

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4216111号
(P4216111)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int.Cl.		F I		
DO6N	3/14	(2006.01)	DO6N	3/14 D A A
DO4H	1/42	(2006.01)	DO4H	1/42 X
DO4H	1/64	(2006.01)	DO4H	1/64 A
DO6M	11/00	(2006.01)	DO6M	11/00 I I O
DO6M	11/38	(2006.01)	DO6M	11/38

請求項の数 17 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-106771 (P2003-106771)	(73) 特許権者	503134594
(22) 出願日	平成15年4月10日(2003.4.10)		アルカンタラ、ソシエタ、ベル、アチオニ
(65) 公開番号	特開2003-306878 (P2003-306878A)		A L C A N T A R A S. P. A.
(43) 公開日	平成15年10月31日(2003.10.31)		イタリア国ミラノ、ピア、メチェナーテ、
審査請求日	平成18年2月10日(2006.2.10)		8 6
(31) 優先権主張番号	M12002A000769	(74) 代理人	100075812
(32) 優先日	平成14年4月10日(2002.4.10)		弁理士 吉武 賢次
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	M12002A002686		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成14年12月19日(2002.12.19)	(74) 代理人	100094640
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極細繊維状スエード不織布の製造方法およびそれに関連した方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スエードレザー型の極細繊維状不織布の製造方法であって、

- a) 海島型の二成分繊維を紡糸する工程、
- b) 前記二成分繊維によりフェルトを作製する工程、
- c) 前記フェルトを熱安定化処理する工程、
- d) 前記熱安定化されたフェルトに水性エマルジョンのポリウレタンを含浸させる工程、
- e) 前記ポリウレタンを前記フェルトに固着させる工程、
- f) 前記「海」成分を除去する工程、
- g) 水性エマルジョンとして、または有機溶媒に溶解させた高耐久性ポリウレタンの形態で、再度ポリウレタンを前記フェルトに含浸させる工程、
- h) 前記ポリウレタンを前記フェルトに固着させる工程、および、
- i) 得られた前記不織布に仕上げ処理を行う工程、

を含んでなり、

前記工程 f) における「海」成分の抽出を、水または酸性もしくはアルカリ性水溶液によって行い、

前記高耐久性ポリウレタンが、ジイソシアネートとポリオールとの反応により得られるウレタン基および遊離イソシアネート基と水との反応により得られるウレア基から構成されるハードセグメント、ならびに、混合比 80 / 20 ~ 20 / 80 の範囲のポリオール - ポリカーボネート / ポリオール - ポリエステル混合物から構成されるソフトセグメントを

10

20

含んでなる、ことを特徴とする、スエードレザー型極細繊維状不織布の製造方法。

【請求項 2】

前記「島」成分が、ポリエステル、ポリアミド、およびポリオレフィンから選択されるポリマーにより構成される、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記「島」成分が、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、およびポリプロピレンから選択されるポリマーにより構成される、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記「海」成分が、前記「島」成分と共に紡糸できるポリマーであり、かつ、水による処理、もしくはアルカリ性または酸性水溶液による処理によって除去できるものである、請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 5】

前記「海」成分が、好ましくは、変性ポリエステル、変性ポリアミド、および変性ポリヒドロキシアルカノエートから選択される、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記「島」線分と前記「海」成分との比率が、20/80 ~ 80/20 の範囲において紡糸を行う、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記フェルトの熱安定化処理を、温水または温風を用いて行う、請求項 1 に記載の製造方法。

20

【請求項 8】

前記工程 d) および前記工程 g) における含浸工程を、濃度 1 ~ 30 重量 % のポリウレタンを用いて実施する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 d) と前記工程 g) とにおける含浸工程を、異なるポリウレタンの水性エマルジョンを用いて実施する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 d) と前記工程 g) とにおける含浸工程を、異なるポリウレタンを用いて実施し、第一の工程において水性エマルジョンのポリウレタンを含む第一のポリウレタンを用い、第二の工程において有機溶媒に溶解させた高耐久性のポリウレタンを含む第二のポリウレタンを用いる、請求項 1 に記載の製造方法。

30

【請求項 11】

前記工程 d) および前記工程 g) における含浸工程を、同じポリウレタンの水性エマルジョンを用いて実施する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記工程 e) におけるポリウレタン水性エマルジョンの固着を、

1) 酸または塩溶液中での凝固、

2) マイクロ波または高周波による乾燥、または、

3) 増粘剤を前記ポリウレタンの水性エマルジョンへ添加することによる飽和蒸気による処理、

40

により行う、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記工程 h) における前記の有機溶媒に溶解させた高耐久性ポリウレタンの固着を、20 ~ 50 において、混合比 0/100 ~ 40/60 の溶媒/非溶媒混合物中の凝固により実施する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 14】

0.5 ~ 10 重量 % の架橋剤を、前記ポリウレタン水性エマルジョンに添加する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 15】

50

前記架橋剤が、メラミン、アジリジン、カルボジイミド、エポキシド、ジルコニウム化合物、イソシアネート塩基、およびブロックイソシアネートからなる群から選択される、請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

前記工程 g) による前記第二工程の含浸の後に、シリコン水溶液を前記フェルトに含浸させる工程を含んでなる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記シリコン水溶液の濃度が、0.1～1.1重量%である、請求項 16 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機溶媒の使用を不要とする、または有機溶媒の必要使用量を大幅に減らすことにより、最適な物理機械的特性と最適な「風合い」特性とを有する製品を得ることができる、スエード型合成極細繊維不織布の製造方法に関する。また、本発明は、得られた製品のいくつかの処理方法および/または前記製造方法の過程で使用されるいくつかの方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

イタリア国特許第 823055 号、第 839921 号、第 858373 号、第 873699 号、第 905222 号、第 921871 号、および米国特許第 3531368 号の記載に基づく極細繊維スエード不織布の製造方法は公知であり、現在市販されている。

20

【0003】

これらの特許によれば、「海」成分が、種々の「島」を形成する数本のフィラメントにより構成される他の成分を完全に取り囲むように、二種類のポリマーを紡糸口金に供給することにより、海島型の二成分繊維が作製される。当該二成分繊維において、「海」成分は、上記「島」成分の極細繊維を包囲するような紡糸特性を有し、かつ、さらに標準的な有機溶媒に容易に溶解するポリスチレン (PST) または別のポリマーにより一般的に構成される。好ましくは、「島」成分は、ポリエチレンテレフタレート (PET) またはナイロンにより構成される。ニードルパンチにより得られる繊維からフェルトを作製し、得られたフェルトにポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を含浸させ、「海」成分をトリクロロエチレン (「トリエレン」) に溶解させ、ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させたポリウレタン (PU) を、上記フェルトに含浸させ、最後に PVA を除去する。

30

【0004】

このようにして得られた製品を、断面に沿って 2 つに切断し、緩衝処理を行い、適当な染料噴流により染色し、そして仕上げ処理を行う。

【0005】

この方法では 2 種の有機溶媒 (トリエレンとジメチルホルムアミド) を使用する必要があり、これらの溶媒を回収して製造工程中で再使用および/または処分しなければならず、かなりの労働と、環境保護を含む工業コストが必要となることが明白である。

40

【0006】

上記溶媒を使用しないか、またはその使用量を減少させるために、極細繊維状スエード不織布についての他の製造方法が提案されている。これらの製造方法では、「海」成分を、他のポリマー、例えば、ポリエチレン (トルエンで抽出可能。)、ナイロン 6 (ギ酸または硫酸に可溶) またはある種の変性ポリエステル (アルカリ溶液または酸溶液に可溶) 等によって構成している。

【0007】

ジメチルホルムアミドないし他の有機溶媒にポリウレタンを溶解させたポリウレタン溶液に代替可能な、水性エマルジョンにポリウレタンを分散したものも開示されている (例えば、ヨーロッパ特許出願第 1041191 号: 特許文献 1)。しかしながら、これらの方

50

法が有機溶媒の使用に伴う問題を解決できるような場合であっても、製品の化学的特性および物理的機械的特性の面で問題がある。

【 0 0 0 8 】

二成分繊維製のフェルトに、PUの水性エマルジョンを直接含浸させた後、「海」成分を、「クリーンアップ」溶媒（ジメチルホルムアミドや、「海」成分を溶解するための有機溶媒、およびPVAの含浸工程や除去工程を不要とできる）によって溶解させる方法では、「海」成分を抽出することによりPU/極細繊維結合が弱くなるので、最適な「風合い」や最適な物理的機械的特性、とりわけ耐摩耗性の面でほど遠い完成製品となる。このような方法は、文献では「後海溶解（After-Sea Dissolving）」法と呼ばれている。

10

【 0 0 0 9 】

フェルトに最初にPVA溶液を含浸させた後、「海」成分を有機溶媒で溶解し、続いてPUを有機溶媒（一般的にDMFまたはジメチルアセトアミド；DMAc）に溶解させた溶液を含浸させる方法では、PUと極細繊維との間の結合が向上し、その結果、全ての物理的機械的特性およびとりわけ耐摩耗性が向上する。

【 0 0 1 0 】

【特許文献1】

欧州特許出願第1041191号明細書

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

20

本発明の目的は、上記した従来技術の全ての欠点を克服することにある。より詳細には、本発明は、有機溶媒の使用を最小限またはゼロに抑え、高コストとなる有機溶媒の処理および回収を必要とせず、従来技術の製品と比較して化学的特性および物理的機械的特性が勝るとも劣らない、スエードレザー型の極細繊維状不織布の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

イタリア国特許出願第MI2001A000516号（本願出願人と同じ）では、スエードレザー型不織布の製造において最適化された方法が開示されている。この方法は、フェルトを使用し、それに高ケン価ポリビニルアルコール（H.S.PVA）（好適には架橋剤との混合物）を含浸させ、熱固着させた後、「海」成分を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、続いてポリウレタンの水性エマルジョン分散液を含浸させる工程からなるものであり、有機溶媒を必要としない方法である。本願出願人による当該特許出願による方法は、「後海溶解」型の方法において生じる極細繊維とポリウレタンとの間の不十分な接着性が克服され、最適な物理的機械的特性および「風合い」特性並びに最適な耐摩耗性を有する製品が得られる。

30

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本願発明によれば、物理的機械的特性、耐摩耗性および外観が最適であるスエード革型極細繊維状不織布が製造でき、製造方法をかなり簡略化でき、とりわけ上記目的を達成するのに使用される原料の数や種類を減少でき、工程の経済面から明らかに有利である。

40

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明によれば、スエードレザー型の極細繊維状不織布の製造方法であって、
a) 海島型の二成分繊維を紡糸する工程、
b) 前記二成分繊維によりフェルトを作製する工程、
c) 前記フェルトを熱安定化処理する工程、
d) 前記熱安定化されたフェルトに水性エマルジョンのポリウレタンを含浸させる工程、
e) 前記ポリウレタンを前記フェルトに固着させる工程、
f) 前記「海」成分を除去する工程、
g) 水性エマルジョンとして、または有機溶媒に溶解させた高耐久性溶液の形態で、再度ポリウレタンを前記フェルトに含浸させる工程、

50

h) 前記ポリウレタンを前記フェルトに固着させる工程、および、
i) 得られた前記不織布を仕上げ処理する工程、
を含んでなる製造方法、が提供される。

【0015】

本発明によれば、「島」成分は、織物用途に通常用いられるポリマーから選択される。好ましくは、「島」成分は、ポリエチレンテレフタレートもしくは変性ポリエステル（例えば、ポリトリメチレンテレフタレート等）により構成されるか、カチオン性ポリエステル、ナイロンもしくは他の種類のポリアミドから構成されるか、またはポリエチレン、ポリプロピレンもしくは他の種類のポリオレフィンから構成される。

【0016】

上記「海」成分は、水、アルカリ水溶液、または酸水溶液による処理により溶解除去できるポリマーから選択される。好ましくは、ナイロンまたは他のポリアミド、変性ポリエステル、および一般化された方法では、他の紡糸可能なポリマーである。この場合、使用ポリマーに必須の特性は、水または酸水溶液もしくはアルカリ水溶液に可溶なことである。このようなポリマーとしては、例えば、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）が挙げられる。

【0017】

二成分繊維の紡糸に使用される「島」成分と「海」成分との比は、20/80～80/20の範囲でなければならない。

【0018】

上記工程c)の熱安定化処理は、温水または温風を用いて行うことができる。

【0019】

上記工程d)および工程g)における水性ポリウレタンの含浸は、工程d)ではポリウレタンの水性エマルジョンを用いて実施し、工程g)ではポリウレタンの水性エマルジョンを用いるか、有機溶媒に溶解させた高耐久性ポリウレタン溶液を用いて実施する。このようなポリウレタンの含浸においては、第一含浸におけるポリマーの量および第二含浸におけるポリマーの量を変更することができる。PUの水性エマルジョンによる含浸は、ポリマー量やポリマー特性の異なるエマルジョンを使用して実施するか、もしくは別の顕著な手順上の利点がある同様のPUエマルジョンを用いて実施する。

【0020】

2回の固着操作は、順番に、別の方法により実施することができる。水性エマルジョンを用いる場合には、飽和蒸気処理によるか、マイクロ波/高周波乾燥によるか、酸水溶液もしくは食塩水凝固により固着させる必要がある。ポリウレタンを有機溶媒に添加したものの場合には、固着は、非溶媒（一般的に水）により行う。いずれにしても、ポリウレタンの種類にかかわらず、全ての固着方法は、当業者が可能な最良の手法を選択できる周知の方法により行われる。

【0021】

上記工程f)における「海」成分の除去は、同じ成分を溶解するのに使用するものとして上記で示したものから選択される溶媒により行われる。一例として、水酸化ナトリウム水溶液、もしくはアルカリ水溶液、酸水溶液、または熱水を使用することができる。

【0022】

本発明の方法によれば、最初に適用されるフェルトとポリウレタンの水性エマルジョンとの間の接着性が、二成分繊維の「海」成分の抽出処理に耐えることができる必要がある。このため、このような処理に耐えることができるようにポリウレタンを固着する必要がある。ポリウレタンの固着は、種類によっては室温または比較的高温（110、200）で活性である当該技術分野において公知の架橋剤を添加することにより行うことができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の方法を実施するのに必要とする操作を、より詳細に説明するが、実施態様

10

20

30

40

50

に記載の例は、製造方法の利点の理解のために記載するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0024】

二成分繊維を、当業者に周知の紡糸口金を用いることにより紡糸する。これにより、一方のポリマーが「島」成分である他方のポリマーの周囲に配置された複合繊維を得る。このようにして得られた繊維を、紡糸技術において公知の仕上げ法により処理する。特に、延伸前の二成分繊維は、重量が5～15デニールの範囲でなければならず、8～14デニールの範囲が好ましい。

【0025】

一般的に2～8の範囲、好ましくは3～5の範囲の延伸比により延伸を行う。二成分繊維の最終デニールは2～8デニールであり、「島」成分は0.001～0.5デニールである。一旦延伸した二成分繊維について、適切な装置で、カール数が1cm当たり4～15となるまでクリンプ処理を行い、その後切断して、長さ40～60mm、好ましくは45～55mmのステープルとする。

【0026】

本発明においては、「島」成分が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、もしくはポリブチレンテレフタレート(PBT)、またはカチオン性ポリエステルで構成される二成分繊維を使用することが好ましい。アルカリ水溶液に可溶なPET-5-ナトリウムスルホ-イソフタル酸エチレングリコールエステル(以下「TLAS」と称する)等の変性ポリエステルの「海」成分として使用できる。しかしながら、本発明は、中性水溶液、酸水溶液またはアルカリ水溶液に容易に抽出できる他の変性ポリエステルを除くものではない。さらに、ヒドロキシアルカン酸ポリマー(PHA)を、「海」成分として使用できる。「海」成分として容易に使用できる別のポリマー材料としては、ポリ乳酸(以下、PLAという。)が挙げられる。このポリマーは、天然植物源から得られ、アルカリ溶液中での穏和条件下で容易に加水分解できる。

【0027】

フェルトは、このような二成分繊維からニードルパンチングにより作製される。熱処理(温水または温風)によって一旦「寸法安定化」したときの見かけ密度は、良好な柔軟度を有する最終繊維を得る場合には、厚さ1.5～4mmにおいて、0.1～0.5g/cm³の範囲でなければならず、好ましくは0.15～0.4g/cm³の範囲である。

【0028】

このようにして得られたフェルトに、濃度1～30重量%のポリウレタンの水性エマルジョン(PUD)を室温で含浸させて、PUD濃度を5～30%とする。一実施態様においては、フェルトにポリウレタンを、「海」成分の溶解前と、「海」成分の溶解後と合計二回含浸させる。かかる場合、ポリウレタンの必要総量の1/8～7/8に等しい量を最初(一回目)の含浸時に含浸させ、残りを二回目の含浸時に含浸させる。

【0029】

最初の含浸時にポリウレタンの8/8を添加すること、すなわち、「海」成分の溶解前に全量のPUDを添加してはならない。全量添加すると、「後海溶解」法となってしまう、PU/極細繊維の不十分な接着に伴う種々の問題が生じることになる。

【0030】

しかしながら、最初の含浸時のPUDの含浸量が1/8未満であってはならない。1/8未満であると、得られる中間体の堅さが、「海」成分の溶解処理時の機械的応力に耐えるようなものとはならないからである。

【0031】

この段階でフェルトに適用されるPUDは、仕上げ染色製品が得られるまで、全ての他の製造工程に耐えることができないからではない。(「海」成分の溶解条件に対する耐性、第二含浸工程中の耐性、染色工程における高温での酸処理および塩基処理中の耐性)。「固着処理」工程はこれらの目的を達成できるように行われなければならない。さらに、一旦固着させたPUDは、加水分解条件下での耐性およびUV劣化耐性に関する良好な耐久

10

20

30

40

50

特性を有していなければならない。

【0032】

二成分繊維における「海」成分の抽出処理は、濃度1～15重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて40～90の温度において行うことができる。「海」成分を溶解する時間は、条件に応じて異なり4～40分の範囲である。一般的に、「海」成分の溶解は、使用する「海」成分およびその溶解性に応じて、中性水溶液、酸性水溶液または塩基性水溶液中で行うことができる。

【0033】

一般化された方法では、溶解条件を最適化して、「海」成分をできる限り短い時間で選択的に溶解し、かつこのように海成分を短時間で溶解することにより、適用されたPU Dや「島」成分の溶解量を最小限にしてシートの劣化が抑えられるようにする。次に、このフェルトピースを、室温で多量の水で洗浄することにより強酸水溶液または強塩基水溶液を使用した場合に「島」成分の一部が溶解することを回避する。

10

【0034】

「海」成分を抽出した不織布に、ポリウレタンの水性エマルジョン（最初の含浸に使用したものと必ずしも同じでなくてもよい）を室温において含浸する（二回目の含浸）。この際のPU D濃度は、3～20重量%である。含浸は、適当なニップロールにより、このフェルト不織布ピースについて測定したときのPU Dが、所望総濃度（PU D / 極細繊維比で25～70重量%、好ましくは40～60重量%）となるまで行う。

【0035】

別の方法においては、「海」成分を抽出した不織布に、有機溶媒に溶解させた高耐久性ポリウレタン（PU）溶液を、室温において含浸する（二回目の含浸）。この際の濃度は、2～20重量%である。含浸は、適当なニップロールにより、このフェルト不織布ピースについて測定したときのポリウレタンが、所望総濃度（ポリウレタン / 極細繊維比で25～70重量%、好ましくは40～60重量%）となるまで行う。

20

【0036】

有機溶媒を用いた伝統的な方法で得られる製品と同様の柔軟度や外観特性を有する最終製品を得るために、不織布断面におけるポリウレタンは、最終的には中央領域に主に存在し、外縁の方向には存在してはならない。このようなポリウレタンの最適分布は、本発明の目的であるポリウレタンの二重含浸（「海」成分を溶解する前後）を用いて初めて達成できるものである。一方、純粋な「後海溶解」法では、断面でのポリウレタンの分布は、むしろ均一であり、フェルトピースの縁でわずかに濃度が他の部分より高くなっている。

30

【0037】

ポリウレタンの水性エマルジョン（PU D）を構成するポリオールは、ポリエーテル型ポリマー、ポリエステル型ポリマーおよびポリカーボネート型ポリマー、並びにポリエステル-ポリカーボネート型共重合体、ポリエステル-ポリエーテル型共重合体およびポリカーボネート-ポリエーテル型共重合体で挙げることができる。ポリウレタンは、1種以上の上記ポリオールを用いて調製できる。このようなポリオールは、中間分子量500～5,000、好ましくは600～2,000を有する必要がある。

【0038】

PU Dの合成に使用されるジイソシアネートは、脂肪族ないし芳香族であってよい。一方、用いる鎖延長剤は、一般的にイソシアネート基と反応する2個以上の活性水素を有する低分子量分子である。

40

【0039】

PU Dの合成は、一般に、予め末端イソシアネート酸基を有するプレポリマーを調製し、激しく攪拌することによりこのプレポリマーを水性エマルジョンに組み込み、所望の分子量が得られるまで好適な鎖延長剤を用いて鎖を延長することにより行われる。

【0040】

上記プレポリマーをエマルジョンとするには、外添乳化剤を使用してもよいし、あるいはポリウレタンプレポリマー自己乳化剤となるような親水性基および/または電荷を有する

50

部分を有するプレポリマーを調製してもよい。ジメチロールプロピオン酸（DMPA）や官能化スルホン酸等の負電荷となる基により得られる。すなわち、水溶液中で負に帯電したポリウレタンエマルジョンを形成しうるPU自己乳化剤が好ましい。このような基は、ポリオール濃度に対して0.5～10%の濃度で添加し、プレポリマーの合成が完了したら、一般に水分散液の形成が進行する直前にトリエチルアミンで中和する。

【0041】

擬革および合成スエードの場合、以下のエージング試験をおこなって「耐久性」を測定する。

1. 紫外線照射下エージング（以下「Xenotest 1200」と略称する）：Xenotest 1200 CPS装置を用いて以下の条件で実施する：相対湿度 $20 \pm 10\%$ 、ブラックパネル温度 100 ± 3 、放射強度 60 W/m^2 、暴露時間138時間。

10

2. 加水分解抵抗（以下「ジャングル試験」と略称する）：以下の条件下で気候ルーム中で実施する：温度 75 ± 1 、相対湿度 $90 \pm 3\%$ 、暴露時間5 - 7 - 10週間。

【0042】

エージング試験後の耐久性を、以下の方法で示す：

・外観および損失重量の測定：

材料を、圧力12KPaでマーチンデール磨耗測定装置を用いて磨耗試験に付した後、前者は5つの標準試料と目視比較する。

・物理的機械的特性の変動および特に破壊歪の変動

第二の含浸工程において適用したPU溶液は、高耐久性ポリウレタンに特有の性質を有する。すなわち、全てのエージング試験に対して高耐性を示し、また同様の目的で用いた通常のポリウレタン溶液を用いた場合に許容されるよりも高い温度で処理できる。

20

【0043】

本発明の第二含浸工程において、フェルトピースに含浸させた溶媒に溶解させた当該ポリウレタンは、ウレタン基（ジイソシアネートとポリオールとの間の反応）とウレア基（遊離イソシアネート基と水との間の反応）により構成されている「ハード」セグメントと、ポリオール-ポリカーボネート/ポリオール-ポリエステル混合物（混合比＝80/20～20/80）により構成されている「ソフト」セグメントを有することを特徴としている。

【0044】

30

特に、当該ポリウレタンの「ソフト」セグメントは、ポリオール/ポリカーボネート/ポリエステル混合物により構成され、一方、「ハード」セグメントは、芳香族ジイソシアネート由来のウレア基、好ましくは4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネートと水との間の反応により得られるウレア基により構成され、それにより直接反応器中で鎖延長剤を生成する。

【0045】

本発明を実際に実施するために、ポリカーボネートジオールを、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール（好ましい態様）、ポリペンタメチレンカーボネートグリコールおよびポリヘプタメチレンカーボネートグリコールから選択でき、ポリオールポリエステルは、ポリネオペンチルアジベイトグリコール（好ましい態様）、ポリヘキサメチレンアジベイトグリコールおよびポリカプロラクトンジオールから選択できる。

40

【0046】

使用される有機ジイソシアネートは、芳香族化合物、例えば、2,4/2,6-トルエンジイソシアネート（2,4/2,6異性体比は限定されないが、比80/20が好ましい）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（単独または2,4異性体との混合物（重量比＝2,4'異性体0.01～50%））またはトルエンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（それとそれらの異性体との間の比は任意）等が挙げられる。

【0047】

使用可能な溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、

50

ジメチルスルホキシド、アセトン、メチルケトン、テトラヒドロフラン、およびN - メチル - ピロリドンが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

このようなポリウレタンの調製方法は、当業者には周知であるが、実施に際して、本発明の目的の範囲内のものから選択された原料を使用することに注意する。

【 0 0 4 9 】

第一の含浸工程において使用される P U D の水性エマルジョンを、以下の方法の一つによりフェルトに固着する。どれを選択するかは、使用する P U D のエマルジョンに応じて当業者により決定できる。

1 . 酸溶液または塩溶液（例えば、硝酸カルシウム水溶液または塩化カルシウム水溶液）中での P U D の凝固。いずれの酸を使用してもよいが、実用面から、酢酸またはリン酸が一般的に使用される。

2 . マイクイロ波または高周波による直接乾燥（電力 5 ~ 2 0 K W ）。

3 . P U D の水溶液に増粘剤を濃度 0 . 5 ~ 1 0 重量 % で添加し、 1 0 0 ~ 1 1 0 の温度において飽和蒸気により処理。

【 0 0 5 0 】

これらの方法により、仕上げ製品が、不織布断面の P U D 分布、気孔率、耐性および最終的な物理的機械的特性の面で最適化できる。従来の温風による対流乾燥は、P U D がフェルトピースの外縁に移動するのを誘発し、処理が極端に遅いと固着した P U D に細孔が形成せず、仕上げ製品の特性が損なわれるので使用できない。

【 0 0 5 1 】

0 . 5 ~ 1 0 重量 % の架橋剤を、含浸に使用するポリウレタンの水性エマルジョンに添加して、所望の物理的機械的特性、耐溶媒特性および耐久特性を得る。このような架橋剤として、メラミン、アジリジン、カルボジイミド、エポキシド、ジルコニウム化合物、またはイソシアネート塩基もしくはブロックドイソシアネートを使用することができる。

【 0 0 5 2 】

第二の含浸において用いられる有機溶媒に溶解させた高耐久性 P U 溶液の固着は、フェルトピースを溶媒 / 非溶媒（混合比 = 0 / 1 0 0 ~ 4 0 / 6 0 ）溶液に 2 0 ~ 5 0 の温度で浸漬することにより行われる。

【 0 0 5 3 】

これらの凝固条件下で、ポリウレタンの最適な気孔率および仕上げ製品の最適な風合いを得ることができる。

【 0 0 5 4 】

続いて、濃度 0 . 1 ~ 1 . 1 重量 % のシリコン水溶液を含浸させる。このようなシリコンにより、パフ磨き工程中に「毛羽」を除去するのが容易となり、したがって、最終の外観特性を向上できる。

【 0 0 5 5 】

次に、最終フェルトピースを、温風オーブンで乾燥し、続く製造工程を実施する。すなわち、断面に沿って 2 つに切断し、パフ磨きをし、染色し、仕上げをする。これらの製造工程の操作条件は、有機溶媒を使用した不織布の製造に使用される操作条件と同様である。

【 0 0 5 6 】

【実施例】

例 1（不織布の作製：P U D の水性エマルジョンによる第一の含浸まで）

下記の特性を有するステーブル繊維を、変性ポリエステル（以下、T L A S という。）をマトリックスとしたポリエチレンテレフタレート（以下、P E T という。）極細繊維（0 . 1 3 および 0 . 1 5 デニール）から形成した。

1) デニール： 3 . 9

2) 長さ： 5 1 m m

3) カール： 約 4 / c m

4) 延伸比： 3 . 5 / 1

【0057】

具体的には、上記繊維を、57重量部のPETと43重量部のTLASとから形成した。断面観察から、該繊維は、TLASマトリックスにPET極細繊維16本が配合されているものであった。未含浸フェルトを、ステープルを構成する繊維から作製した。具体的には、ステープルをニードルパンチングして密度0.217g/ccのニードルパンチフェルトを形成した。このニードルパンチフェルトを、温度95の温水中で収縮させて密度を0.331g/ccとした。このフェルトを、F1と称する。

【0058】

例2（不織布の作製：PUDの水性エマルジョンによる第一の含浸まで）

本例においては、「島」成分としてポリエチレンテレフタレート（PET）の代わりにポリトリメチレンテレフタレート（PTT）を使用した以外は例1と同様にして、中間体不織布フェルトを得た。このフェルトを、F2と称する。

10

【0059】

例3および4（比較例）（不織布の作製：PUDの水性エマルジョンによる第一の含浸まで）

本例においては、「島」成分としてTLASの代わりにポリ（乳酸）（PLA）を使用した以外は例1および2と同様にして、中間体不織布フェルトを得た。得られたフェルトは、「島」成分がPETの場合をF3、「島」成分がPTTの場合をF4と称する。

【0060】

例5（不織布の作製）

20

フェルトF1の試料に、4.0%ポリウレタンの水性エマルジョン（Witcobond 279-34：Baxenden Chemicals社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性PUD）を含浸させた。このPUDは、適当な絞りローラにより、フェルトピース上に、PUD/PET比が16%となるように調量して含浸させた。35%CH₃COOH溶液中で凝固させることにより、PUDをフェルトピースに固着させた。次に、6%NaOH中60で30分間処理した後、中間体フェルトピースを多量の水で洗浄することにより、TLASからなる「海」成分を溶解させた。再び、得られた中間体に、高耐久性ポリウレタンの10%DMF溶液を含浸させ、室温で水により凝固させた。最終合計PUD/PET比は50%とした。

【0061】

30

高耐久性ポリウレタンのDMF溶液は、別途調製しておいたものを用いた。具体的には、第一工程（プレポリマー化）において、PHCおよびPNA（両方とも分子量2,000）とMDIとを、イソシアネート/ジオールモル比2.9/1で、攪拌下65の温度で反応させた。反応開始から3時間経後、得られたプレポリマーを45に冷却し、水分0.03%のDMFで希釈することにより、遊離NCO含量が1.46%である25%プレポリマー溶液を得た。

【0062】

次に、温度を45に保持しながら、DBAと水をDMFに溶解して調製した溶液を5分間かけてゆっくりと添加して、分子量43,000（計算値）のポリウレタン-ポリウレアを得た。温度を65とした後、反応器を再び攪拌下8時間保持して、最後に経時安定性のあるポリウレタン-ポリウレア溶液（粘度：20で24,000mPa・秒）を得た。

40

【0063】

得られた不織布フェルト製品に0.2%シリコン水溶液を適用した後、断面に沿って2等分した。それらの各部分について表面バフ磨きを行った。最終的に得られた不織布を、P1と称する。

【0064】

例6（不織布の作製）

フェルトF1の試料に、2.9%ポリウレタンの水性エマルジョン（Witcobond 279-34：Baxenden Chemicals社製、ポリエーテル系脂肪族アニ

50

オン性 PUD) を含浸させた。この PUD は、適当な絞りローラにより、フェルトピース上に、PUD / PET 比が 10 % となるように調量して含浸させた。35 % CH₃COOH 溶液中で凝固させることにより、PUD をフェルトピースに固着させた。次に、6 % NaOH 中 60 で 30 分間処理した後、中間体フェルトピースを多量の水で洗浄することにより、TLAS からなる「海」成分を溶解させた。再び、得られた中間体に、高耐久性ポリウレタンの 12 % DMF 溶液 (前の例に記載の方法に準じて合成) を含浸させて、室温で水により凝固させた。最終合計 PUD / PET 比は 50 % とした。得られた不織布製品に 0.2 % シリコン水溶液を適用した後、断面に沿って 2 等分した。それらの各部分について表面バフ磨きを行った。最終的に得られた不織布を、P2 と称する。

【0065】

「海」成分として PLA を使用した場合、または「島」成分として PTT を使用した場合にも、良好な外観、「風合い」および物理的機械的特性を有する仕上げ製品について同様の結果が得られた。

【0066】

化学的物理的特性と耐摩耗性を、表 1 に示す。

【表 1】

製 品	強 韌 性 L (Kg/cm)	強 韌 性 T (Kg/cm)	伸 び L (%)	伸 び T (%)	磨 耗 後 の ア ス ペ ク ト *	磨 耗 に よ る 損 失 重 量 (%) *
P1	9.3	6.5	65	115	4/5	3%
P2	9.9	7.0	69	108	4/5	2.5%

* マーチンデールにより圧力12KPaで20,000サイクルの磨耗。
外観は、材料を磨耗試験に付した後、標準試験料5個と目視比較して評価した。

【0067】

例7（不織布の作製）

フェルトF1の試料に、7.5%ポリウレタンの水性エマルジョン（Witcobond 279-34：Baxenden Chemicals社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性PUD）を含浸させた。このPUDは、適当な湿潤ローラにより、フェルトピース上に、PUD/PET比が30%（総必要PUD量の1/2）となるように調量して含浸させた。PUDを10%CH₃COOH溶液中で凝固させることにより、フェルトピースに固着させた。次に、10%NaOH中60℃で20分間処理した後、中間体フェルトピースを多量の水で洗浄することにより、TLASからなる「海」成分を溶解させた。再び、得られた中間体に、第一の含浸で使用したPUDを含浸させ、10%酢酸中で凝固させ

10

20

30

40

50

た。最終 P U D / P E T 比は 6 0 % とした。得られた不織布製品に 0 . 4 5 % シリコン水溶液を適用した後、断面に沿って 2 等分した。それらの各部分を表面バフ磨きを行った。最終的に得られた不織布を、P 3 と称する。

【 0 0 6 8 】

例 8、9 および 1 0 (比較例) (不織布の作製)

異なる P U D の水性エマルジョンを使用した以外は、例 7 と同様の操作を繰り返した行った。W i t c o b o n d 2 9 8 - 7 8 (B a x e n d e n C h e m i c a l s 社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性 P U D) の溶液を含浸させることにより製品 P 4 が得られた。A s t a c i n F i n i s h P F (B A S F 社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性 P U D) の溶液を含浸させることにより製品 P 5 が得られた。I m p r a n i l D L V (B A Y E R 社製、ポリエーテル - ポリエステル系脂肪族アニオン性 P U D) の溶液を含浸させることにより製品 P 6 が得られた。

10

【 0 0 6 9 】

例 1 1 (不織布の作製)

フェルト F 1 の試料に、1 0 . 5 % ポリウレタンの水性エマルジョン (W i t c o b o n d 2 7 9 - 3 4 : B a x e n d e n C h e m i c a l s 社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性 P U D) を含浸させた。この P U D は、適当な湿潤ローラにより、フェルトピース上に、P U D / P E T 比が 4 5 % (総必要 P U D 量の 3 / 4) となるように調量して含浸させた。P U D を 1 0 % C H ₃ C O O H 溶液中で凝固させることにより、フェルトピースに固着させた。次に、1 0 % N a O H 中 6 0 ° で 2 0 分間処理した後、中間体不織布フェルトを多量の水で洗浄することにより、T L A S からなる「海」成分を溶解させた。再び、得られた中間体に第一の含浸で使用した P U D を含浸させ、1 0 % 酢酸中で凝固させた。最終 P U D / P E T 比は 6 0 % とした。得られた不織布製品に 0 . 4 5 % シリコン水溶液を適用した後、断面に沿って 2 等分した。それらの各部分について表面バフ磨きを行った。最終的に得られた不織布を、P 7 と称する。

20

【 0 0 7 0 】

例 1 2 (不織布の作製)

フェルト F 1 の試料に、7 . 5 % ポリウレタンの水性エマルジョン (W i t c o b o n d 2 7 9 - 3 4 : B a x e n d e n C h e m i c a l s 社製、ポリエーテル系脂肪族アニオン性 P U D) を含浸させた。この P U D は、適当な湿潤ローラにより、フェルトピース上に、P U D / P E T 比が 3 0 % (総必要 P U D 量の 1 / 2) となるように調量して含浸させた。電子オープン (電力 1 0 K V、乾燥時間 5 分間) 中で乾燥することにより、P U D をフェルトピースに固着させた。次に、1 0 % N a O H 中 6 0 ° で 2 0 分間処理した後、中間体不織布フェルトを多量の水で洗浄することにより、T L A S からなる「海」成分を溶解させた。再び、得られた中間体に、第一の含浸で使用した P U D を含浸させ、電子オープンで乾燥させた。最終 P U D / P E T 比は 6 0 % とした。得られた不織布製品に 0 . 4 5 % シリコン水溶液を適用した後、断面に沿って 2 等分した。それらの各部分について表面バフ磨きを行った。最終的に得られた不織布を、P 8 と称する。

30

【 0 0 7 1 】

「海」成分として P L A を使用した場合、または「島」成分として P T T を使用した場合にも、良好な外観、「風合い」および物理的機械的特性を有する仕上げ品について同様の結果が得られた。

40

【 0 0 7 2 】

化学的物理的特性と耐磨耗性を、表 2 に示す。

【 表 2 】

製品	「固着」 の種類	強 靱 性 L (Kg/cm)	強 靱 性 T (Kg/cm)	延 伸 L (%)	延 伸 T (%)	磨 耗 後 の ア ス ペ ク ト *	磨 耗 に よ る 損 失 重 量 (%) *
P3	CH ₃ COOH 中で凝固	10.5	7.0	70	110	4/5	13%
P4	CH ₃ COOH 中で凝固	9.7	6.9	72	115	4/5	12%
P5	CH ₃ COOH 中で凝固	11.3	8.2	67	106	4/5	14%
P6	CH ₃ COOH 中で凝固	9.5	6.8	82	120	4/5	12%
P7	CH ₃ COOH 中で凝固	9.9	7.0	62	100	4/5	14%
P8	マイクログ 波	10.7	7.3	67	105	4/5	14%
P9	CH ₃ COOH 中で凝固	8.5	6.0	70	105	2/3	20%
P10	CH ₃ COOH 中で凝固	12.0	9.0	65	105	4/5	11%
P11	CH ₃ COOH 中で凝固	11.5	8.6	71	110	4/5	12%
P12	CH ₃ COOH 中で凝固	11.0	8.3	73	115	4/5	13%

* マーチンデールにより圧力12KPaで20,000サイクルの磨耗。
外観は、材料を磨耗試験に付した後、標準試験5個と目視比較して評価した。

【0073】

例17

第二の含浸に、それぞれ例8、9および10（比較例）で使用した3種のポリウレタンを使用した以外は、例7の操作を繰り返し行った。その結果、以下の製品が得られる。

P14（PUD：Astacin FinishPFを使用）

P15（PUD：Witcobond298-18を使用）

P16（PUD：ImpranildLVを使用）

10

20

30

40

50

これらの製品の特性を、上記表 2 に示す。

フロントページの続き

(72)発明者 ジャンニ、ロマーニ
イタリー国リエティ、コンフィーニ、ピア、ポマロロ、 1 8

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特公昭56-016235(JP, B1)
特公平01-024901(JP, B2)
特開2001-192978(JP, A)
特開2001-140171(JP, A)
特開2000-192372(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06N 1/00 - 7/06

D04H 1/42 - 1/64

D06M 11/00 -11/38