

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，主要以至少雙成份複合形成超細纖維作為原料，以針軋或水針方式經進行三次元糾絡針扎三度空間糾絡形成超細纖維非織物當作基布，含浸以水性樹脂組成物溶液後，採用鹽類溶液使基布內已含浸的水性樹脂組成物固化後，再經減量去除經複合形成之超細纖維中之海成份，而後經研磨、修整而得環保人工皮革半成品基材，此環保人工皮革半成品基材可染色或再以水性樹脂組成物加工貼合製得無溶劑、手感類似真皮、柔軟性佳及物理特性佳的環保超纖人工皮革製品。

### 【先前技術】

美國專利第 3531368 號係揭示一種生產微纖維狀之仿鹿皮製造方法，其方法係以耐綸(Nylon)為島成分與磺酸基聚對苯二甲酸乙二酯(CD-PET) 為海成分之雙成分複合纖維(海島型)之非織物，以溶有二甲基甲醯胺(DMF)之聚胺酯(PU)組成物含浸，以 DMF 水溶液進行凝固而後水洗、乾燥，再經減量去除 CD-PET 海成份後經研磨、修整而得一種超纖人工皮革。此習知技術(一)之問題點在於以此種方法雖可得超纖人工皮革，但因其使用大量溶劑(如 DMF)，不但不合環保要求且於生產製程中因須回收該溶劑再利用，常耗費大量人工且提高環保成本，降低產品競爭力。

另外，歐洲專利案號 1041191 係揭示採用水性 PU 乳化液代替溶有二甲基甲醯胺(DMF)或其他有機溶劑之 PU 組成物直接含浸雙成分纖維(海島型)所製得的非織物，再經減量去除海成份後經研磨、修整而得一種完全無溶劑(DMF) 之人工皮革。此習知技術(二)之問題點在於使用水性 PU 乳化液代替溶有二甲基甲醯胺(DMF)或其他有機溶劑之 PU 組成物含浸非織物所製得的人工皮革，因水性乳化液容易有遷移(migration)現象，而導致 PU 組成物往非織物二側移動，造成 PU 組成物在非織物內分佈不均，

致使皮革之手感及物理特性較不佳，尤其耐磨性方面更不佳。

又，日本特公昭 62-4661 號公報係揭示一種藉由加熱處理含有高收縮性聚酯纖維所製得的非織物使其收縮之人工皮革的製造方法。此方法係利用高收縮性纖維所製得的非織物，然後以感熱凝固型之水系高分子彈性體含浸，再經凝固後研磨、修整而得一人工皮革。此習知技術(三)之問題點在於高收縮性纖維因熱處理收縮製成高密度之非織物，接著以感熱凝固型之水系高分子彈性體含浸處理，常會發生水系高分子彈性體之遷移現象，而造成所得的人工皮革內 PU 與纖維分佈不均勻，致使皮革之耐折曲性不佳及皮革皺折大，且纖維之收縮與水性 PU 之感熱凝固須進行二次熱處理，亦會造成能源上的消耗，增加生產成本。

#### 【發明內容】

##### 解決問題所採用之手段

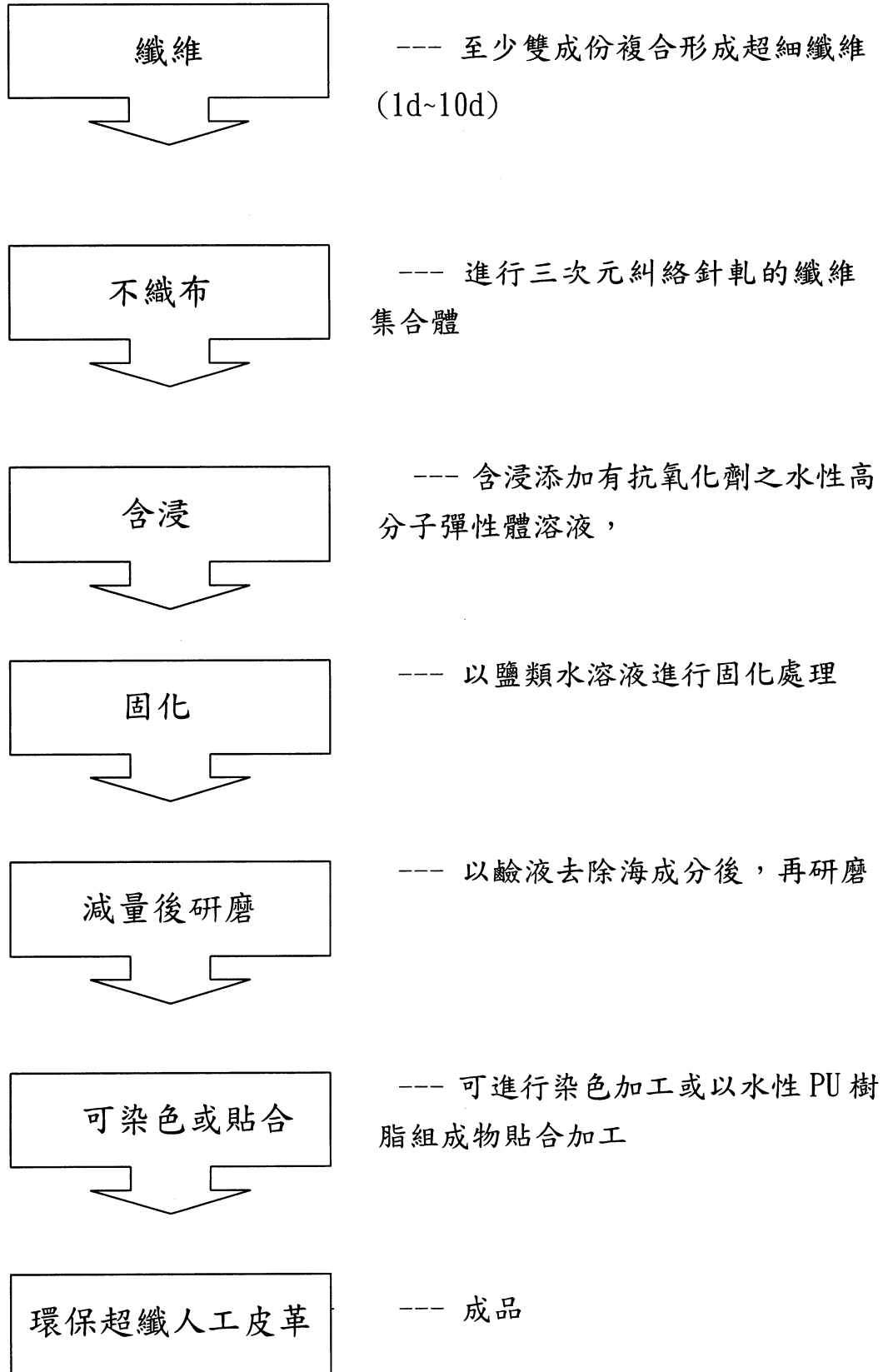
有鑒於上述問題點，本發明人等經精心研究，發現藉由將含浸用之水性樹脂組成物(通常為水性 PU 組成物)內添加抗氧化劑可提高水性 PU 組成物之耐熱溫度，致使製得的皮料在乾燥時因高溫而使水分子迅速被蒸發，使水性 PU 組成物之黏度上升，因而減少遷移現象產生，且因水性 PU 組成物之黏度上升亦可提高 PU 組成物與纖維間之結合力，進而提高製品之物理特性。而皮革之乾燥及減量去除海成份處理程序，亦可經由使用微波處理降低水性 PU 組成物之遷移現象產生。而此製造方法完全未使用 DMF 類之有機溶劑，故無回收溶劑並再利用之人工成本及環保成本的問題。

亦即，與本發明有關的不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，係以添加有抗氧化劑的水性樹脂組成物使含浸於經針軋 (needle) 或水軋 (spunlace) 三度空間糾絡形成超細纖維非織物內，採用鹽類水溶液使水性組成物固化後乾燥，再經鹼液減量後予以水洗、乾燥，再進行研磨加工而得環保人工皮革基材，此人工皮革基材可經染色處理而獲得麂皮狀環保人工皮革，或此人工皮革基材以水性 PU 組成物

加工貼合成超細纖維環保人工皮革製品。

茲以下述製造流程，簡單說明本發明方法之技術特徵所在。

本發明方法之製造流程如下：



與本發明有關的不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，以至少雙成份複合形成超細纖維作為原料，本發明適用的至少雙成份複合纖維可為具有形成纖維能力的任何聚合物，舉例而言可舉出周知的聚醯胺、聚酯、聚丙烯腈、聚胺酯及聚烯烴系聚合物。於本發明，通常可為不同系的聚合物之組合，諸如以聚醯胺與聚酯、聚醯胺與聚烯烴及聚酯與聚烯烴係較宜使用的。又雙成份複合纖維可為相同組成但不同聚合度的聚合物，雙成份聚合物之組合係重要的且需可相輔相成的，此雙成份聚合物經以並列方式複合抽絲 (conjugate spinning) 形成基材。

前述至少雙成份聚合物經並列方式複合抽絲而得的超細纖維(如:海島型或分裂型雙成份複合超細纖維)，對雙成份超細纖維或加有夾網之雙成份超細纖維以針軋或水針方式經進行三次元糾絡針扎形成非織物當作基布，以針軋或水針方式進行三次元糾絡處理係以 200~2500 針次數/cm<sup>2</sup> 為設定範圍，針軋或水針次數若低於 200 針次數/cm<sup>2</sup> 時，並未能充分的進行三次元糾絡針扎形成超細纖維非織物，而針軋或水針次數若高於 2500 針次數/cm<sup>2</sup> 時，則經三次元糾絡針扎形成超細纖維非織物過於緊密，在其後含浸及凝固等處理後所得的人工皮革製品過於堅硬而不具彈性，並不合適。

經針軋或水針進行三次元糾絡針扎形成的超細纖維非織物基布，先以 5%PVA 含浸乾燥之，另以水性 PU 樹脂與水作調配並添加抗氧化劑而得的水性 PU 樹脂組成物溶液，接著含浸以水性樹脂組成物溶液，此水性樹脂組成物溶液係添加有抗氧化劑的水性樹脂組成物溶液，此水性樹脂組成物溶液中之水性樹脂用量宜為 10 重量%~65 重量%(以固形分計)，較宜為 25 重量%~40 重量%。所添加的抗氧化劑之用量宜為 0.5 重量%~5 重量%，較宜為 0.5 重量%~1.5 重量%。所用的抗氧化劑係為提高水性 PU 組成物溶液之耐熱溫度而用，以使製得的皮料在高溫乾燥時使水分子可被迅速蒸

發，造成水性 PU 組成物之黏度上升，而減少遷移現象產生，且因水性 PU 組成物溶液之黏度上升亦可提高 PU 組成物與纖維間之結合力，進而提高製品之物理特性。適用的抗氧化劑可為由聯胺(hydrazine)系(為金屬不活化劑)、苯並三氮唑(benzotriazole)系及甲脒(formamidine)系(為紫外線吸收劑)、酚-丙烯酸酯(phenol-acrylate)系(為耐熱加工安定劑)、受阻酚(hindered phenol)系及胺系(為一次抗氧化劑)、硫系及磷系(為二次抗氧化劑)選出的單獨一種或二種以上的組合，較宜為胺系。適用的抗氧化劑之用量相對於整體水性樹脂組成物之重量，宜為 0.5 重量%~5 重量%，較宜為 0.5 重量%~1.5 重量%。用量較 0.5 重量%少時，水性 PU 組成物溶液中的水分子雖可被迅速蒸發，但卻使水性 PU 組成物產生遷移現象；而用量較 5 重量%多時，有反轉現象產生，並不合適。水性樹脂組成物溶液之含浸量通常為非織物基布重之 0.5~4.5 倍，含浸量較非織物基布重之 0.5 倍少時，所含浸的水性樹脂組成物量過少，並不足以形成有肉感的人工皮革材料。而含浸量較非織物基布重之 4.5 倍多時，所含浸的水性樹脂組成物量過多，會造成其皮料手感變硬、表面 PU 太多，並不適當。

採用鹽類溶液使基布內已含浸的水性樹脂組成物固化後，再經減量去除經複合形成超細纖維中之海成份，而後經研磨、修整而得環保人工皮革半成品，此環保人工皮革半成品基材可染色或再以水性樹脂組成物加工貼合製得無需溶劑、手感類似真皮、柔軟性佳及物理特性佳的環保超纖人工皮革製品。使水性樹脂組成物溶液凝固的方法並未予特別限制，惟通常將水性樹脂組成物溶液浸漬於對水性樹脂組成物溶液呈貧溶劑且與該溶液之溶劑具有親和性的凝固液內而使水性樹脂組成物溶液凝固的方法，利用溶劑溶出至凝固液內之際所生的洞孔之濕式凝固法即被利用著。而此濕式凝固法中的含浸法，如前述將基布含浸於固形分濃度 25 重量%~40 重量%之水性樹脂組成物溶液(本發明方法所採的係水性樹脂組成物溶液，較一般油性樹脂組成物溶液所採的樹脂固形分之 5 重量

%~20 重量%為高) 後，經擠壓輥輪擠壓後，使凝固、水洗、乾燥的方法。凝固液中使含浸於基布內的水性樹脂組成物凝固之鹽類，可為由硝酸鹽或氯化鹽或弱酸類選出的單獨一種或二種以上的組合，較宜為含硝酸鹽之水溶液。此時的乾燥係以熱風式或微波處理方式在 120°C ~160°C 烘乾。

基布內所含浸的水性樹脂組成物經含鹽類之凝固液使凝固後，可用鹼性溶液溶除基布中的海成分並進行減量處理，所用的鹼性溶液為 5 重量%~20 重量%氫氧化鈉溶液。前述基布中的超細纖維經減量去除海成份後之纖維束係開纖成 0.3 至 0.0001 丹尼之超極細纖維。經鹼性水溶液減量後再予水洗、乾燥，此時的乾燥係以熱風式或微波處理方式在 120°C ~160°C 烘乾。

基布經以鹼性溶液溶除其中的海成分並進行減量處理後，經熱水(80°C~100°C)清洗殘留於基布內的鹼性溶液等雜質。

上述經水洗、減量去除經複合形成超細纖維中之海成份，而後經研磨、修整可得環保人工皮革半成品基材，於此環保人工皮革半成品基材上予以塗布水性聚胺酯 (PU) 作為面層塗料於離型紙上，再塗布一層水性接著塗料，於該人工皮革半成品上施以貼合加工，而得一種環保合成皮革製品。

於前述環保人工皮革半成品基材上可予染色、懸磨出絲光毛羽，而得無需溶劑、手感類似真皮、柔軟性佳及物理特性佳的仿麂皮之環保合成皮革製品。

#### 【實施方式】

以下舉例詳細說明本發明之實施形態，惟本發明並非受此等實施例所限定者。

實施例 1: 使用不含 DMF 之聚胺酯 (PU) 組成物溶液進行含浸處理的夾網超細纖維人工皮革製品

將長度 51mm 且纖度 3d 之雙成份複合超細纖維棉經梳棉機梳理成均勻棉網，並以疊棉成形機交錯重疊形成棉網疊層物，放入網布(基重 45g/m<sup>2</sup>

、篩目：10~150，夾網結構如第 3 圖)再經軋針形成具有重量  $400 \text{ g/m}^2$  且有網布補強之超細纖維非織物基布。

此雙成份超細纖維之夾網非織物基布先以 5%PVA 含浸乾燥之，以固形份 45%之水性 PU 樹脂與水調配(比例為 35/65)，並添加 1%之抗氧化劑而得的水性 PU 樹脂組成物溶液含浸，水性 PU 樹脂組成物溶液之含浸量為基布重之 3.0 倍，再以 15%之硝酸鈣水溶液進行固化後，再經 5%氫氧化鈉水溶液減量去除海成份後，經水洗( $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ )並予乾燥(其 SEM 如第 2 圖所示)，再經研磨機研磨、柔軟及揉紋加工後而形成厚度  $1.25\text{mm}\sim 1.30\text{mm}$  之一種手感、柔軟性佳及物理特性佳之超細纖維人工皮革半成品基材，此人工皮革半成品基材可施以染色之工程而獲得仿鹿皮環保人工皮革基材，或半成品基材以水性 PU 加工貼合成超細纖維人工皮革製品。製得的超細纖維人工皮革製品之物性請參閱表 1。

實施例 2: 使用不含 DMF 之聚胺酯(PU)組成物溶液進行含浸處理的超細纖維人工皮革製品

將長度 51mm 且纖度 3d 之雙成份複合超細纖維棉經梳棉機梳理成均勻棉網，並以疊棉成形機交錯重疊形成棉網疊層物，再經軋針形成具有重量  $400 \text{ g/m}^2$  之超細纖維非織物基布。

此雙成份超細纖維之非織物基布先以 5%PVA 含浸乾燥之，以固形份 45%之水性 PU 樹脂與水調配(比例為 35/65)，並添加 1%之抗氧化劑而得的水性 PU 樹脂組成物溶液含浸，水性 PU 樹脂組成物溶液之含浸量為基布重之 3.0 倍，再以 15%之硝酸鈣水溶液進行固化後，再經 5%氫氧化鈉水溶液減量去除海成份後，經水洗( $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ )並予乾燥(其 SEM 如第 1 圖所示)，再經研磨機研磨、柔軟及揉紋加工後而形成厚度  $1.25\text{mm}\sim 1.30\text{mm}$  之一種手感、柔軟性佳及物理特性佳之超細纖維人工皮革半成品基材，此人工皮革半成品基材可施以染色之工程而獲得仿鹿皮環保人工皮革基材，或半成品基材以水性 PU 加工貼合成超細纖維人工皮革製品。製得的超細纖維人工皮革製品之物性請參閱表 1。



比較例：使用含有 DMF 之聚胺酯(PU)組成物溶液進行含浸處理的超細纖維人工皮革製品

將長度 51mm 且纖度 3d 之雙成份複合超細纖維棉經梳棉機梳理成均勻棉網，並以疊棉成形機交錯重疊形成棉網疊層物，再經軋針形成具有重量  $400 \text{ g/m}^2$  之超細纖維非織物。

此雙成份超細纖維之非織物以含有 DMF 之聚胺酯(PU)組成物溶液含浸，PU 之含浸量為基布重之 3.8 倍，再以 12 重量%~14 重量%之 DMF 水溶液進行凝固後水洗、乾燥(溫度  $120^\circ\text{C}$ ~ $140^\circ\text{C}$ )，再經 5% 氫氧化鈉水溶液減量去除海成份後經水洗( $80^\circ\text{C}$ ~ $100^\circ\text{C}$ ) 畢後乾燥，再經研磨機研磨、柔軟及揉紋加工後而形成厚度 1.25mm~1.30mm 之超細纖維人工皮革基材，此人工皮革基材可再以聚胺酯(PU)加工貼合成超細纖維人工皮革製品。製得的超細纖維人工皮革製品之物性請參閱表 1。

另超細纖維人工皮革半成品基材之截面經以電子掃描顯微鏡 (SEM, x500、50、150 倍) 拍攝的照相圖，其中第 1 圖為無夾網的半成品基材之結構圖；第 2 圖為有夾網的半成品基材之結構圖；第 3 圖為有夾網的半成品基材中之夾網結構圖。上述三圖均為截面之側視圖。其中圖號 1 代表複合纖維經氫氧化鈉水溶液減量後之開纖狀況；2 代表溶除複合纖維中海成分後所形成的空隙；3 代表含浸之水性樹脂組成物 (水性 PU)；4 代表經氫氧化鈉水溶液減量後水性 PU 與複合纖維之分布狀況；5 代表夾網層之分布狀況。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖為與本發明方法有關的實施例 2 所得之無夾網的半成品基材之結構圖。

第 2 圖為與本發明方法有關的實施例 1 所得之有夾網的半成品基材之結構圖。

第 3 圖為與本發明方法有關的實施例 1 所得之有夾網的半成品基材中之夾網結構圖。

#### 【主要元件符號說明】

- 1 複合纖維經氫氧化鈉水溶液減量後之開纖狀況
- 2 溶除複合纖維中海成分後所形成的空隙
- 3 含浸之水性樹脂組成物（水性 PU）
- 4 經氫氧化鈉水溶液減量後水性 PU 與複合纖維之分布狀況 5
- 5 夾網層之分布狀況

## 五、中文發明摘要：

一種不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，主要以至少雙成份複合形成超細纖維作為原料，以針軋或水針方式進行三度空間糾絡形成超細纖維非織物當作基布，含浸以水性樹脂組成物溶液後，採用鹽類溶液使基布內已含浸的水性樹脂組成物固化後，再經減量去除經複合形成之超細纖維中之海成份，而後經研磨、修整而得環保人工皮革半成品基材，此環保人工皮革半成品基材可染色或再以水性樹脂組成物加工貼合製得無溶劑、手感類似真皮、柔軟性佳及物理特性佳的環保超纖人工皮革製品。

## 六、英文發明摘要：

A manufacturing method for environment friendly artificial leather made from ultramicro fiber without solvent treatment, which is comprised of using mainly at least two components raw materials for conjugate spinning into ultramicro fiber, forming into substrate by spun lacing or water lacing the ultramicro fiber with three dimension interlacing to get nonwoven fabric, then impregnating into water-borne<sup>PV</sup> resin composition solution, using salt solution to solidify the impregnated water-borne resin composition solution within the substrate, then removing the sea component of the ultramicro fiber obtained by conjugate spinning by alkali reduction, abrading, and finishing to obtain the semi-product substrate of environment friendly artificial leather, dyeing the semi-product substrate or adhering with water-borne resin composition to get environment friendly artificial leather made from ultramicro fiber without solvent treatment having genuine leather like hand feeling and excellent softness and physical properties.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1. 複合纖維經氫氧化鈉水溶液減量後之開纖狀況
3. 含浸之水性樹脂組成物(水性PU)
- 5 夾網層之分布狀況

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94110148

※申請日期：94.3.30

※IPC 分類：D06N 3/14

## 一、發明名稱：(中文/英文)

不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製法/

MANUFACTURING METHOD FOR ENVIRONMENT FRIENDLY ARTIFICIAL

LEATHER MADE FROM ULTRAMICRO FIBER WITHOUT SOLVENT TREATMENT

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三芳化學工業股份有限公司/San Fang Chemical Industry Co., LTD

代表人：(中文/英文) 王敬堂/Wang, Ching-Tang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄縣仁武鄉鳳仁路 402 號/402, Feng-Jen Road, Jen-Wu Shiang,

Kaohsiung Hsien, TAIWAN

國籍：(中文/英文) 中華民國 / TW

## 三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

(1) 馮崇智/Feng, Chung-Ching

ID : R120076130

(2) 鄭國光/Cheng, Kuo-Kuang

ID : S120526538

(3) 林忠賢/Lin, Jong-Shy

ID : E120673371

(4) 李俊賢/Lee, Chun-Hsien

ID : E121595009

國籍：(中文/英文)

中華民國 / TW

表 1: 實施例所得的超極細纖維環保人工皮革基材(水性PU)與一般超極細纖維人工皮革(油性PU)物性比較如下:

項目 (單位)	厚度 mm	DMF ppm	伸長率 T %	伸長率 Y %	撕裂強度 T kg	撕裂強度 Y kg	剝離強度 T kg/3cm	剝離強度 Y kg/3cm	軟硬度
實施例 1	1.26	0	40	98	10.5	11.8	13.5	12.5	4.3
實施例 2	1.25	0	54	105	9.2	8.7	15.6	13.2	4.0
比較例	1.28	1000 ↑	86	132	9.5	8.4	14.4	11.5	4.2
測試 方法	ASTM D1777	USEPA 5021 5035A	ASTM D1117 D1682		ASTM D1117 D2262		ASTM D2724		IUP 36

## 十、申請專利範圍：

1. 一種不需溶劑處理的超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，係由下述步驟：

以由聚醯胺、聚酯、聚丙烯腈、聚胺酯及聚烯烴系聚合物之至少一種作為原料之雙成分聚合物經以並列方式複合抽絲形成基材；

將此雙成分複合超細纖維以針軋或水針方式係以 200~2500 針次數/cm<sup>2</sup> 形成重量 300~1000g/m<sup>2</sup> 之超細纖維集合體當作基布，以水性 PU 樹脂與水調配(比例為 15/85~40/60)，並添加 0.5~5 重量%之由聯胺系金屬不活化劑、苯並三氮唑系及甲脒系紫外線吸收劑、酚-丙烯酸酯系耐熱加工安定劑、受阻酚系及胺系一次抗氧化劑、硫系及磷系二次抗氧化劑選出的單獨一種或二種以上的抗氧化劑而得的水性 PU 樹脂組成物溶液含浸，水性 PU 樹脂組成物溶液之含浸量為基布重之 0.5~4.5 倍；

再以 5~30%之硝酸鈣水溶液進行固化後，再經 5~20%氫氧化鈉水溶液減量去除海成分後，經研磨、修整可得環保人工皮革半成品基材；

此環保人工皮革半成品基材可染色或再以水性樹脂組成物加工貼合製得無需溶劑、手感類似真皮、柔軟性佳及物理特性佳的環保超細纖維人工皮革材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述不需溶劑之超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，其中前述含浸的水性樹脂組成物溶液係指水性聚胺酯 (PU) 樹脂組成物溶液，且於其中前述水性聚胺酯 (PU) 樹脂組成物溶液中的聚胺酯 (PU) 之含量為 15 重量%~40 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述不需溶劑之超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，其中該超細纖維經減量去除海成份後之纖維束係分散成 0.1 至 0.001 丹尼之超極細纖維。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述不需溶劑之超細纖維環保人工皮革材

料之製造方法，其中前述環保人工皮革半成品基材上係予塗布水性聚胺酯(PU)作為面層塗料於離型紙上，再塗布一層水性接著塗料，於該人工皮革半成品上施以貼合加工，而得到一種環保人工皮革材料。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具有無溶劑之超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，其中前述環保人工皮革半成品基材上係予染色、懸磨出絲光毛羽，而得仿鹿皮之環保人工皮革材料。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具有無溶劑之超細纖維環保人工皮革材料之製造方法，其中前述環保人工皮革半成品基材之結構為不織布內含有 20%~60%之水性樹脂組成物和纖維細度 0.1~0.001 丹尼之纖維 80~40%所組成。