(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월21일
(11) 등록번호 10-2784337
(24) 등록일자 2025년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06N 3/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06N 3/04 (2013.01)
D06N 2201/0209 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7015929
(22) 출원일자(국제) 2021년11월25일
심사청구일자 2024년10월10일
(85) 번역문제출일자 2023년05월11일
(65) 공개번호 10-2023-0108271
(43) 공개일자 2023년07월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/043125
(87) 국제공개번호 WO 2022/114041
국제공개일자 2022년06월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-197983 2020년11월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP1975052397 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
시바노, 다쿠야
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
기무라, 슌이치
일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스 츠구 900반치노 1 도레이 카부시키가이샤 기후 고죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

심사관 : 박주영

(54) 발명의 명칭 **인공 피혁 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

평균 단섬유 직경 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하의 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재와, 고분자 탄성체를 함유하는 인공 피혁이며, 상기 고분자 탄성체가, 친수성기를 갖는 화합물과 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하고, 상기 인공 피혁에 있어서의 상기 고분자 탄성체 중의 상기 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량이 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하인, 인공 피혁. 유연한 질감과 우수한 내구성을 양립시킨 인공 피혁 및 그 제조 방법을 제공한다.

(72) 발명자

야나기사와, 사토시

일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스츠구 900반치노 1 도레이 카부시키가이샤 기후 고죠 내

마츠자키, 유키히로

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내

(56) 선행기술조사문헌

JP1979068498 A
JP1979066961 A
JP06220399 A
US04264645 A
WO2018181319 A1
WO2016063761 A1
KR1020160127019 A

명 세 서

청구범위

청구항 1

평균 단섬유 직경 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하의 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재와, 고분자 탄성체를 함유하는 인공 피혁이며,

상기 고분자 탄성체가, 친수성기를 갖는 화합물과 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하고,

상기 인공 피혁에 있어서의 상기 고분자 탄성체 중의 상기 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량이 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하인,

인공 피혁.



$$R^1 \left\{ CH_2CH_2O \right\}_n R^2 \qquad \cdots (1)$$

여기서, R^1은 일반식 (2)로 나타내어지는 에스테르 결합을 갖는 관능기이고, R^2는 탄소수 1 이상 20 이하의 관능기이며, n은 10 이상 200 이하의 반복 단위수를 나타낸다.



$$R^3 - C(=O) - O - \qquad \cdots (2)$$

여기서, R^3은, 탄소수 1 이상 19 이하의 알킬기 및 탄소수 1 이상 19 이하의 아릴기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식 (2)의 R^3이, 이소프로필기와 tert-부틸기와 메시틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 말단기를 포함하는 관능기인, 인공 피혁.

청구항 3

극세 섬유 발현형 섬유 또는 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체와, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 상기 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하를 함유하는 수분산액을 함침시킨 후에, 상기 고분자 탄성체 전구체를 응고시키는, 제1항 또는 제2항에 기재된 인공 피혁의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수분산액의 점도가 1000mPa·s 이상 10000mPa·s 이하인, 인공 피혁의 제조 방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유연한 질감과 우수한 내구성을 양립시킨 인공 피혁 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 부직포 등의 섬유질 기재와 폴리우레탄을 포함하는 인공 피혁은, 천연 피혁에 없는 우수한 특징을 갖고 있고, 의료나 의자 커버 및 자동차 내장재 용도 등으로 해마다 확산되고 있다. 인공 피혁 중의 폴리우레탄에 대하여, 유기 용제계 폴리우레탄이 아니라, 수중에 폴리우레탄 수지를 분산시킨 수분산형 폴리우레탄을 사용하는 방법에 대하여, 환경 보전의 견지에서 검토되고 있다.

[0003] 수분산형 폴리우레탄의 응고는, 주로 가열함으로써, 폴리우레탄 분산액의 수화 상태를 붕괴시키고, 폴리우레탄 에멀션끼리를 응집시키는, 소위 습열 응고 방식이 주류이다. 그러나, 습열 응고 방식에 있어서, 수중에 분산되어 있던 폴리우레탄 에멀션의 입자가, 물의 이동으로 끌려가서 인공 피혁의 표면층에 집중적으로 부착되는 현상, 소위 마이그레이션 현상이 발생한다. 이 때문에, 섬유질 기재와 폴리우레탄의 접착이 밀하게 되어, 섬유의 교락 부분이 강하게 파지되기 때문에, 질감이 딱딱해진다.

[0004] 수분산형 폴리우레탄을 사용하여 유연한 질감의 인공 피혁을 얻기 위해서, 예를 들어 폴리우레탄 분산액 중에 증점제를 첨가함으로써, 폴리우레탄 분산액의 점도를 높이고, 폴리우레탄 에멀션의 인공 피혁 표면층으로의 이동을 억제하여, 유연한 질감을 얻는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1 내지 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/025964호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-065980호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2019-112742호 공보

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2015/129602호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 수분산형 폴리우레탄을 사용한 방법에 있어서, 마이그레이션 현상을 완전히 억제하는 일은 어렵고, 인공 피혁 표면층으로 폴리우레탄이 편재되기 때문에, 유기 용제계 폴리우레탄을 사용한 방법에 비하여 유연성이 부족하다. 또한, 인공 피혁 표면층에 폴리우레탄이 편재됨으로써, 공기 중의 수분에 접촉할 기회가 늘어나고, 폴리우레탄이 가수 분해되어 경년 열화되기 쉽다고 하는 과제가 있다.

[0007] 특허문헌 1에 개시된 방법에 있어서는, 수분산형 폴리우레탄 부여 전의 폴리비닐알코올 함침 공정에 있어서, 유기염 혹은 무기염을 폴리비닐알코올과 동시에 함침함으로써 섬유와 폴리우레탄의 밀착성을 낮추고 있지만, 폴리우레탄이 섬유를 파지하는 힘이 약하기 때문에, 내마모성이나 내구성이 불충분하다.

[0008] 특허문헌 2에 개시된 방법에 있어서는, 암모늄염의 첨가에 의해 폴리우레탄의 응고를 빠르게 하고 있지만, 폴리우레탄 중에 암모늄염이 포함되다는 점에서, 폴리우레탄의 막 물성이 저하되고, 유기 용제계 폴리우레탄을 사용한 인공 피혁에 비하여 반발감이 불충분하다.

[0009] 특허문헌 3에 개시된 방법에 있어서는, 다당류를 포함하는 증점제를 적용하고, 폴리우레탄을 다공화하고 있지만, 수분산형 폴리우레탄의 조합액 점도가 낮기 때문에, 마이그레이션 현상을 충분히 억제할 수 있다고는 할 수 없어, 유연성이나 내구성이 불충분하다.

[0010] 특허문헌 4에 개시된 방법에 있어서는, 열수 중에서의 폴리우레탄 응고에서는, 폴리우레탄이 섬유를 파지하는 힘이 약하기 때문에, 내마모성이나 내구성이 불충분하다.

[0011] 이에, 본 발명은, 상기 종래 기술의 배경을 감안하여, 환경을 배려한 인공 피혁을 제조할 수 있을 뿐만 아니라,

유연한 질감과 우수한 내구성을 양립시킨 인공 피혁 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 즉, 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것으로, 본 발명의 인공 피혁은,

[0013] 평균 단섬유 직경 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하의 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재와, 고분자 탄성체를 함유하는 인공 피혁이며,

[0014] 상기 고분자 탄성체가, 친수성기를 갖는 화합물과 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하고,

[0015] 상기 인공 피혁에 있어서의 상기 고분자 탄성체 중의 상기 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량이 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하이다.

[0016] $$R^1 \left\{ CH_2CH_2O \right\}_n R^2 \qquad \cdots (1)$$

[0017] 여기서, R^1 및 R^2는, 탄소수 1 이상 20 이하의 관능기이며, n은 10 이상 200 이하의 반복 단위수를 나타낸다.

[0018] 본 발명의 인공 피혁의 바람직한 형태에 의하면, 상기 일반식 (1)의 R^1이 일반식 (2)로 나타내어지는 에스테르 결합을 갖는 관능기이다.

[0019] $$R^3 - C(=O) - O - \qquad \cdots (2)$$

[0020] 여기서, R^3은, 탄소수 1 이상 19 이하의 알킬기 및 탄소수 1 이상 19 이하의 아릴기이다.

[0021] 본 발명의 인공 피혁의 바람직한 형태에 의하면, 상기 일반식 (2)의 R^3이 이소프로필기와 tert-부틸기와 메시틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 말단기를 포함하는 관능기이다.

[0022] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법은,

[0023] 극세 섬유 발현형 섬유 또는 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재에,

[0024] 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체와, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 상기 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하를 함유하는 수분산액을 함침시킨 후에,

[0025] 상기 고분자 탄성체 전구체를 응고시킨다.

[0026] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법의 바람직한 형태에 의하면, 상기 수분산액의 점도가 1000mPa·s 이상 10000mPa·s 이하이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 유연한 질감과 우수한 내구성을 양립시킨 인공 피혁이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 인공 피혁은, 평균 단섬유 직경 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하의 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재와, 고분자 탄성체를 함유하는 인공 피혁이며, 상기 고분자 탄성체가, 친수성기를 갖는 화합물과 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하고, 상기 인공 피혁에 있어서의 상기 고분자 탄성체 중의 상기 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량이 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질

량부 이하이다.

$$R^1 \left(CH_2CH_2O \right)_n R^2 \quad \cdots (1)$$

[0029]

[0030] 여기서, R^1 및 R^2는, 탄소수 1 이상 20 이하의 화합물을 포함하고, n은 10 이상 200 이하의 반복 단위수를 나타낸다.

[0031] 이하에 이 구성 요소에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하에 설명하는 범위에 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0032] [극세 섬유]

[0033] 본 발명에 사용되는 극세 섬유에 사용할 수 있는 수지로서는, 우수한 내구성, 특히 기계적 강도, 내열성 및 내광성의 관점에서, 예를 들어 폴리에스테르계 수지나 폴리아미드계 수지 등을 들 수 있다.

[0034] 폴리에스테르계 수지의 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 폴리에스테르계 수지는, 예를 들어 디카르복실산 및/또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 디올로부터 얻을 수 있다.

[0035] 상기 폴리에스테르계 수지에 사용되는 디카르복실산 및/또는 그의 에스테르 형성성 유도체로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 디페닐-4,4'-디카르복실산 및 그의 에스테르 형성성 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에서 말하는 에스테르 형성성 유도체란, 디카르복실산의 저급 알킬에스테르, 산 무수물, 아실 염화물 등이다. 구체적으로는, 메틸에스테르, 에틸에스테르, 히드록시에틸에스테르 등이 바람직하게 사용된다. 본 발명에서 사용되는 디카르복실산 및/또는 그의 에스테르 형성성 유도체로서, 보다 바람직한 양태는, 테레프탈산 및/또는 그의 디메틸에스테르이다.

[0036] 상기 폴리에스테르계 수지에 사용되는 디올로서는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 그 중에서도 에틸렌글리콜이 바람직하게 사용된다.

[0037] 극세 섬유에 사용할 수 있는 수지로서 폴리아미드계 수지를 사용하는 경우에는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 56, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 공중합 폴리아미드 등을 사용할 수 있다.

[0038] 극세 섬유에 사용할 수 있는 수지에는, 다양한 목적에 따라서, 산화티타늄 입자 등의 무기 입자, 윤활제, 안료, 열 안정제, 자외선 흡수제, 도전제, 축열제 및 항균제 등을 함유할 수 있다.

[0039] 극세 섬유의 단면 형상으로서는, 환단면, 이형 단면 중 어느 것이어도 채용할 수 있다. 이형 단면의 구체예로서는, 타원, 편평, 삼각 등의 다각형, 부채형, 십자형 등을 들 수 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경은, 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하인 것이 중요하다. 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 10㎛ 이하, 바람직하게는 7㎛ 이하, 보다 바람직하게는 5㎛ 이하임으로써, 인공 피혁을 보다 유연한 것으로 할 수 있다. 또한, 입모의 품위를 향상시킬 수 있다. 한편, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 0.1㎛ 이상, 바람직하게는 0.3㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.7㎛ 이상임으로써, 염색을 행하는 경우에 염색 후의 발색성이 우수한 인공 피혁으로 할 수 있다. 또한, 버핑에 의한 기모 처리를 행할 때에, 다발형으로 존재하는 극세 섬유의 분산되기 쉬움, 정돈하기 쉬움을 향상시킬 수 있다.

[0041] 본 발명에서 말하는 평균 단섬유 직경이란, 이하의 방법으로 측정되는 것이다. 즉,

[0042] (1) 얻어진 인공 피혁을 두께 방향으로 절단한 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰한다.

[0043] (2) 관찰면 내의 임의의 50개의 극세 섬유의 섬유 직경을 각각의 극세 섬유 단면에 있어서 3방향으로 측정한다. 단, 이형 단면의 극세 섬유를 채용한 경우에는, 우선 단섬유의 단면적을 측정하고, 당해 단면적이 되는 원의 직경을 이하의 식으로 산출한다. 이것으로 얻어진 직경을 그 단섬유의 단섬유 직경이라 한다.

[0044] 단섬유 직경(㎛)=(4×(단섬유의 단면적(㎛^{2}))/π$^{1/2}$

[0045] (3) 얻어진 합계 150점의 산술 평균값(㎛)을 산출하고, 소수점 이하 둘째 자리에서 반올림한다.

[0046] [섬유질 기재]

[0047] 본 발명에서 사용되는 섬유질 기재는, 상기 극세 섬유를 포함한다. 또한, 섬유질 기재에는, 다른 원료의 극세 섬유가 혼합되어 있는 것이 허용된다.

[0048] 상기 섬유질 기재의 구체적인 형태로서는, 상기 극세 섬유의 각각이 얽혀서 이루어지는 부직포나 극세 섬유의 섬유 다발이 얽혀서 이루어지는 부직포를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 극세 섬유의 섬유 다발이 얽혀서 이루어지는 부직포가, 인공 피혁의 강도나 질감의 관점에서 바람직하게 사용된다. 유연성이나 질감의 관점에서, 특히 바람직하게는, 극세 섬유의 섬유 다발을 구성하는 극세 섬유끼리가 적절하게 이격하여 공극을 갖는 부직포가 바람직하게 사용된다. 이와 같이, 극세 섬유의 섬유 다발이 얽혀서 이루어지는 부직포는, 예를 들어 극세 섬유 발현형 섬유를 미리 얽히게 한 후에 극세 섬유를 발현시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 극세 섬유의 섬유 다발을 구성하는 극세 섬유끼리가 적절하게 이격하여 공극을 갖는 부직포는, 예를 들어 바다 성분을 제거함으로써 섬 성분의 사이를 공극으로 할 수 있는 해도형 복합 섬유를 사용함으로써 얻을 수 있다.

[0049] 상기 부직포로서는, 단섬유 부직포, 장섬유 부직포 중 어느 것이어도 되지만, 인공 피혁의 질감이나 품위의 관점에서 단섬유 부직포가 보다 바람직하게 사용된다.

[0050] 단섬유 부직포를 사용한 경우에 있어서의 단섬유의 섬유 길이는 25㎜ 이상 90㎜ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 섬유 길이를 25㎜ 이상, 보다 바람직하게는 35㎜ 이상, 더욱 바람직하게는 40㎜ 이상으로 함으로써, 얽힘에 의해 내마모성이 우수한 인공 피혁이 얻어지기 쉬워진다. 또한, 섬유 길이를 90㎜ 이하, 보다 바람직하게는 80㎜ 이하, 더욱 바람직하게는 70㎜ 이하로 함으로써, 보다 질감이나 품위가 우수한 인공 피혁을 얻을 수 있다.

[0051] 본 발명에 있어서, 섬유질 기재로서 부직포를 사용하는 경우, 강도를 향상시키는 등의 목적으로, 부직포의 내부에 직물이나 편물을 삽입하거나, 또는 적층하거나 또는 보강할 수도 있다. 이러한 직물이나 편물을 구성하는 섬유의 평균 단섬유 직경은, 니들 펀치 시에 있어서의 손상을 억제하고, 강도를 유지할 수 있기 때문에, 0.3㎛ 이상 10㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0052] 상기 직물이나 편물을 구성하는 섬유로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 폴리에스테르나, 폴리아미드 6이나 폴리아미드 66 등의 폴리아미드 등의 합성 섬유, 셀룰로오스계 폴리머 등의 재생 섬유, 면이나 마 등의 천연 섬유 등을 사용할 수 있다.

[0053] [고분자 탄성체]

[0054] 다음으로, 본 발명의 인공 피혁은, 고분자 탄성체를 갖는다. 이 고분자 탄성체는, 후술하는 바와 같이 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체가 응고하여 형성되는 「친수성기를 갖는 화합물」과, 후술하는 바와 같은 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하는 것이다. 이하, 이 상세에 대하여 더욱 설명한다.

[0055] (1) 고분자 탄성체 전구체

[0056] 우선, 본 발명에 따른 고분자 탄성체 전구체는, 친수성기를 갖는다. 본 발명에 있어서 「친수성기를 갖는다」라고 함은, 바로 그것이 「활성 수소를 갖는 기를 갖는다」는 것을 가리킨다. 이 활성 수소를 갖는 기의 구체예로서는, 수산기나 카르복실기, 술폰산기, 아미노기 등을 들 수 있다.

[0057] 이 고분자 탄성체 전구체로서는, 수분산형 실리콘 수지, 수분산형 아크릴 수지, 수분산형 폴리우레탄 수지나 그것들의 공중합체를 들 수 있다. 그것들 중에서도 질감의 면에서, 수분산형 폴리우레탄 수지가 바람직하게 사용된다. 특히, 후술하는 고분자 폴리올과, 유기 디이소시아네이트와, 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물을 반응시켜 친수성 프리폴리머를 형성하고, 그 후에 쇄 신장제를 첨가하여 반응시킴으로써 조제되는, 수분산형 폴리우레탄 수지가 보다 바람직하게 사용된다. 이하에, 이들에 대하여 상세를 설명한다.

[0058] (1-1) 고분자 폴리올

[0059] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 고분자 폴리올은, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리카르보네이트계 폴리올 등을 들 수 있다.

[0060] 우선, 폴리에테르계 폴리올로서는, 다가 알코올이나 폴리아민을 개시제로 하여, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 에피클로로히드린 및 시클로헥실렌 등의 모노머를 부가·중합하여 얻어지는 폴리올, 그리고 상기 모노머를 프로톤산, 루이스산 및 양이온 촉매 등을 촉매로서 개환중합하여 얻어지는 폴리올을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메

틸렌글리콜 등, 및 이들을 조합한 공중합 폴리올을 들 수 있다.

[0061] 다음으로, 폴리에스테르계 폴리올로서는, 각종 저분자량 폴리올과 다염기산을 축합시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올이나 락톤을 개방 중합함으로써 얻어지는 폴리올 등을 들 수 있다.

[0062] 폴리에스테르계 폴리올에 사용되는 저분자량 폴리올로서는, 예를 들어 「에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1.8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올」 등의 직쇄 알킬렌글리콜이나, 「네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올」 등의 분지 알킬렌글리콜, 1,4-시클로헥산디올 등의 지환식 디올 및 1,4-비스(β히드록시에톡시)벤젠 등의 방향족 2가 알코올 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 또한, 비스페놀 A에 각종 알킬렌옥사이드를 부가시켜 얻어지는 부가물도, 저분자량 폴리올로서 사용 가능하다.

[0063] 한편, 폴리에스테르계 폴리올에 사용되는 다염기산으로서는, 예를 들어 숙신산, 말레산, 아디프산, 글루타르산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸 디카르복실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 헥사히드로이소프탈산 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0064] 그리고, 폴리카르보네이트계 폴리올로서는, 폴리올과 디알킬카르보네이트, 혹은 폴리올과 디아릴카르보네이트 등의 폴리올과 카르보네이트 화합물의 반응에 의해 얻어지는 화합물을 들 수 있다.

[0065] 폴리카르보네이트계 폴리올에 사용되는 폴리올로서는, 폴리에스테르계 폴리올에 사용되는 저분자량 폴리올을 사용할 수 있다. 한편, 디알킬카르보네이트로서는, 디메틸카르보네이트나 디에틸카르보네이트 등을 사용할 수 있고, 디아릴카르보네이트로서는 디페닐카르보네이트 등을 사용할 수 있다.

[0066] 또한, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 고분자 폴리올의 수 평균 분자량은, 500 이상 5000 이하인 것이 바람직하다. 고분자 폴리올의 수 평균 분자량을 500 이상, 보다 바람직하게는 1500 이상으로 함으로써, 인공 피혁의 질감이 딱딱해지는 것을 방지하기 쉽게 할 수 있다. 또한, 수 평균 분자량을 5000 이하, 보다 바람직하게는 4000 이하로 함으로써, 결합제로서의 폴리우레탄의 강도를 유지하기 쉽게 할 수 있다.

[0067] (1-2) 유기 디이소시아네이트

[0068] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 유기 디이소시아네이트로서는, 탄소수(NCO기 중의 탄소를 제외한다, 이하 마찬가지)가 6 이상 20 이하인 방향족 디이소시아네이트, 탄소수가 2 이상 18 이하인 지방족 디이소시아네이트, 탄소수가 4 이상 15 이하인 지환식 디이소시아네이트, 탄소수가 8 이상 15 이하인 방향지방족 디이소시아네이트, 이들의 디이소시아네이트의 변성체(카르보디이미드 변성체, 우레탄 변성체, 우레트디온 변성체 등) 및 이들 2종 이상의 혼합물 등이 포함된다.

[0069] 상기 탄소수가 6 이상 20 이하인 방향족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4- 및/2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(이하 MDI라고 약기), 4,4'-디이소시아나토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아나토비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, 및 1,5-나프틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0070] 상기 탄소수가 2 이상 18 이하인 지방족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 에틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이토메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아나토에틸)카르보네이트, 및 2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토헥사에이트 등을 들 수 있다.

[0071] 상기 탄소수가 4 이상 15 이하인 지환식 디이소시아네이트의 구체예로서는, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 시클로헥실렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌디이소시아네이트, 비스(2-이소시아나토에틸)-4-시클로헥실렌-1,2-디카르복실레이트 및 2,5- 및/또는 2,6-노르보르난디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0072] 상기 탄소수가 8 이상 15 이하인 방향지방족 디이소시아네이트의 구체예로서는, m- 및/또는 p-크실릴렌디이소시아네이트나, α,α,α',α'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0073] 이들 중 바람직한 유기 디이소시아네이트는, 지환식 디이소시아네이트이다. 또한, 특히 바람직한 유기 디이소시아네이트는, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소 첨가 MDI)이다.

[0074] (1-3) 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물

[0075] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물로서는, 비이온성기 및/또는 음이온성기 및/또는 양이온성기와 활성 수소를 함유하는 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물은, 중화제로 중화한 염의 상태에서도 사용할 수 있다. 이 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물을 사용함으로써, 인공 피혁의 제조 방법에서 사용되는 수분산액의 안정성을 높일 수 있다.

[0076] 비이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 2개 이상의 활성 수소 성분 또는 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하고, 측쇄에 분자량 250 내지 9000의 폴리옥시에틸렌글리콜기 등을 갖고 있는 화합물 및 트리메틸올프로판이나 트리메틸올 부탄 등의 트리올 등을 들 수 있다.

[0077] 음이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 등의 카르복실기 함유 화합물, 및 그것들의 유도체나, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 3-(2,3-디히드록시프로폭시)-1-프로판술폰산 등의 술폰산기를 함유하는 화합물 및 그것들의 유도체, 그리고 이들 화합물을 중화제로 중화한 염을 들 수 있다.

[0078] 양이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 3-디메틸아미노프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민 등의 3급 아미노기 함유 화합물 및 그것들의 유도체를 들 수 있다.

[0079] (1-4) 쇄 신장제

[0080] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 쇄 신장제로서는, 물, 「에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜 및 네오펜틸글리콜 등」의 저분자 디올, 「1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산 등」의 지환식 디올, 「1,4-비스(히드록시에틸)벤젠 등」의 방향족 디올, 「에틸렌디아민 등」의 지방족 디아민, 「이소포론디아민 등」의 지환식 디아민, 「4,4-디아미노디페닐메탄 등」의 방향족 디아민, 「크실렌디아민 등」의 방향지방족 디아민, 「에탄올아민 등」의 알칸올아민, 히드라진, 「아디프산디히드라지드 등」의 디히드라지드 및 이들 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0081] 이들 중 바람직한 쇄 신장제는, 물, 저분자 디올, 방향족 디아민, 지방족 디아민이며, 더욱 바람직하게는 물, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 에틸렌디아민 및 이들 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0082] (1-5) 수분산형 폴리우레탄 수지의 구성

[0083] 상기한 바와 같이, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 수분산형 폴리우레탄 수지는, 상기 고분자 폴리올과, 유기디이소시아네이트와, 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물을 반응시켜 친수성 프리폴리머를 형성하고, 그 후에 쇄 신장제를 첨가하여 반응시킴으로써 조제된다.

[0084] (1-6) 고분자 탄성체 전구체의 구성

[0085] 고분자 탄성체 전구체는, 내가수분해성의 관점에서, 폴리에테르 디올 및/또는 폴리카르보네이트 디올을 구성 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 고분자 탄성체 전구체가 이 폴리에테르 디올을 구성 성분으로서 함유함으로써, 그의 에테르 결합의 자유도가 높음으로써 유리 전이 온도가 낮고, 또한 응집력도 약하기 때문에 유연성이 우수한 고분자 탄성체로 할 수 있다. 한편, 폴리카르보네이트 디올을 구성 성분으로서 함유함으로써, 그의 카르보네이트기가 갖는 높은 응집력에 의해, 내수성, 내열성, 내후성, 역학물성이 우수한 고분자 탄성체로 할 수 있다.

[0086] 본 발명에 사용되는 고분자 탄성체 전구체의 수 평균 분자량은, 20000 이상 500000 이하가 바람직하다. 20000 이상, 보다 바람직하게는 30000 이상임으로써, 고분자 탄성체의 강도를 높게 할 수 있다. 한편, 500000 이하, 보다 바람직하게는 150000 이하임으로써, 점도의 안정성을 높여 작업성을 향상시킬 수 있다.

[0087] 상기 고분자 탄성체 전구체의 수 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구할 수 있고, 다음의 조건에서 측정된다.

[0088] · 기기: 도소(주) 제조 「HLC-8220」

[0089] · 칼럼: 도소(주) 제조 「TSkgel α-M」

[0090] · 용매: N,N-디메틸포름아미드(DMF)

[0091] · 온도: 40℃

[0092] · 교정: 폴리스티렌.

[0093] (2) 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물

[0094] 본 발명의 인공 피혁을 제조할 때에는, 고분자 탄성체를 형성하기 위한 용액 중에, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 첨가하는 것이 중요하다. 또한 그 밖에도, 필요에 따라 착색제(산화티타늄, 카본 블랙 등), 자외선 흡수제(벤조페논계, 벤조트리아졸계 등)나 산화방지제[4,4-부틸리덴비스(3-메틸-6-1-부틸페놀) 등의 힌더드 페놀; 트리페닐포스파이트, 트리클로에틸포스파이트 등의 유기 포스파이트 등] 등의 각종 안정제, 무기 충전제(탄산칼슘 등), 가교제(카르보디이미드 가교제나 블록 이소시아네이트 가교제), 증점제(우레탄 변성 폴리에테르나 아크릴계 중합물 등) 등을, 고분자 탄성체를 형성하기 위한 용액 중에 함유시킬 수 있다. 이하에, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물에 대하여 상세를 설명한다.

[0095] 본 발명의 인공 피혁은, 고분자 탄성체가, 상기 친수성기를 갖는 화합물과 하기의 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함한다.

[0096] $$R^1 \left(CH_2CH_2O \right)_n R^2 \qquad \cdots (1)$$

[0097] 여기서, R^1 및 R^2는, 탄소수 1 이상 20 이하의 관능기이며, n은 10 이상 200 이하의 반복 단위수를 나타낸다. 그리고, 이 인공 피혁을 제조하는 과정에 있어서, 고분자 탄성체를 형성하기 위한 용액 중에 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 함유시킨다.

[0098] 이 일반식 (1)의 R^1이나 R^2의 구체예로서는, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴기, 탄소수 1 이상 20 이하의 카르보닐기, 탄소수 1 이상 20 이하의 에테르기, 카르복실기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기나 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴기에 에스테르 결합을 갖는 관능기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기나 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴기에 펩티드 결합을 갖는 관능기를 들 수 있다. 또한, 각종 관능기에 있어서, 직쇄뿐만 아니라, 측쇄로서 상술한 관능기를 함유한 관능기를 사용해도 된다.

[0099] 그 중에서도, 일반식 (1)의 R^1은, 일반식 (2)로 나타내어지는 에스테르 결합을 갖는 관능기인 것이 바람직하다.

[0100] $$R^3 - C(=O) - O - \qquad \cdots (2)$$

[0101] 여기서, R^3은, 탄소수 1 이상 19 이하의 알킬기 및 탄소수 1 이상 19 이하의 아릴기이다. 에스테르 결합을 갖는 화합물을 사용함으로써, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물에 다양한 측쇄를 부여하고, 목적에 맞는 특성을 부여할 수 있다.

[0102] 특히, 본 발명에 있어서는, R^3이 이소프로필기와 tert-부틸기와 메시틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 말단기를 포함하는 관능기인 것이 바람직하다. 이들 관능기를 가짐으로써, 분자쇄의 구속이 커져서, 인공 피혁에 있어서 극세 섬유를 파지하는 고분자 탄성체의 내구성의 향상에 기여할 수 있다.

[0103] 또한, 상기 일반식 (1)의 n이 10 이상 200 이하인 반복 단위수인 것이 바람직하다. n이 10 이상, 보다 바람직하게는 15 이상의 반복 단위수로 함으로써, 공기 중의 수분을 선택적으로 흡착할 수 있기 때문에, 실사용에 있어서 경년 열화되는 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있다. n이 200 이하, 보다 바람직하게는 150 이하의 반복 단위수로 함으로써, 고분자 탄성체 전구체와의 상용성을 좋게 하여, 고분자 탄성체의 응고 저해를 억제할 수 있다.

[0104] 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 물에 용해시켰을 때의 용액 점도는, 500mPa·s 이상 10000mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 용액 점도를 500mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 1000mPa·s 이상으로 함으로써, 상술한 반복 단위수로 할 수 있고, 실사용에 있어서 경년 열화되는 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있다. 한편, 용액

점도를 10000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 9000mPa·s 이하로 함으로써, 상술한 반복 단위수로 할 수 있고, 고분자 탄성체 전구체와의 상용성을 좋게 하여, 고분자 탄성체의 응고 저해를 억제할 수 있다.

[0105] 상기 고분자 탄성체 전구체를 물에 분산시킨 수분산액에 첨가하는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 수 평균 분자량은 500 이상 10000 이하인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량을 500 이상, 보다 바람직하게는 800 이상으로 함으로써, 상술한 반복 단위수로 할 수 있고, 실사용에 있어서 경년 열화되는 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있다. 한편, 수 평균 분자량을 10000 이하, 보다 바람직하게는 9000 이하로 함으로써, 상술한 반복 단위수로 할 수 있고, 고분자 탄성체 전구체와의 상용성을 좋게 하여, 고분자 탄성체의 응고 저해를 억제할 수 있다.

[0106] 또한, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 수 평균 분자량은, 상기 고분자 탄성체 전구체의 수 평균 분자량과 마찬가지로 측정할 수 있다.

[0107] 상기 수분산액에 첨가하는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 수분산액 중의 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하인 것이 바람직하다. 함유량을 0.1질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량부 이상, 더욱 바람직하게는 1.0질량부 이상으로 함으로써, 인공 피혁 중에 균일하게 존재하고, 실사용에 있어서 경년 열화되는 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있다. 한편, 함유량을 5질량부 이하, 보다 바람직하게는 4질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2.5질량부 이하로 함으로써, 상술한 반복 단위수로 할 수 있고, 고분자 탄성체 전구체와의 상용성을 좋게 하여, 고분자 탄성체의 응고 저해를 억제할 수 있다.

[0108] 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 함유하는 수분산액의 점도는 1000mPa·s 이상 10000mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 점도는 1500mPa·s 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1800mPa·s 이상으로 함으로써, 마이그레이션을 억제할 수 있다. 한편, 점도를 10000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 9000mPa·s 이하로 함으로써, 폴리우레탄의 함침성을 양호하게 할 수 있다.

[0109] (3) 고분자 탄성체

[0110] 본 발명의 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체는, 폴리에테르 디올 및/또는 폴리카르보네이트 디올을 구성 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다.

[0111] 본 발명에 따른 고분자 탄성체가 이 폴리에테르 디올을 구성 성분으로서 함유함으로써, 그의 에테르 결합의 자유도가 높음으로써 유리 전이 온도가 낮고, 또한 응집력도 약하기 때문에 유연성이 우수한 고분자 탄성체로 할 수 있다. 한편, 폴리카르보네이트 디올을 구성 성분으로서 함유함으로써, 그의 카르보네이트기가 갖는 높은 응집력에 의해, 내수성, 내열성, 내후성과 같은 내구성이 우수한 고분자 탄성체로 할 수 있다.

[0112] 본 발명에서 사용되는 고분자 탄성체는, 인공 피혁 중에서 섬유끼리를 적절하게 파지하고 있으며, 바람직하게는 인공 피혁의 적어도 편면에 입모를 갖는 관점에서, 섬유질 기재의 내부에 존재하고 있는 것이 바람직한 양태이다.

[0113] [인공 피혁]

[0114] 본 발명의 인공 피혁은, 인공 피혁에 있어서의 상기 고분자 탄성체 중의 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량이 0.1질량부 이상 5질량부 이하인 것이 중요하다. 고분자 탄성체 중의 함유량이 0.1질량부 이상, 바람직하게는 0.3질량부 이상임으로써, 인공 피혁 중에 균일하게 존재하고, 실사용에 있어서 경년 열화되는 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있다. 한편, 고분자 탄성체 중의 함유량이 5질량부 이하, 바람직하게는 4질량부 이하임으로써, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물이 고분자 탄성체 전구체와 상용성 양호하게 존재하고, 고분자 탄성체의 응고 저해를 억제할 수 있다.

[0115] 본 발명의 인공 피혁은, JIS L1913: 2010 「일반 부직포 시험 방법」에 기재된 「41.5° 캔틸레버법」으로 규정되는 세로 방향의 굽힘 길이가 40㎜ 이상 150㎜ 이하인 것이 바람직하다. 굽힘 길이를 상기 범위로 함으로써, 적당한 유연성과 반발성을 가질 수 있다. 굽힘 길이에 대하여, 반발성이 있는 인공 피혁을 얻을 수 있다는 점에서 바람직하게는 50㎜ 이상, 보다 바람직하게는 55㎜ 이상이며, 유연성이 있는 인공 피혁을 얻는 점에서 바람직하게는 120㎜ 이하, 보다 바람직하게는 110㎜ 이하이다.

[0116] 본 발명의 인공 피혁에 있어서의 세로 방향이란, 인공 피혁에 대하여 기모 처리를 행한 방향을 말한다. 기모 처리를 행한 방향의 탐색 방법으로서는, 손가락으로 문질렀을 때의 목시 확인이나 SEM 촬영 등 인공 피혁의 구성 성분에 따라서 적절히 채용할 수 있다. 즉, 손가락으로 문질렀을 때, 입모 섬유를 눕히거나, 세울 수 있는 방향이 세로 방향이 된다. 또한, 손가락으로 문지른 인공 피혁의 표면을 SEM 촬영함으로써 눕힌 입모 섬유의

방향이 가장 많은 방향이 세로 방향이 된다. 한편, 본 발명의 인공 피혁에 있어서의 가로 방향이란, 세로 방향에 대하여 수직의 방향인 것을 가로 방향이라고 한다.

[0117] 본 발명의 인공 피혁은, 고온 다습 환경하에서의 가속 열화 시험(정글 시험, 70℃, 상대 습도 95%의 공간 중에 2주일 방치) 후의 JIS L1096: 2010 「직물 및 편물의 생지 시험 방법」으로 규정되는 마틴데일 마모 시험 5만회에 있어서의 마모 감량이 30㎎ 이하인 것이 바람직하다. 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량을 상기 범위로 함으로써, 장기간 사용해도 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있어, 인공 피혁의 외관을 유지할 수 있다. 마모 감량은, 인공 피혁의 외관 열화를 억제할 수 있는 관점에서 25㎎ 이하인 것이 바람직하고, 20㎎ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0118] [인공 피혁의 제조 방법]

[0119] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법은, 극세 섬유 발현형 섬유 또는 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체와, 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 상기 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량% 이하를 함유하는 수분산액을 함침시킨 후에, 상기 고분자 탄성체 전구체를 응고시킨다. 이하에, 상세에 대하여 설명한다.

[0120] <섬유질 기재의 형성 공정>

[0121] 본 발명에 있어서, 극세 섬유를 얻는 수단으로서는, 극세 섬유 발현형 섬유를 사용하는 것이 바람직한 양태이다. 극세 섬유 발현형 섬유를 미리 얽히게 해서 부직포로 한 후에, 섬유의 극세화를 행함으로써, 극세 섬유의 섬유 다발이 얽혀서 이루어지는 부직포를 얻을 수 있다.

[0122] 극세 섬유 발현형 섬유로서는, 용제 용해성이 다른 2성분(섬이 코어-시스 복합 섬유의 경우에는 2 또는 3성분)의 열가소성 수지를 바다 성분과 섬 성분으로 하고, 상기 바다 성분을, 용제 등을 사용하여 용해 제거함으로써 섬 성분을 극세 섬유로 하는 해도형 복합 섬유를 사용하는 것이, 바다 성분을 제거할 때에 섬 성분간, 즉 섬유 다발 내부의 극세 섬유간에 적당한 공극을 부여할 수 있기 때문에, 인공 피혁용 기재의 질감이나 표면 품위가 관점에서 바람직하다.

[0123] 해도형 복합 섬유로서는, 해도형 복합용 구금을 사용하고, 바다 성분과 섬 성분의 2성분(섬이 코어-시스 복합 섬유인 경우에는 3성분)을 상호 배열하여 방사하는 고분자 상호 배열체를 사용하는 방식이, 균일한 단섬유 직경의 극세 섬유가 얻어진다는 관점에서 바람직하다.

[0124] 해도형 복합 섬유의 바다 성분으로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 나트륨 술포이소프탈산이나 폴리에틸렌글리콜 등을 공중합한 공중합 폴리에스테르 및 폴리락트산 등을 사용할 수 있지만, 제사성이나 용출 용이성 등의 관점에서, 폴리스티렌이나 공중합 폴리에스테르가 바람직하게 사용된다.

[0125] 본 발명에서 사용되는 해도형 복합 섬유에 있어서의 바다 성분과 섬 성분의 질량 비율은, 바다 성분:섬 성분=10:90 내지 80:20의 범위인 것이 바람직하다. 바다 성분의 질량 비율이 10질량% 이상이면 섬 성분이 충분히 극세화되기 쉬워진다. 또한, 바다 성분의 질량 비율이 80질량% 이하이면, 용출 성분의 비율이 적기 때문에 생산성이 향상된다. 바다 성분과 섬 성분의 질량 비율은, 보다 바람직하게는, 바다 성분:섬 성분=20:80 내지 70:30의 범위이다.

[0126] 또한, 섬유질 기재는 섬유가 얽힌 부직포의 형태를 취하는 것이 바람직하고, 전술한 바와 같이 단섬유 부직포에서도 장섬유 부직포에서도 사용할 수 있지만, 단섬유 부직포이면, 인공 피혁의 두께 방향을 향하는 섬유가 장섬유 부직포에 비하여 많아지고, 기모 처리를 했을 때의 인공 피혁의 표면에 높은 치밀감을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0127] 섬유질 기재로서 단섬유 부직포를 사용하는 경우에는, 얻어진 극세 섬유 발현형 섬유에, 바람직하게는 권축 가공을 실시하고, 소정 길이로 커트 가공하여 원면을 얻는다. 권축 가공이나 커트 가공은, 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0128] 다음으로, 얻어진 원면을, 크로스 래퍼 등에 의해 섬유 웹으로 하고, 얽히게 함으로써 단섬유 부직포를 얻는다. 섬유 웹을 얽히게 해서 단섬유 부직포를 얻는 방법으로서는, 니들 펀치 처리나 워터 제트 펀치 처리 등을 사용할 수 있다.

[0129] 또한, 얻어진 단섬유 부직포를 직물과 적층하고, 그리고 얽힘 일체화시키는 것이 바람직하다. 단섬유 부직포와 직물의 얽힘 일체화에는, 단섬유 부직포의 편면 혹은 양면에 직물을 적층하거나, 혹은 복수매의 단섬유 부직포

웹의 사이에 직물을 끼운 후에, 니들 펀치 처리나 워터 제트 펀치 처리 등에 의해 단섬유 부직포와 직물의 섬유끼리를 얽히게 할 수 있는 것이 바람직하다.

[0130] 니들 펀치 처리 혹은 워터 제트 펀치 처리 후의 극세 섬유 발현형 섬유를 포함하는 단섬유 부직포의 겉보기 밀도는 0.15g/㎤ 이상 0.45g/㎤ 이하인 것이 바람직하다. 겉보기 밀도를 바람직하게는 0.15g/㎤ 이상으로 함으로써, 섬유질 기재가 충분한 형태 안정성과 치수 안정성이 얻어진다. 한편, 겉보기 밀도를 바람직하게는 0.45g/㎤ 이하로 함으로써, 고분자 탄성체 전구체를 부여하기 위한 충분한 공간을 유지할 수 있다.

[0131] 이와 같이 하여 얻어진 부직포는, 치밀화의 관점에서, 건열 혹은 습열 또는 그 양자에 의해 수축시켜서, 더욱 고밀도화하는 것이 바람직한 양태이다. 또한, 부직포는 캘린더 처리 등에 의해, 두께 방향으로 압축할 수도 있다.

[0132] 해도형 복합 섬유를 사용한 경우의 당해 복합 섬유의 바다 성분을 제거하기 위한 탈해 처리는, 섬유질 기재에 대한 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액의 부여 전 또는/및 부여 후에 행할 수 있다. 수분산액 부여 전에 탈해 처리를 행하면, 극세 섬유에 직접 고분자 탄성체가 밀착되는 구조로 되기 쉽고, 극세 섬유를 강하게 파지할 수 있다는 점에서, 인공 피혁의 내마모성이 양호해지기 쉽다. 수분산액 부여 후에 탈해 처리를 행하면, 극세 섬유와 고분자 탄성체의 사이에 적당한 공간이 생겨 인공 피혁의 질감이 유연해지기 쉽다.

[0133] 해도형 복합 섬유를 사용하는 경우의 섬유 극세화 처리(탈해 처리)는, 예를 들어 용제 중에 해도형 복합 섬유를 침지하고, 착액함으로써 행할 수 있다. 바다 성분을 용해하는 용제로서는, 수산화나트륨 등의 알칼리 수용액이나 열수를 사용할 수 있다.

[0134] 극세 섬유 발현 공정에서는, 연속 염색기, 바이브로 워셔형 탈해기, 액류 염색기, 윈스 염색기 및 지거 염색기 등의 장치를 사용할 수 있다.

[0135] 한편, 섬유질 기재에 셀룰로오스 유도체나 폴리비닐알코올(이하, PVA라고 약기하는 경우가 있음) 등의 저해제를 부여한 후에, 수분산액을 부여함으로써, 섬유질 기재와 고분자 탄성체의 밀착성을 낮출 수 있어, 더욱 유연한 질감을 달성할 수도 있다.

[0136] 상기 저해제 부여는, 해도 구조의 섬유 탈해 처리 전 또는 후 중 어느 것이어도 행할 수 있다. 탈해 처리의 전에 저해제를 부여함으로써, 섬유의 단위 면적당 중량이 낮아져 섬유질 기재의 항장력이 저하된 경우에 있어서도, 섬유질 기재의 형태 유지력을 높일 수 있다. 이 때문에, 얇은 인공 피혁도 안정적으로 가공할 수 있는 것 외에도, 탈해 처리 공정에서의 섬유질 기재의 두께 유지율을 높일 수 있어, 섬유질 기재의 고밀도화를 억제할 수 있다. 한편, 상기 저해제 부여를 탈해 처리 후에 행함으로써, 섬유질 기재의 고밀도화를 실현할 수 있기 때문에, 목적에 따라 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

[0137] 상기 저해제로서는, 섬유질 기재의 보강 효과가 높고, 물에 용출되기 어렵다는 점에서, PVA가 바람직하게 사용된다. PVA 중에서도, 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액을 부여할 때에 저해제가 용출되기 어렵고, 또한 보다 극세 섬유와 고분자 탄성체의 밀착을 저해할 수 있다는 관점에서, 보다 물에 난용성인 고비누화도 PVA를 적용하는 것이 보다 바람직한 양태이다.

[0138] 고비누화도 PVA는, 비누화도가 95% 이상 100% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 98% 이상 100% 이하이다. 비누화도를 95% 이상으로 함으로써, 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액의 부여 시의 PVA 용출을 억제할 수 있다.

[0139] PVA의 중합도는, 500 이상 3500 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 500 이상 2000 이하이다. PVA의 중합도를 500 이상으로 함으로써, 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액의 부여 시의 PVA의 용출을 억제할 수 있다. 또한, PVA의 중합도를 3500 이하로 함으로써, PVA 용액의 점도가 너무 높아지지 않고, 안정적으로 섬유질 기재에 고비누화도 PVA를 부여할 수 있다.

[0140] 섬유질 기재에 대한 PVA의 부여량은, 섬유질 기재의 섬유질량에 대하여 0.1질량% 이상 50질량% 이하이며, 바람직하게는 1질량% 이상 45질량% 이하이다. PVA의 부여량을 0.1질량% 이상으로 함으로써, 유연성과 질감이 양호한 시트형상물이 얻어지고, PVA의 부여량을 50질량% 이하로 함으로써, 가공성이 좋고, 내마모성 등의 물리특성이 보다 양호한 시트형상물이 얻어진다.

[0141] <고분자 탄성체의 부여 공정>

[0142] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법은, 극세 섬유 발현형 섬유 또는 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 친수성

기를 갖는 고분자 탄성체 전구체와, 일반식 (1)로 나타내어지는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 상기 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상 5질량부 이하를 함유하는 수분산액을 함침시킨 후에, 상기 고분자 탄성체 전구체를 응고시킨다.

[0143] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 친수성기를 갖는 고분자 탄성체 전구체를 섬유질 기재에 부여한다.

[0144] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 상기 고분자 탄성체 전구체가 폴리에테르 디올 및/또는 폴리카르보네이트 디올을 구성 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 이유는 전술한 (1-6) 고분자 탄성체 전구체의 구성의 항목에서 설명한 바와 같다.

[0145] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 고분자 탄성체 전구체의 응고는, 건열 응고법이나 액중 응고법 등의 당 분야에서 통상 이용되는 응고 방법을 적용할 수 있지만, 건열 응고법에서는 가열 시에 수분의 증발에 수반하는 마이그레이션 작용에 의해 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물이, 응고하는 고분자 탄성체로부터 괴리하기 쉬운 경향이 있고, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물이 고분자 탄성체 내에 포함되기 쉬워 액중 응고법을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0146] 건열 응고법을 이용하는 경우, 수분산액을 섬유질 기재에 부여 후, 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 가열 처리하고, 건열 응고시킴으로써, 섬유질 기재에 고분자 탄성체 전구체를 부여하는 것이 바람직하다.

[0147] 또한, 액중 응고법으로서는, pH1 이상 pH3 이하의 응고 용매로 응고 처리를 행하는 산 응고법 또는 80℃ 이상 100℃ 이하의 열수로 응고 처리를 행하는 열수 응고법 등을 이용할 수 있다.

[0148] 액중 응고법으로서 산 응고법을 이용하는 경우, 응고 용매로서는, pH1 이상, 바람직하게는 pH1.5 이상으로 함으로써 고분자 탄성체 전구체의 열화를 방지할 수 있다. 또한, pH3 이하, 바람직하게는 pH2.5 이하로 함으로써, 고분자 탄성체 전구체의 응고를 촉진시킬 수 있다. 응고 용매의 액온은, 고분자 탄성체 전구체의 응고를 촉진시키기 위해서, 액온 20℃ 이상인 것이 바람직하고, 30℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 40℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 고분자 탄성체 전구체의 열화를 방지하기 위해서, 응고 용매의 액온은 90℃ 이하인 것이 바람직하고, 80℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 70℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 응고 용매의 종류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 취급의 용이함 등의 관점에서, 포름산, 황산 등이 바람직하게 사용된다.

[0149] 수분산액 중의 고분자 탄성체 전구체의 농도(수분산액 100질량부 중의 고분자 탄성체 전구체의 함유량)는 수분산액의 저장 안정성의 관점에서, 10질량부 이상 50질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량부 이상 40질량부 이하이다.

[0150] 본 발명에 사용하는 수분산액은, 저장 안정성이나 제막성 향상을 위해서, 수용성 유기 용제를 수분산액 100질량부 중에 40질량부 이하 함유하고 있어도 되지만, 제막 환경의 보전 등의 측면에서, 수용성 유기 용제의 함유량은 1질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0151] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에 있어서, 건열 응고법을 이용하는 경우, 수분산액 중에 무기염을 함유할 수 있다. 무기염을 함유함으로써, 수분산액에 감열 응고성을 부여할 수 있다. 본 발명에 있어서, 감열 응고성이란, 수분산액을 가열할 때에, 어떤 온도(감열 응고 온도)에 도달하면 수분산액의 유동성이 감소되고, 응고되는 성질을 말한다.

[0152] 건열 응고법을 이용하는 경우, 고분자 탄성체 전구체가 감열 응고성을 갖지 않으면, 고분자 탄성체 전구체가 수분의 증발과 함께 시트 표면으로 이행하는, 마이그레이션 현상이 발생한다. 또한, 수분의 증발과 함께 섬유의 주위에 고분자 탄성체 전구체가 편재된 상태에서 응고가 진행되기 때문에, 고분자 탄성체가 섬유 주위를 덮고, 그 움직임을 강하게 구속한 구조로 된다. 이들에 의해, 인공 피혁의 질감은 현저하게 경화된다.

[0153] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 수분산액에 가교제를 함유하는 것이 바람직하다. 가교제에 의해 고분자 탄성체에 3차원 그물눈 구조를 도입함으로써, 내마모성 등의 물성을 향상시킬 수 있다.

[0154] 상기 수분산액에 있어서의 가교제의 농도는, 고분자 탄성체 전구체 100질량부에 대하여 1질량부 이상, 보다 바람직하게는 2질량부 이상으로 함으로써 가교제에 의해 고분자 탄성체에 3차원 그물눈 구조를 보다 많이 도입할 수 있어, 내마모성 등이 우수한 인공 피혁을 얻을 수 있다. 또한, 가교제의 농도를 고분자 탄성체 전구체 100질량부에 대하여 10질량부 이하, 보다 바람직하게는 7질량부 이하로 함으로써, 고분자 탄성체가 형성될 때에, 과잉의 가교제가 고분자 탄성체 전구체의 응고를 저해해버리는 것을 억제하고, 내마모성 등의 물성의 저하를 억제하기 쉬워진다.

[0155] 또한, 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에 따른 가교제는 카르보디이미드계 가교제 및/또는 블록 이소시아네이트 가교제인 것이 바람직하다. 가교제에 의해, 인공 피혁 중의 고분자 탄성체의 분자 내에, 내광성이나 내열성, 내마모성 등의 물성 및 유연성이 우수한 N-아실 우레아 결합 및/또는 이소 우레아 결합에 의해 3차원 가교 구조를 부여시킬 수 있고, 인공 피혁의 유연성을 유지하면서, 내구성이나 내마모성 등의 물성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

[0156] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 수분산액에 일반식 (1)의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 일반식 (1)의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물에 의해 후술하는 수분산액의 점도를 조정할 수 있고, 고분자 탄성체 전구체가 수분의 증발과 함께 시트 표면으로 이행하는, 마이그레이션 현상을 억제할 수 있다.

[0157] 또한, 본 발명에 있어서는, 일반식 (1)의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물 이외에, 추가로 증점제도 병용할 수 있다. 이 「증점제」란, 수분산액에 함유됨으로써, 수분산액의 점도를 조정할 수 있는 것이며, 이와 같은 증점제는, 비이온계, 음이온계, 양이온계 및 양쪽 이온계의 증점제를 적용할 수 있다.

[0158] 상기와 같은 증점제의 종류로서는, 회합형 증점제와 수용성 고분자형 증점제 중에서 선택할 수 있다.

[0159] 회합형 증점제로서는, 우레탄 변성 화합물이나 아크릴 변성 화합물이나 그것들의 공중합 화합물 등을 적용할 수 있다.

[0160] 수용성 고분자형 증점제로서는, 천연 고분자 화합물, 반합성 고분자 화합물 및 합성 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0161] 천연 고분자 화합물로서는, 타마린드 검, 구아 검, 로스트빈 검, 트라가칸트 검, 전분, 덱스트린, 젤라틴, 아가로오스, 카제인, 커들란 등의 비이온성의 것이나, 크산탄 검, 카라기난, 아라비아 검, 펙틴, 콜라겐, 콘드로이틴 황산 소다, 히알루론산 소다, 카르복시메틸 전분, 인산 전분 등의 음이온성의 것이나, 양이온 전분, 키토산 등의 양이온성의 것을 들 수 있다.

[0162] 반합성 고분자 화합물로서는, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스, 가용성 전분, 메틸 전분 등의 비이온성의 것이나, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시메틸 전분 및 알긴산염 등의 음이온성의 것을 들 수 있다.

[0163] 합성 고분자 화합물로서는, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리메틸비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리이소프로필아크릴아미드 등의 비이온성의 것이나, 카르복시비닐 폴리머나 폴리아크릴산나트륨, 폴리스티렌술폰산 소다 등의 음이온성의 것이나, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트4급염, 디메틸디알릴암모늄 클로라이드, 폴리아미딘, 폴리비닐 이미다졸린 및 폴리에틸렌이민 등의 양이온성의 것을 들 수 있다.

[0164] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법에서는, 고분자 탄성체 전구체를 섬유질 기재에 부여시키고, 응고시킨 후에, 큐어 처리를 실시해도 된다. 건조에 의한 큐어 처리에서의 가열 온도는 120℃ 이상 180℃ 이하이다. 큐어 처리의 효과를 높여, 내구성이나 내마모성 등의 고물성화를 행하기 위해서, 바람직하게는 140℃ 이상, 보다 바람직하게는 145℃ 이상이다. 고분자 탄성체의 열 열화를 억제하기 위해서, 바람직하게는 175℃ 이하, 보다 바람직하게는 170℃ 이하이다.

[0165] <마무리 공정>

[0166] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법은, 인공 피혁을 염색하는 염색 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이 염색 처리로서는, 당 분야에서 통상 사용되는 각종 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들어 지거 염색기나 액류 염색기를 사용한 액류 염색 처리, 연속 염색기를 사용한 써모졸 염색 처리 등의 침염 처리, 혹은 롤러 날염, 스크린 날염, 잉크젯 방식 날염, 승화 날염 및 진공 승화 날염 등에 의한 입모면으로의 날염 처리 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 미기모 인공 피혁 또는 인공 피혁의 염색과 동시에 문지름 효과를 부여하여 미기모 인공 피혁 또는 인공 피혁을 유연화할 수 있다는 점에서, 액류 염색기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서, 염색 후에 각종 수지 마무리 가공을 실시할 수 있다.

[0167] 본 발명에서 사용되는 염료는, 섬유질 기재를 구성하는 섬유의 종류에 맞춰서 선택하면 되며, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 폴리에스테르계 섬유이면 분산 염료를 사용할 수 있고, 폴리아미드계 섬유이면 산성 염료나 금 함유 염료를 사용할 수 있으며, 또한 그들의 조합을 사용할 수 있다. 분산 염료로 염색한 경우에는, 염색 후에 환원 세정을 행해도 된다.

[0168] 염색 시에 염색 조제를 사용하는 것도 바람직한 양태이다. 염색 조제를 사용함으로써, 염색의 균일성이나 재현성을 향상시킬 수 있다. 또한, 염색과 동욕 또는 염색 후에, 예를 들어 실리콘 등의 유연제, 대전 방지제, 발수제, 난연제, 내광제 및 항균제 등을 사용한 마무리제 처리를 실시할 수 있다.

[0169] 본 발명에서는, 염색 공정의 전후에 막론하고, 제조 효율의 관점에서, 두께 방향으로 반절하는 것도 바람직한 양태이다.

[0170] 본 발명의 인공 피혁의 제조 방법은, 염색 공정의 전후를 막론하고, 기모 공정을 포함하는 것도 바람직한 양태이다. 입모를 형성하는 방법은, 특별히 한정되지는 않고 샌드페이퍼 등에 의한 버핑 등, 당 분야에서 통상 행해지는 각종 방법을 이용할 수 있다. 입모 길이는 너무 짧으면 우미한 외관이 얻어지기 어렵고, 너무 길면, 필링이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다는 점에서, 입모 길이는 0.2㎜ 이상 1.0㎜ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0171] 기모 처리를 실시하는 경우에는, 기모 처리의 전에 실리콘 에멀션 등의 활제를 인공 피혁의 표면에 부여할 수 있다. 또한, 기모 처리의 전에 대전 방지제를 부여함으로써, 연삭에 의해 인공 피혁으로부터 발생한 연삭 가루가 샌드페이퍼 위에 퇴적되기 어려워진다. 이와 같이 하여, 인공 피혁이 형성된다.

[0172] 또한, 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 필요에 따라서 그 표면에 의장성을 가할 수 있다. 예를 들어, 퍼포레이션 등의 천공 가공, 엠보스 가공, 레이저 가공, 핀 소닉 가공 및 프린트 가공 등의 후속 가공 처리를 실시할 수 있다.

[0173] **실시예**

[0174] 다음으로, 실시예를 사용하여 본 발명의 인공 피혁에 대하여, 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지는 않는다.

[0175] [평가 방법]

[0176] (1) 인공 피혁의 유연성 평가

[0177] JIS L1913: 2010 「일반 부직포 시험 방법」의 6.7 「강연도」의, 6.7.3에 기재된 「41.5° 캔틸레버법」에 기초하여, 세로 방향으로 25㎜×250㎜의 시험편을 6매 제작하고, 41.5° 각도의 경사면을 갖는 수평대로 놓고, 시험편을 미끄러지게 하여 시험편의 일단의 중앙점이 경사면과 접했을 때의 스케일을 읽어, 굽힘 길이의 6매의 평균값을 구하였다.

[0178] (2) 인공 피혁의 가속 열화 시험

[0179] 가속 열화 시험으로서, 에스펙(주) 제조 「PR-2J」를 사용하여 70℃, 상대 습도 95%의 공간에 10㎝ 사방의 인공 피혁을 2주일 정치시키는 가속 열화 시험(정글 시험)을 행하였다.

[0180] (3) 인공 피혁의 마모 평가

[0181] JIS L1096: 2010에 기초하여, 마모 평가를 행하였다. 마틴데일 마모 시험기로서, James H. Heal & Co. 제조 「Model 406」을 사용하고, 표준 마찰천으로서 동사의 「ABRASTIVE CLOTH SM25」를 사용하였다. 전술한 가속 열화 시험 후의 인공 피혁에 12kPa의 하중을 가하고, 마모 횟수는 50000회로 하였다. 마모 전후의 인공 피혁의 질량을 사용하여, 하기의 식에 의해 마모 감량을 산출하였다.

[0182] 마모 감량(㎎)=마모 전의 질량(㎎)-마모 후의 질량(㎎)

[0183] 또한, 마모 감량은 소수점 첫째 자리의 값을 반올림한 값을 마모 감량으로 하였다.

[0184] (4) 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량

[0185] 인공 피혁을 N,N-디메틸포름아미드에 밤새 침지시키고, 고분자 탄성체 및 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 용출시킨 용액을 140℃에서의 가열 건조에 의해 농축하고, 고형화시켰다. 얻어진 고형물에 대하여 25℃의 톨루엔을 첨가하고, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물만을 용출시켰다. 이 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하는 용액을 가열 건조한 후에, 고분자 탄성체 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 양을 측정하였다.

[0186] (5) 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 함유하는 수분산액의 점도

[0187] 조제한 고분자 탄성체 전구체와 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 포함하는 수분산액에 대하여, JIS K7117-

1(1999)에 기초하여, 액온도 25℃에서, 측정하였다.

[0188] [섬유질 기재용 부직포 A의 제조 방법]

[0189] 바다 성분으로서 SSIA(5-술포이소프탈산나트륨) 8몰% 공중합 폴리에스테르를 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분이 43질량%, 섬 성분이 57질량%의 복합 비율로, 섬 수가 16섬/1필라멘트, 평균 단섬유 직경이 20㎛의 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51㎜로 커트하여 스테이플로 하고, 카드 및 크로스 래퍼를 통하여 섬유 웹을 형성하고, 니들 펀치 처리에 의해, 단위 면적당 중량이 550g/㎡이고, 두께가 3.0㎜인 부직포를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻어진 부직포를, 98℃의 온도의 탕중에 2분간 침지시켜 수축시키고, 100℃의 온도에서 5분간 건조시켜서, 섬유질 기재용 부직포 A로 하였다.

[0190] [섬유질 기재용 부직포 B의 제조 방법]

[0191] 바다 성분으로서 SSIA(5-술포이소프탈산나트륨) 8몰% 공중합 폴리에스테르를 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분이 43질량%, 섬 성분이 57질량%의 복합 비율로, 섬수가 16섬/1필라멘트, 평균 단섬유 직경이 28.9㎛의 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51㎜로 커트하여 스테이플로 하고, 카드 및 크로스 래퍼를 통하여 섬유 웹을 형성하고, 니들 펀치 처리에 의해, 단위 면적당 중량이 550g/㎡로, 두께가 3.0㎜인 부직포를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻어진 부직포를, 98℃의 온도의 탕중에 2분간 침지시켜 수축시키고, 100℃의 온도에서 5분간 건조시켜서, 섬유질 기재용 부직포 B로 하였다.

[0192] [고분자 탄성체 전구체 A의 제조 방법]

[0193] 고분자 폴리올로서 수 평균 분자량(Mn)이 2000인 폴리헥사메틸렌카르보네이트, 유기 디이소시아네이트로서 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소 첨가 MDI), 친수성기를 갖는 활성 수소 성분 함유 화합물로 하여 측쇄에 폴리에틸렌글리콜을 갖는 디올 화합물 및 2,2-디메틸올프로피온산을 사용하고, 아세톤 용매 중에서 프리폴리머를 제작하였다. 쇄 신장제로서 에틸렌글리콜과 에틸렌디아민과 물을 첨가하여, 교반하였다. 감압화에서 아세톤을 제거하여 고분자 탄성체 전구체 A의 수분산액을 얻었다.

[0194] [실시예 1]

[0195] (섬유질 기재의 형성 공정)

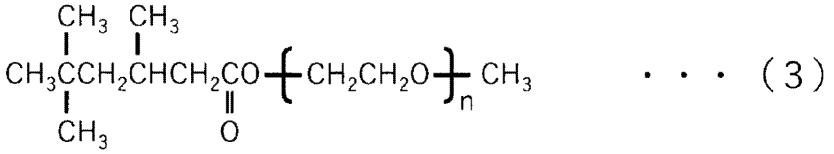
[0196] 섬유질 기재용 부직포 A에, 비누화도 99%, 중합도 1400의 PVA(닛폰 고세이 가가쿠(주) 제조「NM-14」)의 10질량% 수용액을 함침시키고, 140℃의 온도에서 10분간 가열 건조를 행하고, 섬유질 기재용 부직포의 섬유질량에 대한 PVA의 부착량이 30질량%인 PVA 부여 시트를 얻었다.

[0197] 얻어진 PVA 부여 시트를, 95℃의 온도로 가열한 농도 8g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 30분간 처리를 행하고, 해도형 복합 섬유의 바다 성분을 제거한 극세 섬유를 포함하는 섬유질 기재(PVA 부여 극세 섬유 부직포)를 얻었다.

[0198] (고분자 탄성체의 부여 공정)

[0199] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대하여 하기 일반식 (3)으로 표시되는 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물(점도: 6000mPa·s, 수 평균 분자량: 2000, 에틸렌옥사이드 골격의 반복 단위수(n): 50)의 고형분의 함유량이 1.5질량부(표 1에서는, 이 고분자 탄성체 전구체의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량을 「수분산액 중의 함유량」이라고 약기함), 블록 이소시아네이트계 가교제(Covestro사 제조 「IMPRAFIX 2794」)의 고형분의 함유량이 5질량부, 아크릴계 증점제의 고형분 함유량이 3질량부가 되도록 첨가하고, 물에 의해 전체를 고형분의 함유량을 19질량%로 조제하고, 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 점도 2000mPa·s의 수분산액을 얻었다. 상기 PVA 부여 극세 섬유 부직포에 상기 수분산액을 함침시킨 후에, pH2.3의 포름산 수용액에서 60℃, 20분간 처리함으로써 고분자 탄성체 전구체 A를 응고시키고, 이어서 큐어 처리(160℃의 온도의 열풍에서 20분간 건조)함으로써, PVA 부여 극세 섬유 부직포의 극세 섬유 100질량부에 대하여 고분자 탄성체가 50질량부 부여된, 두께가 2.00㎜인 고분자 탄성체 부여 극세 섬유 부직포를 얻었다.

[0200] 얻어진 고분자 탄성체 부여 극세 섬유 부직포를, 95℃로 가열한 수중에 침지하여 10분 처리를 행하고, 부여한 PVA를 제거하여 인공 피혁을 얻었다.



[0201]

[0202] (마무리 공정)

[0203] 얻어진 인공 피혁을 두께 방향으로 수직으로 반절하고, 반절면의 반대측을 샌드페이퍼 번수 180번의 엔드리스 샌드페이퍼로 연삭함으로써, 두께가 0.75㎜인 입모를 갖는 인공 피혁을 얻었다.

[0204] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 70㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 15㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량(표 1에서는 「고분자 탄성체 중의 함유량」이라고 약기함)은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.7질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0205] [실시예 2]

[0206] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량 및 고분자 탄성체 전구체 A를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0207] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 90㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 20㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.5질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0208] [실시예 3]

[0209] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량 및 고분자 탄성체 전구체 A를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0210] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 55㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 28㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 2.0질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0211] [실시예 4]

[0212] 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 물에 용해시켰을 때의 용액 점도, 수 평균 분자량, 에틸렌옥사이드 골격의 반복 단위수 (n), 및 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량을 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0213] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 110㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 25㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 1.0질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0214] [실시예 5]

[0215] 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 물에 용해시켰을 때의 용액 점도, 수 평균 분자량, 에틸렌옥사이드 골격의 반복 단위수 (n), 및 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0216] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다.

이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 120㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 30㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.9질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0217] [실시예 6]

[0218] PVA 부여 극세 섬유 부직포에 수분산액을 함침시킨 후에, 120℃의 열풍에서 20분간의 건열 처리에 의해 고분자 탄성체 전구체 A를 건열 응고시킨 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0219] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 120㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 30㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.2질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0220] [실시예 7]

[0221] 섬유질 기재용 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 B를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0222] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 5.5㎛의 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 100㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 18㎎이며, 유연한 질감과 우수한 내구성을 갖고 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.7질량부였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0223] [비교예 1]

[0224] 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0225] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 160㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 38㎎이며, 질감이 딱딱하고, 내구성이 떨어져 있었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0226] [비교예 2]

[0227] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량 및 고분자 탄성체 전구체를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0228] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 190㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 40㎎이며, 질감이 딱딱하고, 내구성이 떨어져 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 5.5질량부였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0229] [비교예 3]

[0230] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 물에 용해시켰을 때의 용액 점도, 수 평균 분자량, 에틸렌옥사이드 골격의 반복 단위수 (n), 및 고분자 탄성체 전구체 A를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0231] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 170㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 33㎎이며, 질감이 딱딱하고, 내구성이 떨어져 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 1.5질량부였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0232] [비교예 4]

[0233] 고분자 탄성체 전구체 A의 고형분 100질량부에 대한 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 고형분 함유량, 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 물에 용해시켰을 때의 용액 점도, 수 평균 분자량, 에틸렌옥사이드 골격의 반복 단위수(n) 및 고분자 탄성체 전구체 A를 포함하는 수분산액의 점도를 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실시하였다.

[0234] 얻어진 입모를 갖는 인공 피혁을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건하에서 흑색으로 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.8㎛인 인공 피혁을 얻었다. 얻어진 인공 피혁의 굽힘 길이는 220㎜, 가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량은 50㎎이며, 질감이 딱딱하고, 내구성이 떨어져 있었다. 또한, 인공 피혁에 있어서의 고분자 탄성체 중의 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물의 함유량은, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 0.6질량부였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
수분산액의 점도 (mPa·s)		2000	1800	4500	2000	4000	2000	2000
섬유질 기재용 부직포		A	A	A	A	A	A	B
응고 방법		산 응고법	산 응고법	산 응고법	산 응고법	산 응고법	건열 응고법	산 응고법
에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물	물에 용해시켰을 때의 용액 점도 (mPa·s)	6000	6000	6000	3000	10000	6000	6000
	수평균 분자량 (-)	2000	2000	2000	900	4000	2000	2000
	에틸렌옥사이드 골격의 반복 수 (-)	50	50	50	20	150	50	50
	수분산액 중의 함유량 (질량부)	1.5	1.0	5.0	3.0	1.5	1.5	1.5
	고분자 탄성체 중의 함유량 (질량부)	0.7	0.5	2.0	1.0	0.9	0.2	0.7
굽힘 길이 (mm)		70	90	55	110	120	120	100
가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량 (mg)		15	20	28	25	30	30	18

[0235]

표 2

[0236]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
수분산액의 점도 (mPa·s)		1000	5000	1500	6000
섬유질 기재용 부직포		A	A	A	A
응고 방법		산 응고법	산 응고법	산 응고법	산 응고법
에틸렌옥사이드 골격을 갖는 화합물	물에 용해시켰을 때의 용액 점도 (mPa·s)	—	6000	2500	15000
	수평균 분자량 (-)	—	2000	400	12000
	에틸렌옥사이드 골격의 반복 수 (-)	—	50	8	250
	수분산액 중의 함유량 (질량부)	—	12.0	4.0	1.0
	고분자 탄성체 중의 함유량 (질량부)	—	5.5	1.5	0.6
굽힘 길이 (mm)		160	190	170	220
가속 열화 시험(정글 시험) 후의 마모 감량 (mg)		38	40	33	50

산업상 이용가능성

[0237] 본 발명에 의해 얻어지는 인공 피혁은, 가구, 의자 및 벽재나, 자동차, 전철 및 항공기 등의 차량 실내에 있어서의 좌석, 천장 및 내장 등의 표피재로서 매우 우미한 외관을 갖는 내장재, 셔츠, 재킷, 캐쥬얼 슈즈, 스포츠화, 신사화 및 숙녀화 등의 구두의 어퍼, 트림 등, 가방, 벨트, 지갑 등, 및 그것들의 일부에 사용한 의료용 자재, 와이핑 클로스, 연마포 및 CD 커튼 등의 공업용 자재로서 적합하게 사용할 수 있다.