

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4730045号  
(P4730045)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>DO6N</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6N	3/00	DAA
<b>DO4H</b>	<b>1/42</b>	<b>(2006.01)</b>	DO4H	1/42	ZNMX
<b>DO4H</b>	<b>3/16</b>	<b>(2006.01)</b>	DO4H	3/16	
<b>DO6M</b>	<b>11/38</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M	11/38	
<b>DO6M</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M	11/00	110

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-292019 (P2005-292019)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成17年10月5日(2005.10.5)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-100249 (P2007-100249A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年4月19日(2007.4.19)	(72) 発明者	西村 一
審査請求日	平成20年8月21日(2008.8.21)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	近藤 五郎
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	西村 誠
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		審査官	鴨野 研一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 人工皮革およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

数平均による単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  であり、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の範囲内の繊維の比率が60%以上である極細繊維を表面に有する人工皮革であって、表面に露出した単繊維織度  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の極細繊維間の交差点が、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて2000倍にて観測した  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲50ヶ所において、平均で500ヶ所以上存在することを特徴とする人工皮革。

【請求項2】

前記極細繊維が熱可塑性ポリマーからなることを特徴とする請求項1に記載の人工皮革。

10

【請求項3】

前記熱可塑性ポリマーが、重縮合系ポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の人工皮革。

【請求項4】

前記重縮合系ポリマーがポリエステルまたはポリアミドからなることを特徴とする請求項3に記載の人工皮革。

【請求項5】

スパンボンド法により製造された長繊維不織布から得られることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の人工皮革。

【請求項6】

20

請求項 1 ~ 5 に記載の人工皮革を製造する方法であって、2 種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体を用い、複合繊維ウェブを作製、絡合処理を施して不織布を作成した後、高分子弾性体を該不織布に付与し、該高分子弾性体を実質的に凝固し固化させ、起毛処理を施して表面に立毛を形成させた後、該複合繊維から易溶性ポリマーを溶解除去することにより極細繊維発生加工を行うことを特徴とする人工皮革の製造方法。

【請求項 7】

極細繊維発生加工中、もしくは発生加工後、液中にて物理的的刺激を付与することを特徴とする請求項 6 に記載の人工皮革の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は人工皮革およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は従来の極細繊維では達成し得なかった極めて緻密な表面状態と優れた平滑性を有し、高性能研磨布やワイピングクロスに好適に用いられる人工皮革およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

不織布に弾性重合体を付与した人工皮革は、これまで様々なタイプのものが検討されてきた。例えばポリエチレンテレフタレート (PET) や、ポリブチレンテレフタレート (PBT) に代表されるポリエステルやナイロン 6 (N6) やナイロン 66 (N66) に代表される重縮合系ポリマーは適度な力学特性と耐熱性を有するため、衣料、インテリア、車両内装、産業資材用途などの人工皮革に好適に用いられてきた。

20

【0003】

人工皮革用の繊維としては海島型複合紡糸やポリマーブレンド繊維により極細繊維を得る方法が広く知られており、通常の繊維では達成困難な天然皮革ライクな構造体が製造されている。

【0004】

これら人工皮革において、タッチが良く、優れた風合いを持つ高質感の製品を得るための手段として、極細繊維の単繊維繊維度を細くする方法が用いられている。例えば、島成分が芯鞘型である海島型複合繊維により超極細糸を得る方法 (特許文献 1) や、海島型複合紡糸が可能なポリマーを 2 段以上の多段式多島口金を用いて紡糸することにより、超極細繊維を得る方法が提案されている (特許文献 2)。しかし、これらの方法で得られる極細繊維は単繊維繊維度で  $10^{-2}$  dtex オーダーであり、満足のいく質感が得られるものではなかった。

30

【0005】

また、近年ではハードディスクのテクスチャー用研磨布用途として、不織布に高分子弾性体がクッションとして付与されたシート状物が好適に用いられている。ハードディスクの大容量化に伴い、ディスクの記録密度の向上が求められているが、近年ではディスクの基板表面粗さを  $0.3 \text{ nm}$  以下に平滑化することが必須となっている。このため、ハードディスク表面のテクスチャー加工に用いる研磨布の繊維を極細化する手法が用いられ、一応の成果が得られているが、さらなる極細繊維として、ナノファイバーレベルの超極細繊維が求められている。

40

【0006】

しかしながら従来の海島型複合紡糸技術では単繊維繊維度が  $10^{-3}$  dtex オーダーが限界であり、上記ニーズに充分に応えられるレベルではなかった (特許文献 3)。

【0007】

また、ポリマーブレンド繊維により超極細繊維を得る方法が開示されており (特許文献 4)、単繊維繊維度は最も細いもので  $10^{-4}$  dtex オーダーの超極細繊維が得られている。ここで得られる超極細繊維の単繊維繊維度はポリマーブレンド繊維中での島ポリマーの分散状態で決定されるが、該公報で用いられるポリマーブレンド系では島ポリマーの分散

50

が不十分であるため、得られる超極細繊維の単繊維織度のばらつきは大きいものであった。

【0008】

ところで、不織布を構成する繊維を極細化する技術として、近年、脚光を浴びているものにエレクトロスピンニングという技術がある。

【0009】

これは、ポリマーを電解質溶液に溶解し、口金から押し出すものであるが、その際、ポリマー溶液に数千～3万ボルトという高電圧を印加し、ポリマー溶液の高速ジェットおよびそれに引き続くジェットの折れ曲がり、膨張により極細化する技術である。この技術を用いると、単繊維織度は $10^{-5}$  d t e xオーダー（単繊維直径で数十nm相当）と従来のポリマーブレンド技術によるものに比べ、織度で $1/100$ 以下、直径で $1/10$ 以下にすることができる場合もある。対象となるポリマーはコラーゲン等の生体ポリマーや水溶性ポリマーが大半であるが、熱可塑性ポリマーを有機溶媒に溶解してエレクトロスピンニングする場合もある。しかしながら、「Polymer, vol. 40, 4585 (1999)」に記載されているように、超極細糸部分であるストリング(string)はポリマー溜まり部分であるビード bead (直径 $0.5\mu\text{m}$ )により連結されている場合が多く、超極細糸としてみた場合に不織布中の単繊維織度に大きなばらつきがあった。このため、ビード bead の生成を抑制して繊維径を均一にしようという試みもなされているが、そのばらつきはいまだに大きいものであった（非特許文献1）。

【0010】

また、エレクトロスピンニングで得られる不織布は繊維化の過程で溶媒が蒸発することで得られるため、その繊維集合体は配向結晶化していない場合が多く、強度も通常の不織布に比べてごく弱いものであり、応用展開に大きな制約があった。さらに、エレクトロスピンニングは製法としても大きな問題を抱えており、得られる不織布の大きさはせいぜい $100\text{cm}^2$ 程度であること、また、生産量が最大でも数g/時間と通常の熔融紡糸に比べ非常に低いという問題があった。さらに、高電圧を必要とすること、また、有機溶媒や超極細糸が空气中に浮遊するという問題があった。

【0011】

こうした背景において近年、織度ばらつきが小さく、安定的に供給可能な超極細繊維を得る手段として、島成分がナノオーダーで海成分中に均一に微分散したポリマーアロイ繊維を用いたナノファイバーからなる人工皮革が開示されている（特許文献5）。該極細繊維は単繊維織度が $10^{-5}$  d t e xオーダーであり、従来にないレベルの超極細繊維ではあるが、該極細繊維はナノファイバー単位ではほとんど分散しておらず、海成分除去前のポリマーアロイ繊維由来の繊維束を形成している。そのため、繊維束としての性質が支配的となり、超極細繊維としての特性を充分発揮できるものではなかった。

【特許文献1】特開平11-247072号公報

【特許文献2】特昭57-39209号公報

【特許文献3】特開2002-273650号公報

【特許文献4】特開平10-53967号公報

【特許文献5】特開2004-256983号公報

【非特許文献1】Polymer、43巻、4403頁（2002年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、分散化が非常に困難であったナノファイバーレベルの超極細繊維を、人工皮革の表面に均一に分散させることにより、従来の極細繊維では達成し得なかった極めて緻密な表面状態と優れた平滑性を有し、高性能研磨布やワイピングクロスに好適に用いられる人工皮革を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

20

30

40

50

本発明はかかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、

(1) 数平均による単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex であり、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の範囲内の繊維の比率が 60% 以上である極細繊維を表面に有する人工皮革であって、表面に露出した単繊維織度  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の極細繊維間の交差点が、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて 2000 倍にて観測した  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲 50ヶ所において、平均で 500ヶ所以上存在することを特徴とする人工皮革。

【0014】

(2) 該極細繊維が熱可塑性ポリマーからなることを特徴とする前記(1)に記載の人工皮革。

10

【0015】

(3) 熱可塑性ポリマーが、重縮合系ポリマーであることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の人工皮革。

【0016】

(4) 縮重合系ポリマーがポリエステルまたはポリアミドからなることを特徴とする前記(3)に記載の人工皮革。

【0017】

(5) スパンボンド法により製造された長繊維不織布から得られることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の人工皮革。

20

【0018】

(6) 前記(1)~(5)に記載の人工皮革を製造する方法であって、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ熔融体を用い、複合繊維ウェブを作製、絡合処理を施して不織布を作成した後、高分子弾性体を該不織布に付与し、該高分子弾性体を実質的に凝固し固化させ、起毛処理を施して表面に立毛を形成させた後、該複合繊維から易溶性ポリマーを溶解除去することにより極細繊維発生加工を行うことを特徴とする人工皮革の製造方法。

【0019】

(7) 極細繊維発生加工中、もしくは発生加工後、液中にて物理的刺激を付与することを特徴とする前記(6)に記載の人工皮革の製造方法。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、分散化が非常に困難であったナノファイバーレベルの超極細繊維を、人工皮革の表面に均一に分散させることにより、従来の極細繊維では達成し得なかった極めて緻密な表面状態と優れた平滑性を有し、高性能研磨布やワイピングクロスに好適に用いられる人工皮革を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。

【0022】

40

本発明の人工皮革は、数平均による単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex であり、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の範囲内の繊維の比率が 60% 以上である極細繊維を表面に有する人工皮革であって、表面に露出した単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の極細繊維間の交差点が、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて 2000 倍にて観測した  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲 50ヶ所において、平均で 500ヶ所以上存在することを特徴とする人工皮革である。

【0023】

ここで、本発明で言う極細繊維とは、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex (単繊維の直径でいうと  $1 \sim 400 \text{ nm}$  に相当) のナノファイバーレベルの極細繊維であり、形態的にはその単繊維がバラバラに分散したものが大部分を占めるが、単繊維

50

が部分的に結合しているもの、あるいは複数の単繊維が凝集した集合体などの全ての総称であって、その繊維長や断面形態などには限定がないものである。

【0024】

本発明では、このナノファイバーレベルの極細繊維の単繊維織度の平均値が重要である。これは極細繊維からなる人工皮革の横断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) あるいは走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、同一横断面内で無作為に抽出した50本以上の単繊維直径を測定するものであるが、これを3ヶ所以上で行い、少なくとも合計150本以上の単繊維直径を測定することによって求めることができる。このとき400nm (ナイロン6 (比重  $1.14 \text{ g/cm}^3$ ) の場合では  $1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$ ) 相当を超える他の繊維は除き、それ以下の1~400nmの範囲内の単繊維直径のものだけを無作為に選び測定するものである。

10

【0025】

ここで、単繊維織度の平均値は以下の方法で求めることができる。すなわち、測定した単繊維直径から織度を計算し、平均値を求める。これを本発明では「数平均による単繊維織度」と呼ぶ。本発明では、数平均による単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  (円形断面の単繊維直径で1~400nm相当) であることが重要である。これは従来の海島型複合紡糸による極細繊維に比べ  $1/10 \sim 1/1000$  という細さであり、従来の極細繊維では得られなかった緻密な表面感、平滑性をもつ人工皮革を得ることができる。

【0026】

20

本発明では、人工皮革を構成する極細繊維の単繊維織度の比率の60%以上が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  であることが重要である。つまり、 $1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  より大きい極細繊維の存在がほぼゼロに近いということの意味する。これにより極細人工皮革の特性を充分発揮できるだけでなく、製品の品質安定性も良好とすることができるため、好ましい。

【0027】

本発明の人工皮革を構成する極細繊維の内、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の範囲内の繊維の比率は、以下のようにして評価する。

【0028】

すなわち、人工皮革中の極細繊維それぞれの単繊維織度を有効数字1桁で求め、その値を  $dt_i$  としその総和を総織度 ( $dt_1 + dt_2 + \dots + dt_n$ ) とする。また、先ほど有効数字1桁で求めた同じ単繊維織度を持つ極細繊維の頻度 (個数) を数え、その積を総織度で割ったものをその単繊維織度の織度比率とする。これは人工皮革中に含まれる極細繊維全体に対する各単繊維織度成分の重量分率 (体積分率) に相当する。得られた重量分率が、単繊維織度  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の範囲内にどの程度の比率で含まれているかを判定するものである。

30

【0029】

なお、本発明においては、かかる極細繊維の単繊維織度ばらつきは、上述の単繊維織度の平均値を求めるのと同様に、人工皮革の横断面をTEMあるいはSEMで観察し、同一横断面内で無作為に抽出した50本以上の人工皮革の単繊維直径を測定するが、これを3ヶ所以上で行い、少なくとも合計150本以上の単繊維直径を測定することで求めるものであり、上述の単繊維織度の平均値を求めるのと同様のn数と同一のデータを用いて求める。

40

【0030】

本発明の人工皮革は、表面に露出した単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の極細繊維間の交差点が、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて2000倍にて観測した  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲50ヶ所において、平均で500ヶ所以上存在していることが重要である。ここで表面繊維の分散性は以下の方法で求めることができる。すなわち、極細繊維を含む人工皮革の表面をSEMで観察、加速電圧20kV、ワーキングディスタンス8mm、倍率2000倍で撮影し、無作為に  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲を抽出し、人工皮

50

革の表面に露出した単繊維繊維度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ dtex}$  の ( $1 \sim 400 \text{ nm}$  の単繊維直径を有する) 極細繊維の繊維間の交差点をカウントする。合計 50 枚以上の表面写真を測定し、各写真についてカウントを行い、50ヶ所の平均を求め小数点第一位で四捨五入するものである。このとき、表面にポリウレタンなどの高分子弾性体が露出し、極細繊維が存在しない部分や、ニードルパンチ等により大きな穴を形成している部分は避け、判定に用いないものとする。ここでいう極細繊維間の交差点とは、分散した極細繊維 1 本 1 本間の交差点であり、交差角の鋭角が  $20^\circ$  以上である交差点である。繊維が部分的に合流している箇所や、交差せずに並行している部分、フィブリル化した部分は除くものとする。また、極細繊維が 2 本以上凝集して形成される束同士の交差点、あるいは束状部分と極細繊維 1 本間の交差点もカウントしない。なお、極細繊維が数百本単位で凝集した束の表面で、部分的に分散した極細繊維間の交差点についてはカウントするものとする。

10

#### 【0031】

ここで、表面の極細繊維間の交差点は 500ヶ所以上存在することが必要であり、より好ましくは 1000ヶ所以上である。ナノファイバーレベルの超極細繊維が表面に分散することで、従来の極細繊維では達成し得なかった極めて緻密な表面状態と優れた平滑性が得られるため、高性能研磨布やワイピングクロスなどに用いることができるからである。本発明の人工皮革の表面写真の一例を図 1 に示す。

#### 【0032】

本発明の人工皮革を構成する極細繊維は熱可塑性ポリマーが好ましく、熱可塑性ポリマーとしては、ポリエステルやポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド (PPS) 等が挙げられるが、ポリエステルやポリアミドに代表される重縮合系ポリマーは融点が高いものが多く、より好ましい。ポリマーの融点は  $165$  以上であると、極細繊維の耐熱性が良好となるため好ましい。例えば、PET は  $255$ 、N6 は  $220$ 、ポリ乳酸 (PLA) は  $170$  である。また、ポリマーには粒子、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させても良いし、ポリマーの性質を損なわない範囲で他の成分が共重合されていても良い。

20

#### 【0033】

本発明の人工皮革を構成するナノファイバーレベルの極細繊維はポリマーアロイ繊維から得ることができる。ここでナノファイバーレベルの極細繊維の前駆体であるポリマーアロイ繊維は、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体を用いて得た海島型繊維であることが好ましい。このポリマーアロイ繊維中では易溶解性ポリマーが海 (マトリックス)、難溶解性ポリマーが島 (ドメイン) をなし、その島サイズを制御することが重要である。ここで、島サイズとは、ポリマーアロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、直径換算で評価したものである。前駆体中での島サイズによりナノファイバーレベルの極細繊維の直径がほぼ決定されるため、島サイズの分布は極細繊維の直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化するポリマーの混練が非常に重要であり、混練押出機や静止混練機等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド (特許文献 4) では混練が不足するため、数十 nm レベルで島を分散させることは困難である。

30

40

#### 【0034】

具体的には、混練を行う際の目安としては、組み合わせるポリマーにも寄るが、混練押出機を用いる場合には、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は 100 万以上とすることが好ましい。

#### 【0035】

島ドメインを円形に近づけるためには、ポリマーの組み合わせも重要となる。島成分ポリマーと海成分ポリマーは非相溶であることが好ましいが、単なる非相溶ポリマーの組み合わせでは島成分ポリマーが充分超微分散化し難い。このため、組み合わせるポリマーの相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメーター (SP 値) である。ここで、SP 値とは (蒸発エネルギー / モル容積)  $^{1/2}$  で定義される物

50

質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値が近いもの同士では相溶性が良いポリマーアロイが得られる可能性がある。SP値は種々のポリマーで知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社/プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。2つのポリマーのSP値の差が $1 \sim 9 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ であると、非相溶化による島成分の円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えば、ナイロン6とポリエチレンテレフタレートはSP値の差が $6 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 程度であり好ましい例であるが、ナイロン6とポリエチレン(PE)はSP値の差が $11 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 程度であり好ましくない例として挙げられる。

#### 【0036】

さらに、溶融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの溶融粘度を海に比べて低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島成分ポリマーの微分散化が進みやすく超極細化の観点からは好ましい。ただし、島成分ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島成分ポリマー粘度は海成分ポリマー粘度の $1/10$ 以上とすることが好ましい。

10

#### 【0037】

本発明で用いる高分子弾性体は特に限定はないが、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマーなどを用いることができるが、中でもポリウレタン、ポリウレタン・ポリウレアエラストマーなどのポリウレタン系エラストマーが好ましい。

20

#### 【0038】

ポリウレタンは、ポリオール成分にポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系のジオールを用いたものを使用可能である。

#### 【0039】

ポリエステルジオールは、アルカンジオールとジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とを通常のポリエステル生成反応に採用される条件下に反応させることによって得られる。アルカンジオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよび1,10-デカンジオールなどが挙げられる。ジカルボン酸の代表例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は単独または2種以上の混合物で使用される。中でも脂肪族ジカルボン酸が好適に用いられる。これらジカルボン酸はエステル形成性誘導体の形で用いてもかまわない。その際の代表例としては、上記例示のジカルボン酸のメチル、エチルエステルなどの低級アルキルエステルなどが挙げられる。上記のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体は単独または2種以上の混合物で使用されてもかまわない。また、ポリラクトンジオールを用いることもでき、ポリ-ε-カプロラクトンジオールやポリ-δ-メチル-ε-バレロラクトンジオールなどが挙げられる。これらポリラクトンジオールは、アルキレングリコール等を開始剤として用いて、ラクトンを開環重合させることによって製造される。

30

40

#### 【0040】

ポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを繰り返し単位とするものが挙げられるが特に制限されない。

#### 【0041】

ポリカーボネートジオールは、例えばアルキレングリコールと炭酸エステルとのエステル交換反応、あるいはホスゲンまたはクロル蟻酸エステルとアルキレングリコールとの反応などによって製造することができる。

#### 【0042】

アルキレングリコールとしては、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、

50

1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールなどの直鎖アルキレングリコールや、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、2, 7 - ジメチル - 1, 8 - オクタンジオールおよび 2, 8 - ジメチル - 1, 9 - ノナンジオールなどの分岐アルキレングリコールを用いることができる。また、炭酸エステルの代表例としては、ジフェニルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートなどが挙げられる。

#### 【0043】

かかるポリマージオールと組み合わせる有機ジイソシアネートとしては特に制限されることはなく、例えば耐熱性を重視する場合は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートを使用することができるし、NO<sub>x</sub>や光による黄変を抑制したい場合は、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートを用いることができる。さらに目的に応じてこれらのジイソシアネートを複数組み合わせることもできる。

#### 【0044】

また、上記ポリマージオール、ジイソシアネートと反応させる鎖伸長剤も特に制限されることもなく、有機ジオール、有機ジアミンおよびヒドラジン誘導体などを用いることができる。

#### 【0045】

有機ジオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオールおよび 1, 10 - デカンジオールなどの脂肪族ジオール、1, 4 - シクロヘキサジオールや水添キシリレングリコールなどの脂環式ジオール、キシレングリコールなどを挙げることができる。有機ジアミンの例としては、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、キシレンジアミン、フェニルジアミンおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなどを挙げることができる。ヒドラジン誘導体の例としては、ヒドラジン、アジピン酸ヒドラジドおよびイソフタル酸ヒドラジドなどを挙げることができる。

#### 【0046】

ポリウレタンの重量平均分子量は 100,000 ~ 300,000 が好ましく、より好ましくは 150,000 ~ 250,000 である。重量平均分子量を 100,000 以上とすることにより、得られる人工皮革の強度を保持し、また立毛面上の極細繊維の脱落を防ぐことができる。また、300,000 以下とすることで、ポリウレタン溶液の粘度の増大を抑えて不織布への含浸を行いやすくすることができる。

#### 【0047】

また、高分子弾性体は、主成分としてポリウレタンを用いることが好ましいが、バインダーとしての性能を損なわない範囲で、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリオレフィン系などのエラストマー樹脂、アクリル樹脂、エチレン - 酢酸ビニル樹脂などが含まれていても良く、必要に応じて着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、柔軟剤、凝固調整剤、難燃剤、抗菌剤、防臭剤などの添加剤が配合されていてもよい。高分子弾性体の含有率は、不織布の繊維の総重量に対し、5重量%以上75重量%以下であることが好ましく、15重量%以上40重量%以下であることがより好ましい。含有量によって人工皮革の表面状態、クッション性、硬度、強度などを適宜調節することができる。5%とすれば、繊維脱落を少なくでき、75%以下とすれば、加工性及び生産性が向上するとともに、人工皮革の表面上において極細繊維が均一分散した状態を達成することができる。人工皮革の形態安定性を考えると、本発明の人工皮革の目付は 100 ~ 1000 g/m<sup>2</sup> の範囲であることが好ましく、150 ~ 500 g/m<sup>2</sup> であることがより好ましい。また、同様の

10

20

30

40

50

観点から本発明の人工皮革は厚みが0.1~10mmの範囲が好ましく、0.3~5mmの範囲がより好ましい。なお、本発明の人工皮革の密度については特に限定されるものではないが、均一な加工性を得るためには0.1~1.0g/cm<sup>3</sup>の範囲が好適である。

【0048】

次に、本発明の人工皮革の製造方法について詳細に記述する。

【0049】

本発明の人工皮革は、以下の工程により得られる。すなわち、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体を用い、複合繊維ウェブを作製する工程、複合繊維ウェブに絡合処理を施して不織布を作成する工程、高分子弾性体を該不織布に付与し、該高分子弾性体を実質的に凝固し固化させる工程、不織布に起毛処理を施して表面に立毛を形成させる工程、該複合繊維から易溶性ポリマーを溶解除去することにより極細繊維発生加工を行う工程である。

10

【0050】

数平均による単繊維繊度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexであり、単繊維繊度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexの範囲内の繊維の比率が60%以上である極細繊維から直接不織布を製造するのは困難なので、前述のように、まず、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体を用いて得たポリマーアロイ繊維で不織布を製造し、このポリマーアロイ繊維から極細繊維を発生させるという工程を経る。

【0051】

20

本発明の人工皮革の製造に使用する不織布を得る方法としては特に限定されるものではないが、短繊維をカード、クロスラッパを用いて幅方向に配列させた積層ウェブを形成させた後にニードルパンチを施して得られる短繊維不織布や、スパンボンドやメルトブロー法などから得られる長繊維不織布、抄紙法で得られる不織布および、支持体上にナノファイバーを噴霧、浸漬、あるいはコーティングして付着させたもの、織編物などが好適に用いられる。中でも、得られる人工皮革の引張強力や製造コストなどの点からスパンボンド法が好ましい。

【0052】

スパンボンド法としては、特に限定されるものではないが、溶融したポリマーをノズルより押し出して紡糸し、これを高速吸引ガスにより、好ましくは2500~8000m/分の速度で吸引延伸した後、移動コンベア上に繊維を捕集して繊維ウェブとする方法を用いることができる。さらに連続的に熱接着、絡合等を施すことにより一体化された不織布を得る方法が好ましい。

30

【0053】

ここで、紡糸される繊維として、2種類以上の溶剤に対する溶解性の異なるポリマーをアロイ化したポリマーアロイ溶融体を用いて得たポリマーアロイ繊維、すなわち、海成分を易溶性ポリマー、島成分をナノファイバー前駆体である難溶性ポリマーとした海島複合繊維を用いる。

【0054】

繊維ウェブの絡合方法は特に限定されるものではないが、ニードルパンチやウォータージェットパンチなどの方法を適宜組み合わせることが出来る。

40

【0055】

ニードルパンチ処理のパンチング本数としては、繊維の高絡合化による緻密な表面状態の達成の観点から1000~10000本/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。1000本/cm<sup>2</sup>未満では表面繊維の緻密性に劣ることにより、所望の高精度の仕上げを得ることができず、10000本/cm<sup>2</sup>を越えると、加工性の悪化を招くとともに繊維損傷が大きく、強度低下につながるため好ましくない。ニードルパンチング後の複合繊維不織布の繊維密度は、表面繊維本数の緻密化の観点から、0.20g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。

【0056】

50

ウォータージェットパンチング処理を行う場合には、水は柱状流の状態で行うことが好ましい。柱状流を得るには、通常、直径0.05～1.0mmのノズルから圧力1～60MPaで噴出させる方法が好適に用いられる。

【0057】

このようにして得られた複合繊維不織布は、不織布の緻密化の観点から、乾熱または湿熱、あるいはその両者によって収縮させ、さらに高密度化することが好ましい。

【0058】

本発明の人工皮革の製造方法においては、前記ポリマーアロイ繊維からなる不織布を極細繊維化処理する前に、ポリウレタンを主成分とする高分子弾性体を付与させることが好ましい。高分子弾性体のバインダー効果により、極細繊維が人工皮革から抜け落ちるのを防止し、表面に露出したときに均一に分散することが可能となるためである。

【0059】

なお、繊維と高分子弾性体との接着を緩和する目的で、高分子弾性体を付与する前にポリビニルアルコールを付与し、繊維を保護してもよい。

【0060】

使用する高分子弾性体については前述の通りであるが、高分子弾性体を付与させる際に用いる溶媒としてはN,N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を好ましく用いることができる。また、水中にエマルジョンとして分散させた水系ポリウレタンを用いてもよい。溶媒に溶解した高分子弾性体溶液に不織布を浸漬する等して高分子弾性体を不織布に付与し、その後、乾燥することによって高分子弾性体を実質的に凝固し固化させる。乾燥にあたっては不織布及び高分子弾性体の性能が損なわない程度の温度で加熱してもよい。

【0061】

本発明において、高分子弾性体の付与量は、製品の柔軟性、表面タッチ、染色均一性などを考慮し、固形分として対極細繊維重量比で5～75重量%の範囲が好ましい。

【0062】

高分子弾性体には必要に応じて着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、分散剤、柔軟剤、凝固調整剤、難燃剤、抗菌剤、防臭剤などの添加剤が配合されていてもよい。

【0063】

本発明の人工皮革において、極細繊維が人工皮革の表面でランダムに分散した状態となるためには、ポリマーアロイ繊維不織布と高分子弾性体とからなる人工皮革の少なくとも片面に、ポリマーアロイ繊維からなる立毛面を形成させた後に、ポリマーアロイ繊維を極細繊維化することが重要である。ポリマーアロイ繊維からなる立毛部分が表面に分散した状態で極細繊維化が起こり、極細化の工程で表面に分散し、これを乾燥せしめることで人工皮革の表面を覆うようにして均一に分散させることができるからである。

【0064】

本発明でいう人工皮革の立毛は、バッフィング処理により得られる。ここでいうバッフィング処理とは、サンドペーパーやロールサンダーなどを用いて表面を研削する方法などにより施すのが一般的である。特に、表面をサンドペーパーにより起毛処理することで、均一かつ緻密な立毛を形成することができる。さらに、人工皮革の表面上の繊維分布の均一性および緻密性を向上させるため、研削負荷を小さくすることが好ましい。研削負荷を小さくするためには、バフ段数、サンドペーパー番手などを適宜調整することが好ましい。中でも、バフ段数は3段以上の多段バッフィングとし、各段に使用するサンドペーパーの番手をJIS規定の150番～600番の範囲とすることがより好ましい。

【0065】

次に立毛させたポリマーアロイ繊維から極細繊維を発現せしめる方法、すなわち、極細繊維発生加工は、除去する成分(易溶解性ポリマーからなる海成分)の種類によって異なるが、PEやポリスチレン等のポリオレフィンであれば、トルエンやトリクロロエチレン等の有機溶媒、PLAや共重合ポリエステルであれば、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液で浸漬・窄液を行う方法を好ましく用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0066】

また、極細繊維発生加工の際に極細繊維を人工皮革の表面に分散させ、本発明の人工皮革表面の緻密化、平滑化を達成するためには、極細繊維発生加工中、もしくは発生加工後、液中にて物理的刺激を加えることが重要である。物理的刺激としては特に限定されるものではないが、ウォータージェットパンチング処理などの高速流体流処理や、液流染色機、ウインス染色機、ジッガー染色機、タンブラー、リラクサー等を用いた揉み処理、超音波処理等を適宜組み合わせ実施しても良い。

## 【0067】

以上の工程により、本発明の人工皮革を製造することができる。

## 【実施例】

10

## 【0068】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また実施例で用いた評価法とその測定条件について以下に説明する。

## 【0069】

## (1) ポリマーの熔融粘度

東洋精機製作所(株)製キャピラログラフ1Bにより、ポリマーの熔融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までのポリマーの貯留時間は10分とした。

## 【0070】

## (2) 融点

パーキンエルマー社(Perkin Elmer) DSC-7を用いて2nd runでポリマーの熔融を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。このときの昇温速度は16 /分、サンプル量は10mgとした。

20

## 【0071】

## (3) TEMによるシート状物(人工皮革)横断面観察

シート状物(人工皮革)をエポキシ樹脂で包埋し、横断面方向に超薄切片を切り出して透過型電子顕微鏡(TEM)でシート状物(人工皮革)横断面を観察した。また、必要に応じて金属染色を施した。

TEM装置 : (株)日立製作所製 H-7100FA型。

## 【0072】

## (4) 極細繊維の数平均による単繊維織度、直径

30

極細繊維を含むシート状物(人工皮革)の横断面をTEMあるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、同一横断面内で無作為に抽出した50本以上の単繊維直径を測定する。測定は、TEMあるいはSEMによるシート状物(人工皮革)の横断面写真を画像処理ソフト(WINROOF)を用いて単繊維直径および織度を求めるものであり、これを3ヶ所以上で行い、少なくとも合計150本以上の単繊維の直径を測定することで求められるものである。このとき、400nm(ナイロン6(比重1.14g/cm<sup>3</sup>)の場合では1.4×10<sup>-3</sup>dtex)を超える他の繊維は除き1~400nmの単繊維直径のものだけを無作為に選び測定する。なお、シート状物(人工皮革)を構成するナノファイバーが異形断面の場合、まず単繊維の断面積を測定し、その面積を仮に断面が円の場合の面積とする。その面積から直径を算出することによって単繊維直径を求めるものである。単繊維織度の平均値は、以下のようにして求める。まず、単繊維直径をnm単位で小数点の一桁目まで測定し、小数点以下を四捨五入する。その単繊維直径から単繊維織度を算出し、単純な平均値を求める。本発明では、これを「数平均による単繊維織度」とする。単繊維の数平均による直径についても同様の統計手法にて求める。

40

SEM装置 : (株)キーエンス社製 VE-7800型。

## 【0073】

## (5) 極細繊維の単繊維織度比率

人工皮革を構成する極細繊維の内、単繊維織度が1×10<sup>-8</sup>~1.4×10<sup>-3</sup>dtexの範囲内の繊維の比率は、本文中にも記載をしたように、以下のようにして評価する。すなわち、人工皮革中の極細繊維それぞれの単繊維織度を有効数字1桁で求め、その値

50

を  $d t_i$  としその総和を総繊維度 ( $d t_1 + d t_2 + \dots + d t_n$ ) とする。また、先ほど有効数字 1 桁で求めた同じ単繊維繊維度を持つ極細繊維の頻度 (個数) を数え、その積を総繊維度で割ったものをその単繊維繊維度の繊維比率とする。これは人工皮革中に含まれる極細繊維全体に対する各単繊維繊維度成分の重量分率 (体積分率) に相当する。得られた重量分率が、単繊維繊維度  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ d t e x}$  の範囲内にどの程度の比率で含まれているかを判定するものである。

#### 【0074】

なお、本発明においては、かかる極細繊維の単繊維繊維度ばらつきは、上述の単繊維繊維度の平均値を求めるのと同様に、人工皮革の横断面を T E M あるいは S E M で観察し、同一横断面内で無作為に抽出した 50 本以上の人工皮革の単繊維直径を測定するが、これを 3 10  
カ所以上で行い、少なくとも合計 150 本以上の単繊維直径を測定することで求めるものであり、上述の単繊維繊維度の平均値を求めるのと同様の n 数と同一のデータを用いて求める。

#### 【0075】

##### (6) 極細繊維の分散性 (交差点数)

極細繊維を含むシート状物 (人工皮革) の表面を (株) キーエンス社製 V E - 7 8 0  
0 型 S E M で観察、加速電圧 20 k V、ワーキングディスタンス 8 mm、倍率 2000 倍  
で撮影し、無作為に  $0.01 \text{ mm}^2$  の範囲を抽出し、シート状物 (人工皮革) 表面に露出  
した  $1 \sim 400 \text{ nm}$  の単繊維直径を有する極細繊維の繊維間の交差点をカウントする。合  
計 50 枚以上の表面写真を測定し、各写真についてカウントを行い、50ヶ所の平均を求  
20  
め小数点第一位で四捨五入するものである。このとき、表面にポリウレタンなどの高分子  
弾性体が露出し、極細繊維が存在しない部分や、ニードルパンチ等により大きな穴を形成  
している部分は避け、判定に用いないものとする。ここでいう極細繊維間の交差点とは、  
分散した極細繊維 1 本 1 本間の交差点であり、交差角の鋭角が  $20^\circ$  以上である交差点で  
ある。繊維が部分的に合流している箇所や、交差せずに並行している部分、フィブリル化  
した部分は除くものとする。また、極細繊維が 2 本以上凝集して形成される束同士の交差  
点、あるいは束状部分と極細繊維 1 本の間交差点もカウントしない。なお、極細繊維が  
数百本単位で凝集した束の表面で、部分的に分散した極細繊維間の交差点についてはカウ  
ントするものとする。

#### 【0076】

シート状物 (人工皮革) の表面  $0.01 \text{ mm}^2$  中に平均で 500ヶ所以上存在した場合  
を、分散性良好とした。 30

#### 【0077】

##### (7) 表面平滑性

シート状物 (人工皮革) について、任意に選定した 20 人のパネラーによって官能評価  
により、表面の平滑性を評価した。

#### 【0078】

平滑性に優れるものを、良いものを、やや劣るものを、悪いものを x とし、20  
人の平均をとった。

#### 【0079】

##### (実施例 1)

溶解粘度  $310 \text{ poise}$  ( $230$ 、切断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $220$   
の N6 (40 重量%)、と重量平均分子量 12 万、溶解粘度  $720 \text{ poise}$  ( $230$   
、切断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $170$  のポリ乳酸 (PLA) (光学純度 9  
9.5% 以上) (60 重量%) を 2 軸押出混練機にて  $220$  で混練してポリマーアロイ  
チップを得た。ここで PLA の重量平均分子量は、以下の方法を用いて求めた。すなわち  
、試料のクロロホルム溶液にテトラヒドロフランを混合し測定溶液とし、これを W a t e r s  
社製ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) W a t e r s 2690 を用いて  
、 $25$  で測定し、ポリスチレン換算で求めた。測定は各試料につき 3 点行い、その平均  
値を重量平均分子量とした。 40

## 【0080】

スパンボンド法により、上記ポリマーアロイチップを紡糸温度245 で細孔より紡出した後、エジェクターにより紡糸速度4000m/分で紡糸し、移動するネットコンベアー上に捕集し圧着率16%のエンボスロールで、温度90、線圧20kg/cmの条件で熱圧着し、単繊維織度2.0d tex、目付200g/m<sup>2</sup>の長繊維不織布を得た。

## 【0081】

該ポリマーアロイ繊維からなる不織布に油剤(SM7060:東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)を繊維重量に対し2.0重量%付与し、3枚積層し、バープ数1、バープの深さ0.06mmのニードルを用いて、ニードルパンチを6000本/cm<sup>2</sup>施すことで、目付600g/m<sup>2</sup>のポリマーアロイ繊維からなる不織布を得た。

10

## 【0082】

この不織布を液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、ポリマーアロイ繊維重量に対して固形分で20重量%のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。次に、ポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。その後、表面をJIS#240、320、600番のサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

## 【0083】

最後に、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のN6のみをTEM写真から解析した結果、N6の数平均による単繊維直径は96nm(8.2×10<sup>-5</sup>d tex)であり、単繊維織度が1×10<sup>-8</sup>~1.4×10<sup>-3</sup>d texの織度比率は99%であった。

20

## 【0084】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面0.01mm<sup>2</sup>中に平均で1230ヶ所あり、分散性良好であった。また表面の平滑性も優れるものであった。

## 【0085】

(実施例2)

熔融粘度530poise(262、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点220のN6(20重量%)と熔融粘度3100poise(262、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225のイソフタル酸を8mol%、ビスフェノールAを4mol%共重合した融点225の共重合PET(80重量%)を2軸押出混練機にて260で混練してポリマーアロイチップを得た。

30

## 【0086】

このポリマーアロイチップを用いて、特開2004-162244号公報の実施例1に記載の公知の手法を用い、120d tex、12フィラメントの3.2倍延伸糸を得た。

## 【0087】

このポリマーアロイ繊維を捲縮数14山/2.54cm、カット長51mmにて捲縮付与、カットを行い、ポリマーアロイ原綿を得た。得られたポリマーアロイ原綿にカーディング、クロスラッピングを施してウェブを作製し、次いで、実施例1で用いたニードルにてニードルパンチを3000本/cm<sup>2</sup>にて施して、目付510g/m<sup>2</sup>のポリマーアロイ原綿からなる不織布を得た。

40

## 【0088】

この不織布を液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、島成分に対して固形分で30重量%のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。次に、ポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付

50

与し、液温 35 °C の 30% DMF 水溶液でポリウレタンを凝固させ、約 85 °C の熱水で DMF を除去した。その後、表面を実施例 1 と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

【0089】

最後に、80 °C の 4% 水酸化ナトリウム水溶液にて 30 分処理し、乾燥させることで、海成分である PLA を溶出させ、N6 からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中の N6 のみを TEM 写真から解析した結果、N6 の数平均による単繊維直径は 56 nm ( $2.8 \times 10^{-5}$  dtex) であり、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の織度比率は 99% であった。

【0090】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

【0091】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面  $0.01 \text{ mm}^2$  中に平均で 1160 ヶ所あり、分散性良好であった。また表面の平滑性も優れるものであった。

【0092】

(実施例 3)

実施例 1 で用いた N6 / PLA = 40 / 60 のポリマーアロイチップを島成分、2-エチルヘキシルアクリレートを 22% 共重合したポリスチレンを海成分とし、島 / 海比率 = 80 / 20 重量%、島数 36 島、複合単繊維織度 3.5 dtex、カット長約 51 mm、捲縮数 14 山 / 2.54 cm の海島型複合繊維の原綿を用い、カード、クロスラッパーの工程を経てウェブを作成し、次いで、実施例 1 で用いたニードルにてニードルパンチを 3000 本 /  $\text{cm}^2$  施して目付 700 g /  $\text{m}^2$  のフェルトを作成した。

【0093】

このフェルトを液温約 85 °C、濃度約 12% のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、島 (ポリマーアロイ) 成分に対して固形分で 20 重量% のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。その後、約 30 °C のトリクロロエチレンにて海成分 (共重合ポリスチレン) を除去し、単繊維織度約 0.08 dtex の極細繊維からなる不織布を得た。

【0094】

この不織布をポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンの DMF 溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で 30 重量% のポリウレタンを付与し、液温 35 °C の 30% DMF 水溶液でポリウレタンを凝固させ、約 85 °C の熱水で DMF およびポリビニルアルコールを除去した。次に、表面を実施例 1 と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

【0095】

最後に、80 °C の 4% 水酸化ナトリウム水溶液にて 30 分処理し、乾燥させることで、ポリマーアロイ中の PLA を溶出させ、N6 からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中の N6 のみを TEM 写真から解析した結果、N6 の数平均による単繊維直径は 320 nm ( $9.2 \times 10^{-4}$  dtex) であり、単繊維織度が  $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtex の織度比率は 65% であった。

【0096】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

【0097】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面  $0.01 \text{ mm}^2$  中に平均で 1580 ヶ所あり、分散性良好であった。また表面の平滑性も優れるものであった。

【0098】

(実施例 4)

溶融粘度 1200 poise (262 °C、剪断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点 22

10

20

30

40

50

5 のPBT(20重量%)、と重量平均分子量12万、熔融粘度300poise(240、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点170のポリ乳酸(PLA)(光学純度99.5%以上)(80重量%)を2軸押出混練機にて250で混練してポリマーアロイチップを得た。

【0099】

スパンボンド法により、上記ポリマーアロイチップを紡糸温度260で細孔より紡出した後、エジェクターにより紡糸速度4000m/分で紡糸し、移動するネットコンベア-上に捕集し圧着率16%のエンボスロールで、温度90、線圧20kg/cmの条件で熱圧着し、単繊維織度2.0d tex、目付200g/m<sup>2</sup>の長繊維不織布を得た。

【0100】

該ポリマーアロイ繊維からなる不織布に油剤(SM7060:東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)を繊維重量に対して2.0重量%付与し、3枚積層し、実施例1で用いたニードルにて、ニードルパンチを6000本/cm<sup>2</sup>施すことで、目付600g/m<sup>2</sup>のポリマーアロイ繊維からなる不織布を得た。

【0101】

この不織布を液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、ポリマーアロイ繊維重量に対して固形分で20重量%のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。次に、ポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。その後、表面を実施例1と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

【0102】

最後に、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のN6のみをTEM写真から解析した結果、PBTの数平均による単繊維直径は85nm(7.4×10<sup>-5</sup>d tex)であり、単繊維織度が1×10<sup>-8</sup>~1.4×10<sup>-3</sup>d texの織度比率は99%であった。

【0103】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

【0104】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面0.01mm<sup>2</sup>中に平均で1430ヶ所あり、分散性良好であった。また表面の平滑性も優れるものであった。

【0105】

(実施例5)

熔融粘度1200poise(262、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点225のPBT(40重量%)と、重量平均分子量12万、熔融粘度300poise(262、剪断速度121.6sec<sup>-1</sup>)、融点170のポリ乳酸(PLA)(光学純度99.5%以上)(60重量%)を2軸押出混練機にて250で混練してポリマーアロイチップを得た。

【0106】

上記ポリマーアロイチップを島成分、実施例1で用いた共重合ポリスチレンを海成分とし、島/海比率=80/20重量%、島数36島、複合単繊維織度3.5d tex、カット長約51mm、捲縮数14山/2.54cmの海島型複合繊維の原綿を用い、カード、クロスラッパーの工程を経てウェブを作成し、次いで、実施例1で用いたニードルにて、ニードルパンチを3000本/cm<sup>2</sup>施して目付700g/m<sup>2</sup>のフェルトを作成した。

【0107】

このフェルトを液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、島(ポリマーアロイ)成分に対して固形分で20重量%のポリビ

10

20

30

40

50

ニルアルコールを付与した後、乾燥した。この後、約30のトリクロロエチレンにて海成分（共重合ポリスチレン）を除去し、単繊維織度約0.08 d t e xの極細繊維からなる不織布を得た。

【0108】

この不織布をポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。その後、表面を実施例1と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

【0109】

立毛を形成させた後、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、ポリマーアロイ中のPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のPBTのみをTEM写真から解析した結果、PBTの数平均による単繊維直径は290nm ( $8.6 \times 10^{-4}$  d t e x)であり、単繊維織度が $1 \times 10^{-8}$  ~  $1.4 \times 10^{-3}$  d t e xの織度比率は68%であった。

【0110】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

【0111】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面 $0.01 \text{ mm}^2$ 中に平均で1690ヶ所あり、分散性良好であった。また表面の平滑性も優れるものであった。

【0112】

10

20

【表 1】

表1.	島ポリマー		数平均		海ポリマー		繊維 $1 \times 10^3$ ~ $1.4 \times 10^3$ の 繊維の比率 (%)	シート状態 形態	極細化順序	繊維 交差点数 (個)	表面繊維 分散状態	表面 平滑性
	ポリマー	比 (wt%)	直径 (nm)	繊維 (dtex)	ポリマー	比 (wt%)						
実施例1	N6	40	96	$8.2 \times 10^{-5}$	PLA	60	99	長繊維不織布	起毛後	1230	○	◎
実施例2	N6	20	56	$2.8 \times 10^{-5}$	共重合PET	80	99	短繊維不織布	起毛後	1160	○	◎
実施例3	N6	40	320	$9.2 \times 10^{-4}$	PLA	60	65	海島型短繊維不織布	起毛後	1580	○	◎
実施例4	PBT	20	85	$7.4 \times 10^{-5}$	PLA	80	99	長繊維不織布	起毛後	1430	○	◎
実施例5	PBT	40	290	$8.6 \times 10^{-4}$	PLA	60	68	海島型短繊維不織布	起毛後	1690	○	◎
比較例1	N6	40	96	$8.2 \times 10^{-5}$	PLA	60	99	長繊維不織布	PU含浸後	190	x	△
比較例2	N6	20	56	$2.8 \times 10^{-5}$	共重合PET	80	99	短繊維不織布	収縮後	150	x	△
比較例3	PBT	40	290	$8.6 \times 10^{-4}$	PLA	60	68	海島型短繊維不織布	PU含浸後	230	x	△
比較例4	N6	20	517	$2.4 \times 10^{-3}$	PE	80	12	長繊維不織布	起毛後	450	x	△

N6:ナイロン6  
PBT:ポリブチレンテレフタレート  
PET:ポリエチレンテレフタレート  
PLA:ポリ乳酸  
PE:ポリエチレン

10  
20  
30  
40

【0113】

得られた人工皮革の特性は表1に示したとおりであるが、実施例1~5の人工皮革は表面 $0.01\text{mm}^2$ における極細繊維間の交差点が、平均で500ヶ所以上あり、分散性が良好であった。また、表面の平滑性も優れるものであった。

【0114】

(比較例1)

実施例1と同様の方法で、 $N6/PLA = 40/60$ のポリマーアロイチップを用い、スパンボンド法、ニードルパンチによる積層により、目付 $600\text{g/m}^2$ ポリマーアロイ不織布を得た。この不織布を液温約 $85^\circ\text{C}$ 、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで容液し、ポリマーアロイ繊維重量に対して固形分で20重量%

50

のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。その後、ポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。

【0115】

次に、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のN6のみをTEM写真から解析した結果、N6の数平均による単繊維直径は96nm( $8.2 \times 10^{-5}$  dtex)であり、単繊維織度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexの織度比率は99%であった。

10

【0116】

最後に、表面を実施例1と同様にサンドペーパーにて研削したが、表面の極細繊維はランダムに分散せず、極細繊維の束が立毛した状態であった。

【0117】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面 $0.01 \text{ mm}^2$ 中に平均で190ヶ所であり、分散性は不良であった。なお、表面の平滑性についても、やや劣るものであった。

【0118】

(比較例2)

実施例2と同様の方法で、N6/共重合PET=20/80のポリマーアロイチップを用い、120 dtex、12フィラメントの短繊維からなる目付 $510 \text{ g/m}^2$ のポリマーアロイ不織布を得た。

20

【0119】

この不織布を約95の熱水により収縮させた。その後、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この不織布中のN6のみをTEM写真から解析した結果、N6の数平均による単繊維直径は56nm( $2.8 \times 10^{-5}$  dtex)であり、単繊維織度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexの織度比率は99%であった。

【0120】

この不織布にポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFを除去した。その後、表面を実施例1と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。表面の極細繊維はほとんどが束状となっており、極細繊維単位でランダムに分散していなかった。

30

【0121】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面 $0.01 \text{ mm}^2$ 中に平均で150ヶ所であり、分散性は不良であった。なお、表面の平滑性についても、やや劣るものであった。

【0122】

(比較例3)

実施例5と同様にして得たPBT/PLA=40/60のポリマーアロイチップを島成分、実施例1で用いた共重合ポリスチレンを海成分とし、島/海比率=80/20重量%、島数36島、複合単繊維織度 $3.5 \text{ dtex}$ 、カット長約51mm、捲縮数14山/2.54cmの海島型複合繊維の原綿を用い、カード、クロスラッパーの工程を経てウェブを作成し、次いで、実施例1で用いたニードルにて、ニードルパンチを4000本/cm<sup>2</sup>施して目付 $700 \text{ g/m}^2$ のフェルトを作成した。

40

【0123】

このフェルトを液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、島成分に対して固形分で20重量%のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。この後、約30のトリクロロエチレンにて海成分を除去し、単繊維織度約 $0.08 \text{ dtex}$ の極細繊維からなる不織布を得た。

50

## 【0124】

この不織布をポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。その後、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、PBTからなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のPBTのみをTEM写真から解析した結果、PBTの数平均による単繊維直径は290nm( $8.6 \times 10^{-4}$  dtex)であり、単繊維織度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexの織度比率は68%であった。

## 【0125】

最後に、表面を実施例1と同様にサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。表面の極細繊維はランダムに分散せず、極細繊維の束が立毛した表面であった。

## 【0126】

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面 $0.01\text{mm}^2$ 中に平均で230ヶ所であり、分散性は不良であった。なお、表面の平滑性についても、やや劣るものであった。

## 【0127】

(比較例4)

溶融粘度1500poise(262、剪断速度 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点220のN6と溶融粘度1450poise(262、剪断速度 $121.6\text{sec}^{-1}$ )、融点105のPEとをN6のブレンド比率を20重量%となるようにそれぞれのポリマーを計量しながら2軸押出混練機にて260にて混練して紡糸口金温度285で細孔より紡出した後、エジェクターにより紡糸速度3500m/分で紡糸し、移動するネットコンベアー上に捕集し圧着率16%のエンボスロールで、温度90、線圧20kg/cmの条件で熱圧着し、単繊維織度2.0dtex、目付200g/m<sup>2</sup>の長繊維不織布を得た。

## 【0128】

該ポリマーアロイ繊維からなる不織布に油剤(SM7060:東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)を繊維重量に対し2.0重量%付与し、3枚積層し、パーブ数1、パーブの深さ0.06mmのニードルを用いて、ニードルパンチを6000本/cm<sup>2</sup>施すことで、目付600g/m<sup>2</sup>のポリマーアロイ繊維からなる不織布を得た。

## 【0129】

この不織布を液温約85、濃度約12%のポリビニルアルコール溶液に含浸させ、ニップロールで窄液し、ポリマーアロイ繊維重量に対して固形分で20重量%のポリビニルアルコールを付与した後、乾燥した。次に、ポリエステル・ポリエーテル系のポリウレタンのDMF溶液に含浸、ニップロールで窄液し、繊維重量に対して固形分で30重量%のポリウレタンを付与し、液温35の30%DMF水溶液でポリウレタンを凝固させ、約85の熱水でDMFおよびポリビニルアルコールを除去した。その後、表面をJIS#240、320、600番のサンドペーパーにて研削し立毛を形成させた。

## 【0130】

最後に、80の4%水酸化ナトリウム水溶液にて30分処理し、乾燥させることで、海成分であるPLAを溶出させ、N6からなる極細繊維を発生させた。この人工皮革中のN6のみをTEM写真から解析した結果、単繊維直径が200nm $\sim 1.1\mu\text{m}$ (単繊維織度約 $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  dtex)の極細繊維が生成しており、N6の数平均による単繊維直径は517nm(単繊維織度 $2.4 \times 10^{-3}$  dtex)であり、ばらつきが大きいものであった。なお、単繊維織度が $1 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  dtexの織度比率は12%であった。

## 【0131】

該溶出工程を液流染色機中にて揉み処理を行うことにより、人工皮革に物理的的刺激を付与し、表面に極細繊維を均一に分散させた。

## 【0132】

10

20

30

40

50

極細繊維間の交差点を数えたところ、表面  $0.01 \text{ mm}^2$  中に平均で 450ヶ所あり、分散性不良であった。なお、表面の平滑性についても、やや劣るものであった。

【0133】

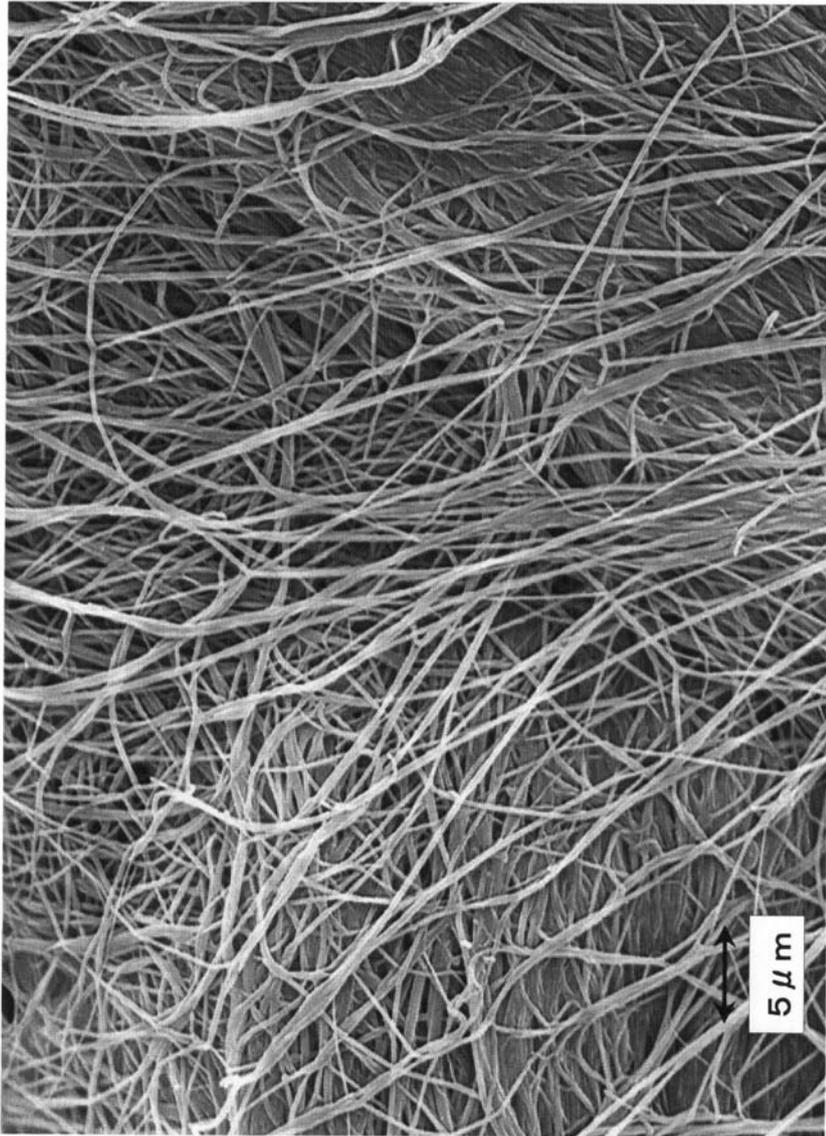
得られた人工皮革の特性は表1に示したとおりであるが、比較例1～4の人工皮革は極細繊維がいずれも表面  $0.01 \text{ mm}^2$  における極細繊維間の交差点が、平均で500ヶ所未満であり、分散不良であった。なお、表面の平滑性についても、やや劣るものであった。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】本発明の人工皮革の表面写真の一例である。

【図1】



↑  
【図1】

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-256983(JP,A)  
特開平08-325930(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06N	1/00	-	7/06
D04H	1/42		
D04H	3/16		
D06M	11/00		
D06M	11/38		