

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D06N 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02829438.6

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1293260C

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02829438.6

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008068 2002.8.7

[87] 国际公布 WO2004/015194 日 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.7

[73] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 横井京子 渡边幸二 桥本贵史

[56] 参考文献

JP-54-89002 1979.7.14

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曹雯 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

仿麂皮型人造皮革及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及具有无染斑发生、优美的表面品质、且具有高耐日光坚牢性、可最适合用于汽车座席套的仿麂皮型人造皮革。本发明中的像这样的仿麂皮型人造皮革是，在主要是含有包含纤维的粗细为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体，和聚氨基甲酸酯的染色的仿麂皮型人造皮革中，该聚氨基甲酸酯为黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类中至少各含有一种，且，该人造皮革全部满足用说明书中记载的方法测定下面的(1)-(3)的特性，(1)在 850nm 的红外线反射率为 60% 以上，(2)光照射时的表面温度在 105℃ 以下，(3)耐日光坚牢性在 3 级以上。

1. 一种仿麂皮型人造皮革，其特征是，该人造皮革是含有主要包含纤维的粗细为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体和聚氨基甲酸酯、并且被染色的仿麂皮型人造皮革，其中所述聚氨基甲酸酯的固形分重量相对于所述聚酯极细纤维的重量为 10-60 重量%，该聚氨基甲酸酯至少含有黄色类颜料、红色类颜料和蓝色类颜料每一类中的一种，所述颜料固形分的总重量相对于聚氨基甲酸酯固形分的重量为 0.03-30 重量%，且该人造皮革全部满足用说明书中记载的方法测定的以下 (1) - (3) 的特性，

- (1) 在 850nm 的红外线反射率为 60%以上，
- (2) 光照射时的表面温度在 105℃以下，
- (3) 耐日光坚牢性在 3 级以上。

2. 根据权利要求 1 的仿麂皮型人造皮革，其特征是，聚氨基甲酸酯主要是聚碳酸酯类聚氨基甲酸酯。

3. 一种耐日光坚牢性优异的仿麂皮型人造皮革的制造方法，其特征是，该方法是在主要包含纤维的粗细为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体中浸渍聚氨基甲酸酯液的仿麂皮型人造皮革的制造方法，其中作为使用的聚氨基甲酸酯液，使用添加了黄色类颜料、红色类颜料和蓝色类颜料每一类中至少一种的聚氨基甲酸酯液，以使其湿式膜在用说明书中记载的方法评价的时候，满足以下 (4) - (6) 的特性，

- (4) 在 850nm 的红外线反射率为 60%以上，
- (5) 还原净洗脱色率为 20%以下，
- (6) 彩度为 10 以下，

所述颜料固形分的总重量相对于聚氨基甲酸酯固形分的重量为 0.03-30 重量%，并且以聚氨基甲酸酯的固形分重量相对于所述聚酯极细纤维的重量为 10-60%重量的量浸渍。

4. 根据权利要求 3 的仿麂皮型人造皮革的制造方法，其特征是，作为聚氨基甲酸酯，主要是使用聚碳酸酯类聚氨基甲酸酯。

仿麂皮型人造皮革及其制造方法

技术领域

本发明涉及耐日光坚牢性优异，且具有良好的显色性和外观品质的仿麂皮型（スエード調）人造皮革，以及像这样的人造皮革的制造方法。

背景技术

在含有聚酯极细纤维的纤维复合体中浸渍了聚氨酯甲酸酯的结构仿麂皮型的人造皮革，由于其高级的外观，优异的表面手感，显色性等优良品质，所以可以用于以高级衣料领域为代表的，汽车内装材料，家具用途等的各种领域。

因此，来自于感受性、功能方面对于这些人造皮革的要求，近年，变得越来越高。

例如，不但作为感受性方面所要求的特性，对皮革料的柔软度的要求更加提高，表面品质的要求更加提高，而且作为功能方面所要求的特性，耐光性的要求更加提高。

这之中，所述耐光性的提高，特别是汽车内装材料用途中的最重要的要求特性之一。

即，用于户外行驶的汽车的座席套等的内装材料的时候，行驶中或停车时，通常主要是被日光等的光长时间暴晒，经过几年的反复，会有使原来漂亮的颜色随着时间的推移，渐渐消退的现象。

这种颜色的消退（变色和褪色）、脱色的现象，在最初的新车的状态时，因颜色很深很漂亮，富有高级的感觉，所以其等级差别大，另外，根据喜爱的汽车想使用达到5年，10年或是更长的时间的要求，要求改善该颜色的消退、脱色。

即，要求耐日光坚牢性提高，从生产之初该人工皮革就具有的漂亮的颜色，例如即使经长期的过度的使用，依然可以保持。

通常，含有如上述的聚酯极细纤维和聚氨酯甲酸酯的仿麂皮型人造皮革，是在聚酯的染色条件下，进行染色处理，而着色的。

但是，一般，在聚酯的染色时使用的分散染料中，染色后的聚氨

基甲酸酯的染料保持力弱，染料容易渗出，马上就牵连到人造皮革产品的染色坚牢性低下的本质上的问题。

为了改善这个问题，在染色后，通过还原净洗，对聚氨基甲酸酯中的染料进行分解·脱色等。但是，另一方面，通过这所谓还原净洗的处理，将会有聚氨基甲酸酯变得白而显眼的问题。

即，一般，将像这样的人造皮革的染色产品，按照产品的颜色的浓度来分类的话，分为浅色的，中等色的，深色的三个等级，通过进行还原净洗处理，特别是，中等色的和深色的人造皮革，聚氨基甲酸酯变得发白，其结果就是显著丧失了颜色的深度，表面品质也显著降低，不能得到优美的有高级感的人造皮革。

因此，以往为了完全耐得住还原净洗，且使聚氨基甲酸酯的白度不明显，实施了向聚氨基甲酸酯中添加炭黑粒子的方法（日本特公昭49-22682号公报）。

或者，进一步提出了为使聚氨基甲酸酯的白度不明显，向聚氨基甲酸酯中添加反射近红外线的二萘嵌苯类黑色颜料或是偶氮甲碱偶氮类等的黑色颜料的方法（日本特公开平5-321159号公报）。

但是，前者（日本特公昭49-22682号公报）的方法中，向聚氨基甲酸酯中添加炭黑粒子的情况，如果光照射的话，因该炭黑吸收红外线蓄积热量，人工皮革本身的表面温度上升，因为变成高温，就促进了极细纤维中的染料的分解，因此，就有了耐日光坚牢性显著降低的新问题。

另外，后者（日本特公开平5-321159号公报）的方法中，向聚氨基甲酸酯中添加反射近红外线的二萘嵌苯类黑色颜料或是偶氮甲碱偶氮类黑色颜料后使用的情况，虽然没有上述的由炭黑引起的高温的情况，根据本发明者们的各种研讨，这些黑色颜料有黑色的显色级别（漆黑的程度）非常低的问题。因此，即使提高颜料浓度，得不到深的黑色，进而致命的是，因染色后进行的还原净洗而脱色和变色，观察最后成品时，会有聚氨基甲酸酯基本上没有着色，或是，变色后色调不同等的新问题。其结果，还是丧失了颜色的深度，表面品质显著降低，不能得到优美的有高级感的人造皮革。

如上，迄今为止，在聚酯极细纤维的纤维复合体中具有浸渍了聚氨基甲酸酯的结构的人造皮革，还不存在兼备耐日光坚牢性和良好的

显色性、外观品质的人造皮革，另外，即使了解情况也是不存在的。

发明的内容

本发明的第一目的是，鉴于如上述的情况，提供兼备耐日光坚牢性和良好的显色性、外观品质的使用聚酯极细纤维的仿麂皮型人造皮革。

另外，本发明的第二目的是，提供具有上述特征的使用聚酯极细纤维的仿麂皮型人造皮革的制造方法。

达到上述的第一目的本发明的仿麂皮型人造皮革是具有以下的组成。

即，一种仿麂皮型人造皮革，其特征是，在含有主要包含纤维的粗细为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体，和聚氨基甲酸酯的染色的仿麂皮型人复合皮革中，该聚氨基甲酸酯含有黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料的每一类中至少各一种，且，该人工皮革全部满足用说明书中记载的方法测定下面的(1)-(3)的特性。

- (1) 在 850nm 的红外线反射率为 60%以上，
- (2) 光照射时的表面温度在 105℃以下，
- (3) 耐日光坚牢性在 3 级以上

达到上述的第二目的本发明的仿麂皮型人造皮革的制造方法是具有以下的组成。

即，一种耐日光坚牢性优异的仿麂皮型人造皮革的制造方法，其特征是，在主要是含有纤维的粗细为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体中浸渍了聚氨基甲酸酯的仿麂皮型人造皮革的制造方法中，作为使用的聚氨基甲酸酯溶液，其含有添加了黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类中至少各一种，以使该溶液的湿式膜用说明书中记载的方法评价的时候，满足以下(4)-(6)的特性。

- (4) 在 850nm 的红外线反射率为 60%以上，
- (5) 还原净洗脱色率为 20%以下，
- (6) 彩度为 10 以下，

根据本发明，是使用了聚酯极细纤维的仿麂皮型人造皮革的课题，是使同时具有无染斑的深色色调的优美的表面品质，和高耐日光坚牢性的仿麂皮型人造皮革的实现成为可能。

这样得到的本发明的仿麂皮型人造皮革，可作为汽车内装材料、家具用途、皮包、鞋、手套等的材料用途，也可适用于衣料用途。

实施发明的最佳形式

以下，说明本发明的仿麂皮型人造皮革及其制造方法。

本发明的仿麂皮型人造皮革，是含有主要包含平均纤度为 0.7dtex 以下的聚酯极细纤维的纤维复合体和聚氨基甲酸酯的人造皮革，聚氨基甲酸酯被浸渍于该纤维复合体中而形成的人造皮革。

作为聚酯极细纤维，例如，优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯或它们的共聚物类、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的共聚物类或者聚对苯二甲酸丙二醇酯或它们的共聚物类。

本发明使用的极细纤维是，或是通过直接纺丝法，将含有多重成分的极细纤维产生型纤维裂离的方法，或是通过从含有多重成分的极细纤维产生型纤维中溶解除去至少 1 个成分的方法而得到的。聚氨基甲酸酯的浸渍，可以在上述的裂离或溶解除去 1 个成分之前或者/和之后。

本发明使用的极细纤维的单丝纤度是，纤度 0.7dtex 以下，为显出表面的平滑性和柔软的手感，优选 0.5dtex 以下。从致密性、显色性的基点，更优选在 0.01dtex 以上 0.3dtex 以下的范围内。

从极细纤维产生型纤维中除去至少 1 个成分，使极细纤维产生的情况，被除去的聚合物成分，对极细纤维无实质上的损伤，可以是化学的或是物理的可除去的组合，对特定的聚合物无特别限定，优选与极细纤维的聚合物在溶剂中的溶解性或分解性不同的聚合物。作为具体例优选聚烯烃、聚苯乙烯及其共聚物类、聚乙烯醇、聚酰胺、碱溶性共聚聚酯类等。

作为像这样的纤维的形态，可使用除通常的圆形截面之外，中空截面、三角形和 Y 型扇形等的异形截面、皮芯型的复合结构纤维。在这之中，作为极细纤维的截面成形性，可与纺丝性、延伸性等配合考虑。

在本发明中，形成纤维复合体的时候，如纺粘法形成长纤维网，或是，通过将短纤维用梳棉交叉铺网机（カードクロスラッパー）或无定向纤维网机等的常用方法形成纤维网后，通过针刺法或喷水刺法或

是其组合法穿孔，可形成复合片材。

为了将该复合片材进一步高强度化，纤维复合体优选含有极细纤维的无纺布和织物、或编织物的一体化的结构。该结构体，可通过上述纤维网中的纤维和织物或是编织物的复合一体化得到。使用极细纤维可产生型纤维时，其后，通过溶剂、热处理、或者机械处理来达到极细化。

此外，这时，可根据目的使用下列方法，在纤维网的两面或一面上将织物叠层进行复合处理的方法，将多重该纤维复合体重叠，再次复合处理，后工序中，与厚度方向成直角切割，得到2片1/2厚度的纤维复合体的方法等。

接下来，在本发明中，在含有这些极细纤维的纤维复合体中添加聚氨酯甲酸酯，以下，详细叙述该聚氨酯甲酸酯树脂。

作为本发明中使用的聚氨酯甲酸酯，基本上是可以任意使用，从可加工性和产品品质等的观点来看，作为软段，可优选使用单独的或是组合的平均分子量500-3000的聚碳酸酯二醇类、聚酯二醇类、或聚醚二醇类。

特别是从耐久性的观点看来，全部聚合物二醇中，更优选使用含有聚碳酸酯二醇30重量%以上的聚合物二醇形成的聚氨酯甲酸弹性体。聚合物二醇中的聚碳酸酯二醇的比例不足30重量%的话，会有耐久性不够的情况，根据用途不优选。另外，这里所谓的聚碳酸酯二醇是，二醇的结构通过碳酸酯键连接形成高分子链，在其两个末端有羟基。该二醇的结构是由作为原料使用的二醇决定的，但对其种类无特别限定，例如可使用1,6-己二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、或是它们的混合物等。

接着，在溶剂中将该聚氨酯甲酸酯溶解或分散，制备浸渍纤维复合体的聚氨酯甲酸酯液。聚氨酯甲酸酯液可以是溶液类、乳浊液类等任意之一。

本发明，在该聚氨酯甲酸酯中，添加了具有如下的特性的黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类中至少各一种，溶剂类中添加DMF（二甲基甲酰胺）等、乳浊液类中添加水等的溶剂，搅拌·混合，制备成聚氨酯甲酸酯液。

此时，根据需要，可配合抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、

抗静电剂、阻燃剂、柔软剂、凝固调节剂、或着色剂等添加剂。

作为聚氨酯甲酸酯中添加的颜料优选是，还原净洗时不分解、不脱色，且可使光照射时的蓄积热量变少、耐日光坚牢性提高而反射红外线的颜料。

具体的，从许多具有红外线反射能力的黄色类的颜料，红色类的颜料，蓝色类的颜料之中，优选使用符合目的的各个颜料。

所谓本发明中的黄色类、红色类、蓝色类是指满足以下定义的颜料。

即，用使用的聚氨酯甲酸酯和各个色调（黄色、红色、或蓝色）的颜料制备的聚氨酯甲酸酯膜表示为以下记载的数值范围。聚氨酯甲酸酯膜的制备方法，是与以下记载的颜料的还原净洗失重率的测定方法同样实施的。

作为测定仪，使用 MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700d 或与之具有同等功能的装置。光源使用卤素灯，以 D65 光源为测定光源。能见角为 10 度，在作为基准的白板上使用氧化镁，测定径为 25.4mm，镜面反射光处理用 SCE，以这些条件为基础，求出 CIE（国际照明委员会）规定的 $L^*C^*h^*$ 色品图中的 h^* （色调角）和 C^* （彩度）。

然后，在本发明中，所谓黄色类表示为 h^* 值在 45 以上小于 135，且 C^* 值是 10 以上、蓝色类表示为 h^* 值在 155 以上小于 310，且 C^* 值是 10 以上、红色类表示为 h^* 值在 0 以上小于 45 或是 315 以上小于 360，且 C^* 值是 10 以上。

作为该颜料的选定和颜料的混合比例，如下详细叙述，添加了这些颜料的聚氨酯甲酸酯液的湿式膜，通过后述的实验方法进行各个试验的时候，同时满足 3 个特性：还原净洗脱色率为 20% 以下，且在 850nm 的红外线反射率为 60% 以上、彩度为 10 以下，进行颜料的选定和混合。

本发明中这样的仿麂皮型人造皮革，因其表面反射红外线，可抑制由光照射时的蓄积热量导致的温度上升，防止了耐光老化的同时，即使还原净洗也没有颜料的变色，可得到优美的色调。

本发明中这样的仿麂皮型人造皮革，后述的方法中测定的该人造皮革表面的在 850nm 的红外线反射率为 60% 以上。该数值小于 60% 时，光照射时的防止热量蓄积的效果小，表面温度上升，得不到本发明所期望的效果。

另外，本发明中这样的人造皮革，光照射时的表面温度是在 105℃ 以下，高于该光照射时的表面温度的情况，就不能具有高耐日光坚牢性，一般对于耐日光坚牢性小于 3 级，就得不到本发明所期望的效果。

更优选构成的本发明的仿麂皮型人造皮革，上述光照射时的表面温度在 100℃ 以下，更优选 95℃ 以下，最优选 90℃ 以下，可得到更优异的具有高度耐日光坚牢性的人造皮革。

含有具有像这样的还原净洗脱色率的聚氨基甲酸酯的，且具有上述的红外线反射能力和光照射时的表面温度特性的本发明的人造皮革，可使用通过将聚氨基甲酸酯中添加的颜料作为满足上述特定特性的特定的处方来制造。

具体的，依据颜料的选定、颜料的相互组合、颜料的添加浓度等，可满足上述的 (1) - (6) 的各个特性。

对于显示上述特性数值，优选举出的染料有：二酮吡咯并吡咯类、葱醌类、二萘嵌苯类、perynone 类、喹吖啶酮、偶氮类、多偶氮类、缩合偶氮类、咪唑酮类、酞菁类、异吲哚满类、靛蓝类、硫靛类、偶氮甲碱类、偶氮甲碱偶氮类、二噁嗪类、标准还原蓝类、黄葱醌类、皮葱醌类等的化合物，但也并不仅限于这些。

但是，根据本发明者们的各种知识，在这些颜料之中，红色类颜料优选二氧代吡咯并吡咯类，蓝色类颜料优选酞菁类，黄色类颜料中偶氮类中的各个特别优选使用。

此外，含有上述的颜料的聚氨基甲酸酯液的特性数值 (4) - (6) 是作为，含有混合了用于聚氨基甲酸酯液的颜料的全部种类的总颜料的聚氨基甲酸酯。单独种类中，即使是不具有上述特性数值的颜料，混合后的数值如果在该数值的范围内即可，混合后使用是有意义的。

像这样通过将颜料混合后使用，比单独使用颜料时，可制造色调深的外观品质优异的人造皮革。

混合上述颜料时，混合比率，是以使浸渍的聚氨基甲酸酯液的湿式膜的彩度在 10 以下的比率混合的，在这里，所谓聚氨基甲酸酯液的湿式膜的彩度在 10 以下表示，混合该颜料聚氨基甲酸酯是与黑色、灰色等的非彩色，具有更近似的色调。即，所谓该聚氨基甲酸酯液的湿式膜的彩度在 10 以下，就是指更加的黑。

为了达到这样的彩度，通过将黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类中至少各一种混合后使用，可使聚氨基甲酸酯色调均匀，增加人造皮革的色调的深度，得到有高级感的外观。

根据本发明，将黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类中至少各一种混合时，根据本发明者们的各种要求很难一概而论但无特别限定，可将黄色类颜料，红色类颜料，蓝色类颜料每一类，

以混合比例（重量比），黄色类颜料：红色类颜料：蓝色类颜料=1~3: 1~3: 1~3 左右的范围混合。

即，可按基本均等的比例程度混合，即使一部分的颜料多的情况，可加入到其他的颜料的 2-3 倍左右。混合工序本身，可在颜料制造厂进行，或是也可在人造皮革制造厂进行。

颜料的总添加量优选，颜料固形分的总重量相对于聚氨基甲酸酯固形分重量是 0.03~30 重量%。更优选 0.05~15 重量%的范围。小于 0.03 重量%，聚氨基甲酸酯的着色效果变小，故不优选，另外，超过 30 重量%的话，因影响产品物理性质，故不优选。

本发明中，混合像这样的规定的颜料的聚氨基甲酸酯液浸渍于纤维复合体中凝固。此时的凝固方法，湿式、干式任何一种都可以，期望得到柔软的手感时，优选湿式方式。

另外，添加量优选，含有聚氨基甲酸酯固形分重量相对于聚酯纤维重量是 10~60 重量%。10 重量%以下，得到的人造皮革的断裂强度变弱，另外，60 重量%以上，手感变硬，故不优选。

进一步，压缩这个片材实质上除去溶剂，干燥。

接着，根据要求将这个片材按照厚度的方向切割一半（切割使成为 1/2 厚度），通过对至少一面的起毛处理，得到通过聚氨基甲酸酯颜料着色的立毛片材。

进一步，该仿麂皮型人造皮革，有染色的必要。即，使用那样的聚氨基甲酸酯，且通过染色，第一次得到有高级感和优美的表面品质的人造皮革。

染色的时候，使用的染色机，可以使用以往通常使用的染色机，特别优选使用液流染色机。使用的染料，可选自分散染料、还原染料等的通常使用的耐光性优异的染料，更优选具有红外线反射能力的染料。

这样，得到作为目的的本发明的人造皮革。

以下，对本发明中使用的以下的1-6的各个测定方法详细说明。

1. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜中的颜料的还原净洗脱色率的测定方法，
2. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的红外线反射率的测定方法，
3. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的彩度的测定方法，
4. 人皮革的红外线反射率的测定方法，
5. 人皮革的耐日光坚牢度的测定方法，
6. 人皮革的光照射时的表面温度的测定方法，

1. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜中的颜料的还原净洗脱色率的测定方法：

所谓本发明中所说的颜料的还原净洗脱色率，是制造本发明的人造皮革时，使用纤维复合体中浸渍的聚氨基甲酸酯液制备的膜的还原净洗前后的L*值的变化程度，测定如下。

首先，准备浸渍用的聚氨基甲酸酯液（聚氨基甲酸酯和颜料以及溶剂等的混合液）。调整该液体的聚氨基甲酸树脂固形分相对于总液体重量为20%。液体浓度低的时候，可用蒸发器将液体蒸发，或是用其他方式使聚氨基甲酸酯的颜料比率不变，准备聚氨基甲酸酯20%的溶液。

这样使用准备的液体进行制备测定用的膜。进行成膜时，首先，作为浸渍的聚氨基甲酸酯使用溶剂类聚氨基甲酸酯的情况，由下面的方法制备湿式膜。将准备的上述聚氨基甲酸酯液注入40cm正方形的玻璃板上，用镀膜刀调节间隙约为300 μ m的厚度铸造。将涂层的玻璃板立即浸入在预备容器中准备约10升温度为20℃的水中，涂层面向上，玻璃板呈水平，浸渍涂层面使之完全浸入到水中。保持水温在20 \pm 3℃的范围，1小时后取出，从玻璃板上剥离聚氨基甲酸酯膜。将该膜在80℃干燥1小时，作为测定用的湿式膜。

另外，作为浸渍的聚氨基甲酸酯，使用乳浊液类聚氨基甲酸酯的情况，按照以下的方法成膜。首先，为了不使周围液体溢出，准备有边的40cm正方形的水平铝板，注入上述的聚氨基甲酸酯液使液体高度为1mm，保持水平状态，130℃干燥20分钟后，从铝板上剥离该膜。

接下来，将这些膜切割成10厘米的正方形，在以下的条件下，进

行还原净洗处理。

A. 还原净洗的条件

(1) 还原净洗处理剂

氢氧化钠(固体): 3克

亚硫酸E盐: 6克

グランアップUS20(三洋化成工业有限公司制): 1.5克

水: 300克

(2) 还原净洗的处理温度·处理时间

处理液大约从30℃开始以30分钟达到80℃的速度升温至80℃, 在80℃处理30分钟, 之后经30分钟降温至40℃。

(3) 还原净洗处理的装置: UR ミニカラ(Tecsam技研有限公司制)

还原净洗处理后, 为能够实质上完全的除去该处理液, 用流水将膜水洗, 水洗后, 在温度40℃以下干燥。

测定该还原净洗处理前后的聚氨基甲酸酯膜的L*值, 分别以L*₁为处理前, L*₂为处理后, 通过下式求得的A值成为本发明中的还原净洗脱色率。

$$A = (L^*_{1} - L^*_{2}) / L^*_{1} \times 100$$

B. L*值的测定:

作为测定仪, 使用MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700d(美能达有限公司制)。不能使用该测定仪时, 可使用具有与该测定仪同等功能的装置。光源使用卤素灯, 以D65光源为测定光源。能见角为10度, 在作为基准的白板上使用氧化镁, 测定径为25.4mm, 镜面反射光处理用SCE, 以这些条件为基础, 测定CIE(国际照明委员会)规定的L*值。将4张膜重叠测定。

2. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的红外线反射率的测定方法

所谓本发明中所说的含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的红外线反射率, 是制造本发明的人皮革时, 使用纤维复合体中浸渍的聚氨基甲酸酯液制备的湿式膜的该红外线反射率, 测定如下。

制备与颜料的还原净洗脱色率测定相同的膜。

将该膜切割成10厘米的正方形, 将4张膜重叠用下面的方法测定

850nm 的反射率。使用的测定仪是日立制作所有限公司制的自动分光光度计 U3400。另外，基准白板是氧化镁板。

首先，从分光光度计用 850nm 的光照射白板，将反射的光在积分球聚集，测定反射光的强度，将该值作为 R100。

接下来，对希望测定的样品进行同样的测定，将得到的值作为 Rsamp。

从这样求得的 R100 值和 Rsamp 值，依据下式求得本发明的红外线反射率的数值。

$$\text{红外线反射率} = (\text{Rsamp}) / (\text{R100}) \times 100$$

3. 含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的彩度的测定方法

所谓本发明中所说的含有颜料的聚氨基甲酸酯膜的彩度，是制造本发明的人造皮革时，使用纤维复合体中浸渍的聚氨基甲酸酯液制备的聚氨基甲酸酯膜的彩度，与上述的测定还原净洗脱色率时同样，制备的湿式膜切割成 10 厘米的正方形，将 4 张膜重叠，在以下的条件下测定，得到的彩度称为聚氨基甲酸酯膜的彩度。

作为测定仪，使用 MINOLTA SPECTROPHOTOMETER CM-3700d 或者使用具有与该测定仪同等功能的装置。光源使用卤素灯，以 D65 光源为测定光源。能见角为 10 度，在作为基准的白板上使用氧化镁，测定径为 25.4mm，镜面反射光处理用 SCE，以这些条件为基础，求得 CIE（国际照明委员会）规定的 L*a*b* 色品图中的 a* 和 b*，将得到的值求得的 $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 作为本发明的聚氨基甲酸酯膜的彩度。

4. 人造皮革的红外线反射率的测定方法

本测定方法和定义，在上述的颜料的红外反射率的测定中，作为样品，聚氨基甲酸酯的湿式膜转变为人工皮革，除以立毛面（作为产品的所谓的正面）为测定面之外，其他完全相同，进行测定。

5. 人造皮革的耐日光坚牢度的测定方法

将人造皮革切割成 7 厘米的正方形的样品以立毛面（作为产品的所谓的正面）为光照射面，在其背面（非照射面），将与样品相同大小（7 厘米的正方形）的厚约 10mm，比重约 0.02 ± 0.005 的聚氨基甲

酸酯泡沫塑料叠层安装于装置上，在以下的条件下进行光照射。光照射后用 JIS L0804 规定的变褪色用灰色标度判定等级。

作为光照射装置使用氙耐候性测试器 (SC750-WAP (スガ试验器有限公司制))，以下的 (A) 和 (B) 的处理作为 1 次循环周期，光照射 38 次。

(A) 辐射照度 $150\text{W}/\text{m}^2$ ，黑板温度计温度 73°C ，相对湿度 50%RH，照射 3.8 小时。

(B) 辐射照度 $0\text{W}/\text{m}^2$ (无照射)，黑板温度计温度 38°C ，相对湿度 95%RH 的条件下，照射 1 小时。

此外，判定是，1 级、2 级、3 级、4 级、5 级的 5 级别的评价标准，判定为各个级别的中间的样品，以 1-2 级、2-3 级、3-4 级、4-5 级，全部 9 级别的判定标准。评价是从大尺寸的样品开始，至少任意采样 3 点进行测定，将其平均进行判断。

6. 人造皮革的光照射时的表面温度的测定方法

制备人造皮革切割成 7 厘米的正方形，在立毛面 (作为产品的所谓的正面) 贴上示温纪录签 (示温纪录签 5B-100，和示温纪录签 5B-75: 日油技研工业有限公司制)，再将与样品同样尺寸 (7 厘米的正方形) 的厚约 10mm，比重约 0.02 ± 0.005 的聚氨基甲酸酯泡沫塑料叠层于在其反面的样品的背面，为了被光照射，将示温纪录签面安装于装置上，进行光照射。观察光照射后示温纪录签的有无变色进行表面温度的测定。

表面温度的测定是从大尺寸的样品开始，至少任意采样 3 点进行测定，取它们的至少 3 点的平均值。

光照射，与上述的耐日光坚牢度的测定在相同的条件下进行。

即，作为光照射装置使用氙耐候性测试器 (SC750-WAP (スガ试验器有限公司制))，以下的 (A) 和 (B) 的处理作为 1 次循环周期，光照射 38 次。

(A) 辐射照度 $150\text{W}/\text{m}^2$ ，黑板温度计温度 73°C ，相对湿度 50%RH，照射 3.8 小时。

(B) 辐射照度 $0\text{W}/\text{m}^2$ (无照射)，黑板温度计温度 38°C ，相对湿度 95%RH

的条件下，照射 1 小时。

实施例

以下，通过实施例说明本发明。

实施例和比较例中的本发明中像这样的人造皮革产品的耐日光坚牢度、表面温度、以及红外线反射率、彩度的测定是根据上述的方法测定的。另外，染斑的评价如下进行。

7. 染斑 (Specking) 的评价

在本发明中，所谓染斑就是，因为人造皮革表面的聚氨基甲酸酯变白，发生聚氨基甲酸酯和纤维的色差，人造皮革表面的外观品质降低的现象。有无染斑的发生用肉眼评价，没有发生的用○、稍有发生的用△、非常明显的用×表示。

实施例 1

岛组分为聚对苯二甲酸乙二酯、海组分为聚苯乙烯、岛/海比率=80/20 重量%，岛数 25 岛、使用复合纤维粗约 5dtex 的高分子相互排列纤维的短纤维毛束，该毛束用梳棉交叉铺网机形成纤维网，针刺后制成单位面积重量为 600g/m² 的毛毡，该毛毡经收缩处理，干燥。接着，在该毛毡上浸渍聚乙烯醇水溶液，干燥。

将该片材浸渍于三氯乙烯中，经压榨，脱去海组分，干燥。

另一方面，相对于聚氨基甲酸酯固形分，偶氮类黄色颜料和二酮吡咯并吡咯类的红色颜料，以及酞菁类的蓝色颜料分别为固形分的 0.2 重量%、0.3 重量%、0.25 重量%，和相对于全部液体的重量，使聚碳酸酯类聚氨基甲酸酯 12 重量%分散、溶解于二甲基甲酰胺中，得到聚氨基甲酸酯溶液。该聚氨基甲酸酯溶液的湿式膜的红外线反射率是 88%。

将该聚氨基甲酸酯溶液，以固形分相对于岛纤维约 29 份浸渍、湿式凝固后，为实质上完全除去二甲基甲酰胺，用压力辊压缩挤压后，热水洗涤，干燥。

接下来，将该片材沿厚度方向切割为 2 片，一面用砂纸进行起毛处理得到立毛片材。

将该立毛片材加工处理，用耐日光性优异的分散染料染为米黄色。

构成该仿麂皮型人造皮革的聚酯极细纤维的平均单丝纤度约为 0.2dtex，使用的聚氨基甲酸酯溶液经湿式凝固后得到的彩度是 2.5。

该仿麂皮型人造皮革无染斑的发生，是有高级感素净色调的仿麂皮型人造皮革。

该仿麂皮型人造皮革的 850nm 的红外线反射率测定为 85%，表面温度测定的结果为 75℃。另外，耐日光坚牢性评价为 4 级，表示性能优异。另外，此时的颜料的彩度、颜料的还原净洗失重率和有无染斑的发生分别测定的结果如表 1 所示。

实施例 2、3、4、比较例 1、2、3、4

在聚氨基甲酸酯中添加的颜料和浓度按照表 1 记载的内容进行，进一步，除染色时的色调变为深灰色以外，其他与实施例 1 相同，得到仿麂皮型人造皮革。

此时的人造皮革的耐日光坚牢性、人造皮革的表面温度、人造皮革有无染斑的发生、人造皮革的红外线反射率、颜料的红外线反射率、颜料的彩度、颜料的还原净洗失重率分别测定的结果如表 1 所示。

实施例 2，具有优异的 4 级耐日光坚牢性，且无染斑的发生，得到外观品质优异的深灰色人造皮革。

实施例 3，具有优异的 3-4 级耐日光坚牢性，且无染斑的发生，得到比实施例 2 更深色的素净色调的人造皮革。

实施例 4，具有优异的 3-4 级耐日光坚牢性，且无染斑的发生，得到的人造皮革不仅比实施例 2 和实施例 3 颜料的添加量少，而且具有深色的素净色调。

比较例 1，无染斑的发生，外观品质优异，但耐日光坚牢性差，是 2 级。

比较例 2 是，耐日光坚牢性有些差，是 2-3 级，且色调不深有少许染斑发生，外观品质、高级感差的人造皮革。

比较例 3 是，耐光性优异是 4 级，但染斑的发生多，色调不深外观品质非常差的人造皮革。

比较例 4 是，聚氨基甲酸酯中添加的颜料的量多，但无聚氨基甲酸酯的着色效果，染斑的发生也多，色调不深外观品质非常差的人工造革。

表 1

	添加颜料	颜料浓度 (%)	人工皮革的特性数值				含有染料的湿式膜的特性数值		
			红外线反射率 (%)	耐日光坚牢性 (级)	表面温度 (°C)	染斑	红外线反射率 (%)	彩度 C*	还原洗净脱色率 (%)
实施例 1	黄色(偶氮类)	0.2	85	4	75	○	88	2.5	2.0
	红色(DPP类)	0.3							
	蓝色(酞菁类)	0.25							
实施例 2	黄色(偶氮类)	2.3	80	4	80	○	83	1.8	1.6
	红色(DPP类)	1.5							
	蓝色(酞菁类)	1.4							
实施例 3	黄色(偶氮类)	1.9	79	3-4	83	○	82	1.3	2.7
	红色(DPP类)	0.8							
	红色(蒽醌类)	0.9							
	蓝色(酞菁类)	2.1							
实施例 4	黄色(偶氮类)	0.8	81	3-4	86	○	78	2.1	1.3
	黄色(咪唑酮类)	0.7							
	红色(DPP类)	0.7							
	红色(蒽醌类)	0.8							
	蓝色(酞菁类)	2.0							
比较例 1	炭黑	2.0	37	2	115	○	15	0.9	0.3
比较例 2	炭黑	0.06	51	2-3	110	△	32	1.5	0.2
比较例 3	不添加颜料	0.0	88	4	75	×	89	1.6	0.0
比较例 4	黑色颜料 (二萘嵌苯类)	12.6	73	2-3	95	×	75	2.8	63

DPP: 二酮吡咯并吡咯的略称

注: C*: $(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$

产业实用性

通过本发明得到的仿麂皮型人造皮革是, 具有高级的外观、表面手感、良好的显色性和外观品质的麂皮型人造皮革, 同时, 在其显色

性方面，耐日光坚牢性显著优异。利用该特性，可适用于以高级衣料领域为代表的，特别是在汽车座席套等的汽车内装材料、家具用途等的各种领域。

根据本发明，耐光性显著提高的仿麂皮型人造皮革得以实现，特别是在座席套等的汽车内装材料的用途中，以往的深色，中等色的座席套，因有褪色，掉色的问题而不能采用，扩大采用的色调的变化，可实现市场的扩大和新的需求的增加。