方法来测定。粒径测定可以根据激光敏感的颜料的尺寸以类似方式进行,例如通过在高分辨率光学显微镜中直接观察和测量许多单个颗粒,但是在电子显微镜中是更好的,例如扫描电镜(SEM)或者高分辨率电子显微镜(HRTEM),但也在原子力显微镜(AFM)中,后者在每种情况中具有适当的图像分析软件。粒径的测定也可以有利地使用测量仪器(例如Malvern Mastersizer 3000,APA300,Malvern Instruments Ltd.,英国)来进行,其基于激光衍射原理来运行。使用这些测量仪器,粒径以及体积中的粒径分布可以在常规方法中由颜料悬浮液来测定(SOP)。最后提及的测量方法根据本发明是优选的。

[0050] 施用到载体上的涂层优选由以下组成:金属,金属氧化物,金属混合氧化物,金属低价氧化物或者金属氟化物和特别是无色或者有色金属氧化物,其选自TiO<sub>2</sub>,钛的低价氧化物,钛的氧氮化物,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,SnO<sub>2</sub>,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,ZrO<sub>2</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,ZnO,CuO,NiO或者其混合物。

[0051] 金属涂层优选包含铝,钛,铬,镍,银,锌,钼,钽,钨,钼,铜,金,铂或者其合金。

[0052] 所用的金属氟化物优选是MgF<sub>2</sub>。

[0053] 所用的小片形效果颜料特别优选是多层效果颜料。它们具有多个层,其优选由上述材料组成,并且以这样的方式具有不同的折射率,即,在每种情况中,至少两个具有不同折射率的层在载体上以薄片形式交替(优选非金属载体上交替),其中单个层中的折射率相差至少0.1和优选至少0.3。位于载体上的层可以是透明的或者有色的或者半透明的。

[0054] 上述小片形效果颜料可以在第一层中单个存在或者以混合物形式存在,该第一层是在根据本发明方法的步骤b)中施用到离型板上的。

[0055] 根据本发明使用的小片形效果颜料可以是透明或者半透明的,即,它们可以透射至少10%的入射光。

[0056] 此外,还可以使用这样的小片形金属效果颜料,其由单个不透明的金属层构成或者包含至少一个不透明的金属层。对于这些不透明小片形颜料,入射光的透射率小于10%。

[0057] 两种类型的小片形效果颜料可以作为单个颜料类型使用或者彼此组合使用,其中几种类型的透明或者半透明的小片形颜料彼此的组合尽可能(as possible as)是几种类型的不透明金属小片形颜料的组合或者透明或者半透明的小片形颜料与不透明金属小片形颜料的混合物。颜料类型的实际用途取决于待生产的所得的合成皮革的表面上期望的可见颜色效果。

[0058] 可以使用的小片形效果颜料例如是市售的干涉颜料,其在名称Iriodin®,Colorstream®,Xirallic®下获自Merck KGaA,在Mearlin®下获自Mearl,获自Eckhard的金属效果颜料和视角闪色(goniochromatic)(光学可变)效果颜料,例如诸如来自于BASF的Variochrom®,来自于Flex Products Inc.的Chromafflair®,和相同类型的其他市售颜料。但是,这个列表应当仅仅被认为是示例

性的,而非限制性的。

[0059] 特别是使用光学可变小片形效果颜料,其表现出根据观察或者照明角度变化的干涉颜色改变,在所生产的合成皮革中可以实现令人感兴趣的色彩效果。

[0060] 该小片形效果颜料是以5-40重量%的量包含在第一层所含的小片形效果颜料中,基于所述层的重量。有利地,小片形效果颜料含量是10-35重量%,优选15-25重量%,基于含有小片形效果颜料的第一层的重量。因为用于生产这个层的涂料组合物的确经常包含至少一种溶剂,因此如果存在溶剂,则小片形效果颜料在含有它们的涂料组合物中的含量当然低于干层中其的含量。通常,在这样的情况中,小片形效果颜料在相应的涂料组合物中的含量是1-30重量%,基于该涂料组合物的重量。

[0061] 关于第一层(其包含小片形效果颜料)中所用的聚氨酯树脂,原则上可以使用全部聚氨酯树脂,其在市场中是可获得的,并且被证实可用于生产合成皮革。可以使用溶剂基以及水基聚氨酯涂料组合物。

[0062] 虽然用于生产合成皮革的聚氨酯树脂组合物通常可以包含任何填料或者添加剂,但是如果这个层中填料和其他添加剂的含量过高或者如果使用将妨碍这个层中的小片形效果颜料的化学作用的颗粒材料,则包含在用于第一层的涂料组合物中的小片形效果颜料的化学性能将降低。所以,仅仅少量的微粒填料或者添加剂(如果有的话)可用于含有小片形效果颜料的第一涂层。

[0063] 至少一个另外的含有聚氨酯的涂层是含有通常有用的聚氨酯树脂的单层,或者是两个或更多个含有聚氨酯的层的层堆叠体。在使用大于一个含有聚氨酯的层作为至少一个另外的含有聚氨酯的涂层的情况中,优选的是使用聚氨酯泡沫中间层和另一含有聚氨酯的层(其是在湿态与用于合成皮革的基底层来层合的)的两层堆叠体。

[0064] 作为基底层,通常使用织造或者非织造织物材料,针织物或者其组合。如果适用,则聚合物材料也可以是有用的。

[0065] 本发明还涉及一种合成皮革,其具有背面和可见面,并且在该可见面上表现出虚拟三维图案,其中该合成皮革包含基底层,该基底层上具有含聚氨酯的层的堆叠体,其中该含有聚氨酯的层(其是距离基底层最远的层)包含小片形效果颜料,并且在其上表面上覆盖有湿固化聚氨酯涂层。

[0066] 根据本发明的合成皮革是通过上述方法生产的。之前涉及生产方法所述的全部材料细节也适用于所得的合成皮革。

[0067] 鉴于基底层构成所得的合成皮革的背面,在最终生产步骤中所施用的含有湿固化聚氨酯的涂层的外表面构成该合成皮革的可见面。

[0068] 如上所述,该含有湿固化聚氨酯的涂层是透明的,即,透射至少90%的入射光。因此,在该含有湿固化聚氨酯的涂层不包含染料,也不包含透明的有机或者无机颜料的情况中,合成皮革的可见颜色,光泽度和如果适用的变色效果取决于包含在含有聚氨酯的第一层中的小片形效果颜料的色彩,光泽度和变色效果。如果存在,合成皮革的可见颜色特性还以上述方式受到包含在含有湿固化聚氨酯的涂层中的染料或者透明的有机或者无机颜料的影响。

[0069] 在合成皮革的可见面处,可以观察到虚拟三维图案,其通常表现出包含在第一层中的小片形效果颜料的色彩,光泽度和变色效果。这些色彩效果可以通过存在于含有湿固

化聚氨酯的涂层中的染料和/或有机或者无机透明的颜料而改变和增强到一定程度。光泽度也可受到该含有湿固化聚氨酯的涂层的影响。

[0070] 该可见虚拟三维图案的形状原则上对应于用于生产合成皮革的离型板上表面上存在的三维图案。在合成皮革的可见面处可观察到的虚拟三维图案因此由面要素和线要素组成,其中该线要素规则地或者不规则地分布在面要素之间,和其中该面要素的尺寸是 $0.5\text{mm}^2\text{--}10\text{cm}^2$ 。

[0071] 线要素的基本外部形状对应于离型板上表面上的凸出的形状,而面要素的形状对应于离型出的凹陷的形状。实质地,在可见面上观察的面要素发生了升高。在分布在图案中的面要素和线要素的边界线处出现了三维图案的光学印迹。

[0072] 在根据本发明的合成皮革的可见面上可观察的可见虚拟三维图案表现出清晰的和光学上令人印象深刻的,其归因于含有小片形效果颜料的第一层顶上的含有湿固化聚氨酯的涂层的放大功能。

[0073] 该小片形效果颜料在含有小片形效果颜料的第一层中的含量是5-40重量%,基于该层的重量。有利地,小片形效果颜料的含量范围处于10-35重量%,优选15-25重量%,基于含有小片形效果颜料的第一层的重量。

[0074] 为了产生突出的光学效果,光学可变小片形效果颜料可以存在于第一层中。这些颜料根据观察角和/或照明角而改变它们的干涉颜色。在那些颜料存在于含有小片形效果颜料的层中的情况中,根据本发明的合成皮革表现出除了虚拟三维图案之外的光学可变颜色。该光学可变小片形效果颜料可以作为单个种类或者与通常使用的常规干涉颜料组合来存在。

[0075] 本发明还涉及上述合成皮革的用途,其用于任何其中通常使用合成皮革的应用,特别是用于生产衣服,鞋子,皮带,袋子,游戏球,汽车零件,家具和室内装饰品。

[0076] 归因于根据本发明的合成皮革的突出的光学效果,根据本发明的合成皮革提供了显著的光学特性,并且可以根据反向涂布方法(其是合成皮革生产领域中的常规程序)来生产。所以,光学特性以及生产成本是非常吸引消费者和生产者的。

## 具体实施方式

[0077] 下面的实施例目的是解释本发明,而非对其限制。所示百分比是重量百分比。

[0078] 实施例:

[0079] 实施例1:

[0080] 将50g的聚氨酯树脂化合物 (UR-1390N,由上海Huide Chemicals生产) 与40g的DMF和10g的Iriodin®305 (基于云母的金色小片形效果颜料,其是德国达姆施塔特的Merck KGaA产品) 彻底混合。

[0081] 将所得的混合物通过刮棒涂布器施用到在其表面上具有三维连续菱形图案的离型纸上,以在这个表面上产生连续涂层。该涂覆的离型纸在80°C干燥15min。

[0082] 然后将100g的聚氨酯树脂 (UR-1390N) 施用到该涂覆的离型纸上的干涂层上。只要该聚氨酯树脂仍然处于未固化态,将纤维状合成皮革背层层合到湿的聚氨酯层上。将所得的层堆叠体在80°C干燥另外15min。

[0083] 在该层状堆叠体冷却到环境温度后,将离型纸从在纤维状背层上的聚氨酯层的层

状堆叠体除去。露出含有效果颜料的聚氨酯层的表面,其表现出虚拟二维连续菱形金色图案,该图案表现出中等光泽度。

[0084] 该含有效果颜料的聚氨酯层其后通过刮棒涂布器,用湿固化聚氨酯树脂(DS-8918B,来自上海Duoshen Chemicals的产品)涂覆,该树脂的异氰酸酯含量是大约50-60%,基于基本上由异氰酸酯和聚氨酯构成的树脂的重量。该湿固化聚氨酯涂层产生了连续层,其在环境条件下固化24小时。所得的合成皮革在它的可见面上表现出具有清晰三维效果的连续菱形深金色图案(具有强的光泽)。所得的湿固化的聚氨酯顶层的干厚度是大约500 $\mu\text{m}$ 。

[0085] 实施例2:

[0086] 重复实施例1,条件是使用10g的**Colorstream®T 10-08**(基于二氧化硅薄片的小片形光学可变效果颜料,德国达姆施塔特的MerckKGaA产品)代替**Iriodin®305**。

[0087] 所得的合成皮革表现出连续虚拟三维菱形图案,在陡峭观察角时是亮粉色和在平观察角时是金色。该合成皮革的上表面是光滑的,平面的和有光泽的。

[0088] 实施例3:

[0089] 重复实施例2,条件是将湿固化聚合物树脂组合物与基于所得的涂料组合物的重量的2重量%的蓝色染料混合。

[0090] 所得的合成皮革表现出连续的虚拟三维菱形图案,在陡峭观察角时是亮淡紫色和在平观察角时是绿色。该合成皮革的上表面是光滑的,平面的和有光泽的。