

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月5日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/084253 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/564 (2006.01) *D06M 15/333* (2006.01)
D06M 11/00 (2006.01) *D06N 3/14* (2006.01)
D06M 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081891
- (22) 国際出願日: 2013年11月27日(27.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-261805 2012年11月30日(30.11.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小出 現(KOIDE, Gen); 〒5208558 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 Shiga (JP). 西村 誠(NISHIMURA, Makoto); 〒5208558 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 Shiga (JP). 土本 貴大(TSUCHIMOTO, Takahiro); 〒5032395 岐阜県安八郡神戸町大字安次900番地の1 東レ株式会社 岐阜工場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 岩谷 龍(IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番31号 京阪堂島ビル3階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SHEET-SHAPED OBJECT AND PROCESS FOR PRODUCING SAID SHEET-SHAPED OBJECT

(54) 発明の名称: シート状物及びそのシート状物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a process for producing a sheet-shaped object which has a piled graceful appearance and a soft texture and which has even better wear resistance, the process being characterized in that the following steps (1) to (5) are conducted successively. (1) A step in which a polyvinyl alcohol having a degree of saponification of 98% or higher and a degree of polymerization of 800-3,500 is dissolved in water to obtain an aqueous polyvinyl alcohol solution in which the contents of methyl acetate, acetic acid, and methanol are 50 ppm or less each; (2) a step in which the polyvinyl alcohol is imparted to a fibrous base that comprises, as the main constituent component, fibers capable of forming ultrafine fibers, in an amount of 0.1-50 mass% relative to the fibers of the fibrous base; (3) a step in which ultrafine fibers having an average single-fiber diameter of 0.3-7 μm are formed from the fibrous base obtained in the step (2); (4) a step in which a water dispersion type polyurethane is imparted to the fibrous base obtained in the step (3); and (5) a step in which the polyvinyl alcohol is removed from the fibrous base obtained in the step (4).

(57) 要約: 本発明は、立毛を有する優美な外観と柔軟な風合いを達成し、さらに良好な耐摩耗性を有するシート状物の製造方法を提供するものであり、次の(1)～(5)の工程を順に行うことを特徴とする。

(1) ケン化度が98%以上であり、重合度が800～3500であるポリビニルアルコールを水に溶解させて、酢酸メチル、酢酸、メタノールが各々50ppm以下のポリビニルアルコール水溶液を得る工程、(2) 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に、該ポリビニルアルコールを該繊維質基材の繊維質量に対し0.1～50質量%付与する工程、(3) 上記(2)の工程で得られた繊維質基材から、平均単繊維直径が0.3～7μmの極細繊維を発現する工程、(4) 上記(3)の工程で得られた繊維質基材に、水分散型ポリウレタンを付与する工程、(5) 上記(4)の工程で得られた繊維質基材から、ポリビニルアルコールを除去する工程。



WO 2014/084253 A1

明 細 書

発明の名称：シート状物及びそのシート状物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バインダー樹脂に水分散型ポリウレタンを用いることで、製造工程における有機溶剤の使用量を少なくし、環境に配慮したシート状物において、良好な柔軟性と高級な外観品位を両立し、かつ良好な耐摩耗性を有するシート状物及びそのシート状物の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 主として繊維質基材とポリウレタンからなるシート状物は、天然皮革にない優れた特徴を有しており、種々の用途に広く利用されている。とりわけ、ポリエステル系繊維質基材を用いた皮革様シート状物は、耐光性に優れているため、衣料や椅子張りおよび自動車内装材用途等にその使用が年々広がってきた。

[0003] かかるシート状物を製造するにあたっては、繊維質基材にポリウレタンの有機溶剤溶液を含浸せしめた後、得られた繊維質基材を、ポリウレタンの非溶媒である水または有機溶剤／水の混合溶液中に浸漬してポリウレタンを湿式凝固せしめる工程が、一般的に採用されている。かかるポリウレタンの溶媒である有機溶剤としては、N，N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」とも表す。）等の水混和性有機溶剤が用いられており、例えば、不織布にポリビニルアルコール（以下、「PVA」とも表す。）水溶液を含浸して繊維シート状物を得、この繊維シート状物をポリウレタン含浸液に浸漬し、さらに、20℃の45%DMF水溶液中でポリウレタンを湿式凝固させた後、85℃の熱水でDMFとポリビニルアルコールを除去してシート状物を製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、一般的に有機溶剤は、人体や環境への有害性が高いことから、シート状物の製造に際しては有機溶剤を使用しない手法が強く求められている。

[0004] その具体的な解決手段として、例えば、従来の有機溶剤タイプのポリウレ

タンに代えて、水中にポリウレタンを分散させた水分散型ポリウレタンを用いる方法が検討されている。しかしながら、繊維質基材に水分散型ポリウレタンを含浸し、付与したシート状物は、風合いが硬くなるという課題がある。この課題の主な要因は、ポリウレタンが繊維質基材の繊維と強く接着することである。このような課題を解消するための検討として、従来の有機溶剤タイプのポリウレタンを適用した製造工程と同様に、繊維とポリウレタンの接着を部分的に阻害し、繊維とポリウレタンの間に空隙を作るために、繊維質基材に予めPVAを付与し、その後ポリウレタンを付与し、次いでPVAを除去する方法が提案されている（特許文献2参照）。

[0005] ここで、PVAは水溶性であるため、繊維質基材にPVAを付与した後に水に濡らすと、PVAは溶解・脱落するので、そのような水に濡らす工程におけるPVAの溶解と脱落を抑制するために特許文献2では、(i) アルカリ水溶液による繊維の極細化工程と、(ii) 水分散型ポリウレタンの含浸工程において、以下の手段を採用している。すなわち、前者の繊維の極細化工程での脱落は、アルカリ水溶液中にホウ砂を添加することで抑制しており、他方、後者の水分散型ポリウレタンの含浸工程については、ケン化度98%かつ重合度500のPVAを用いていることにより水へのPVAの脱落を抑制している。しかし、繊維の極細化工程におけるホウ砂の添加効果については、繊維の極細化にはアルカリ水溶液への浸漬時間が長くかかるので、アルカリ水溶液にホウ砂を添加していても完全には水へのPVAの溶解を抑制することはできない。また、水分散型ポリウレタンの含浸工程については、PVAの重合度は低いために水への溶解は完全には抑制できず、水分散型ポリウレタン液への脱落は抑制することはできないので、水分散型ポリウレタン液内にPVAが溶解することで、ポリウレタンと繊維の接着状態を安定して制御することができず、シート状物の風合いは硬くなるという課題があった。

[0006] また、上記(i)(ii)の各工程における課題に対し、不織布シートにケン化度90%以上のPVAを付与し、かつ150~195℃の加熱を行う

ことで、水へのPVAの溶解性を低下させる方法が提案されている（特許文献3参照）。高温の加熱を行うことで、PVAの分子間水素結合を強固にして水への溶解性を低下させているが、温度が高すぎたり、加熱時間が長すぎるとPVAは不溶化して水への再溶解が困難となるため、適正条件の安定化が難しいという課題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2002-30579号公報
特許文献2：特開2003-096676号公報
特許文献3：特許第4644971号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、製造工程における有機溶剤の使用を少なくして環境に配慮したシート状物の製造方法において、立毛を有する優美な外観と柔軟な風合いを両立し、かつ良好な耐摩耗性を有するシート状物の製造方法及びその製造方法によって得られるシート状物を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0009] すなわち、本発明のシート状物の製造方法は、次の1～5の工程を順に行うことを特徴としている。
1. ケン化度が98%以上で、重合度が800～3500であるポリビニルアルコールを水に溶解させて、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ50ppm以下であるポリビニルアルコール水溶液を得る工程、
 2. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に、該ポリビニルアルコール水溶液を付与することで、繊維質基材に含まれる繊維質量に対して該ポリビニルアルコールを0.1～50質量%付与する工程、
 3. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材から、平均単繊維直径が0.3～7 μ mの極細繊維を発現する工程、

4. 該ポリビニルアルコールが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に、水分散型ポリウレタンを付与する工程、

5. 該水分散型ポリウレタンを付与した極細繊維を主構成成分とする繊維質基材から、ポリビニルアルコールを除去する工程。

本発明のシート状物の製造方法の好ましい様態によれば、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ0.1～50ppmであるポリビニルアルコール水溶液を得る工程を経る製造方法である。

本発明のシート状物の製造方法の好ましい態様によれば、極細繊維を発現する工程がアルカリ水溶液で処理する工程である。

本発明のシート状物の製造方法の好ましい様態によれば、前記ポリビニルアルコールを付与し、80～170℃で加熱する工程を含む製造方法である。

本発明のシート状物の製造方法の好ましい態様によれば、前記極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材が織物および／または編物と絡合一体化している。

また、得られるシート状物の密度が0.2～0.7g/cm³であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、環境に配慮した製造工程であっても、従来両立することができなかった優美な外観と柔軟な風合いを達成し、さらに良好な耐摩耗性を有するシート状物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のシート状物の製造方法は、次の1～5の工程をこの順に行うことを特徴とする。

1. ケン化度が98%以上で、重合度が800～3500であるポリビニルアルコールを水に溶解させて、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ50ppm以下であるポリビニルアルコール水溶液を得る工程、

2. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に、該ポリビニルア

ルコール水溶液を付与することで、繊維質基材に含まれる繊維質量に対して該ポリビニルアルコールを0.1～50質量%付与する工程、

3. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材から、平均単繊維直径が0.3～7 μ mの極細繊維を発現する工程、

4. 該ポリビニルアルコールが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に、水分散型ポリウレタンを付与する工程、

5. 該水分散型ポリウレタンを付与した極細繊維を主構成成分とする繊維質基材から、ポリビニルアルコールを除去する工程。

[0012] 本発明のシート状物の製造方法では1～5の工程をこの順に行うことが重要である。極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材にケン化度が98%以上で、重合度が800～3500であるポリビニルアルコール（PVAとも表す）水溶液付与後に、極細繊維発現型繊維から、極細繊維を発現する工程（脱海工程）を行い、次いでPVAが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に水分散型ポリウレタン液を付与し、さらにその繊維質基材からPVAを除去することにより、繊維とポリウレタンの間にPVAと海成分に由来する大きな空隙が生じるとともに、部分的にポリウレタンが極細繊維を直接把持することで、優美な外観および柔軟な風合いとともに、良好な耐摩耗性等の物理特定を発現することができる。

[0013] また、PVA水溶液を繊維質基材に付与し、加熱乾燥すると水中のPVAが水の移動に引きつられて繊維質基材の表層に集中的に付着する、いわゆるマイグレーション現象が発生し、繊維質基材の表層に多く付着して内層に少なく付着する状態となる。PVAをマイグレーションさせることによって、その後に付与する水分散型ポリウレタンは繊維質基材の内層に主に付着することとなる。そして、PVAを除去すると、PVAが多く付着していた繊維質基材の表層近傍では、繊維とポリウレタンの間に空隙が大きく生じ、立毛工程を経たシート状物の表面外観は立毛が束にならずに均一にさばけた優美な外観となる。

[0014] 一方、脱海処理をPVA除去後に行うと、ポリウレタンと極細繊維間に、

PVAを除去したことに起因する空隙と、脱海された海成分に起因する空隙の両方が生成するため、極細繊維を直接ポリウレタンが把持する面積がさらに少なくなり、シート状物の風合いは柔軟となるが、耐摩耗性等の物理特性は悪化する傾向にある。

[0015] [第1の工程]

まず、第1の工程であるケン化度が98%以上で、重合度が800~3500であるPVAを水に溶解させて、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ50ppm以下であるPVA水溶液を得る工程について述べる。

[0016] 酢酸メチル、酢酸、メタノールはPVA合成の前駆体であるポリ酢酸ビニルからケン化度を上げていく過程で生成する物質であり、また十分なケン化がされていない残存ポリ酢酸ビニルの分解によっても生成する物質である。酢酸メチル、酢酸、メタノールは、PVA水溶液における酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ50ppm以下であることで、加熱乾燥時に容易にPVA分子間水素結合が形成され、水（温水含む）や酸、アルカリ水溶液へのPVAの溶解性を抑制することができる。また、PVA分子間水素結合が容易に形成されることから、加熱乾燥温度は80~140℃と、比較的低温とすることができるので、PVAの熱分解を抑えることができる。PVA水溶液における酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度はそれぞれ0.1~50ppmであることがより好ましく、酢酸メチル、酢酸、メタノールがそれぞれ微量に存在することで、これらがPVA分子と弱く水素結合することで、PVA分子間距離が小さくなり、PVA分子間水素結合が容易に形成される。酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ高すぎると、逆にPVA分子間水素結合の形成を阻害するため、より好ましい濃度は0.3~40ppm、さらに好ましくは5~40ppmである。

[0017] なお、PVA水溶液における酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度は次のようにして分析する。24mL加熱管にPVA水溶液1gを入れ、90℃で1時間加熱する。加熱管からガスタイトシリンジで発生ガス0.1mLを採取し、GC/MS（ガスクロマトグラフを直結した質量分析計）に導入して

分析を行う。

- [0018] PVA水溶液における酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度を低下させるためには、水溶液とする前のPVA自体の加熱時の酢酸メチル、酢酸、メタノール発生量が少ないPVAを使用するか、またはPVA水溶液の調製において、PVAを水に溶解するための昇温における加熱時間を長くすればよい。前者については、ケン化度がより高いほど酢酸メチル、酢酸、メタノール発生量は少なくなるため、98%以上の高ケン化度PVAを使用することが好ましい。また、後者については昇温の温度は低すぎると酢酸メチル、酢酸、メタノールを十分除去できないことから、80~100℃が好ましく、加熱時間は短すぎると酢酸メチル、酢酸、メタノールを十分除去できないことから、1時間以上が好ましい。尚、酢酸メチル、酢酸、メタノールは、PVA水溶液から完全に除去されてもよい。
- [0019] 本発明の態様において、繊維質基材に付与するPVAは、ケン化度が98%以上でかつ重合度が800~3500である。PVAのケン化度を98%以上とすることで、水分散型ポリウレタンを付与する際に水分散型ポリウレタン液内にPVAが溶解するのを防ぐことができる。水分散型ポリウレタン液内にPVAが溶解すると、立毛を構成する極細繊維の表面を保護するのに十分な効果が得られないだけでなく、さらにPVAが溶解した水分散型ポリウレタン液を繊維質基材に付与する際、ポリウレタン内部にPVAが取り込まれ、後にPVAを除去することが困難となるため、安定的にポリウレタンと繊維の接着状態を制御できず、風合いは硬くなる。
- [0020] また、PVAは重合度によって水への溶解性が変化し、PVAの重合度は小さいほど、水分散型ポリウレタンを付与する際に、水分散型ポリウレタン液にPVAが溶解する。PVAの重合度は高いほど、PVA水溶液の粘度が高くなり、繊維質基材にPVA水溶液を含浸する際に、繊維質基材内部にPVAを浸透させることができないことから、PVA重合度は好ましくは1000~3000、より好ましくは1200~2500である。
- [0021] 本発明において、PVAは4質量%水溶液の20℃における粘度が10~

70 mPa・sであることが好ましい。PVAの粘度がこの範囲であることで、乾燥時に繊維質基材内部で適度なマイグレーション構造を得ることができ、シート状物の柔軟性と表面外観、耐摩耗性等の物理特性のバランスを得られる。上記粘度を10 mPa・s以上、より好ましくは15 mPa・s以上とすることで、極端なマイグレーション構造となるのを抑えることができる。一方、粘度を70 mPa・s以下、より好ましくは50 mPa・s以下、さらに好ましくは40 mPa・s以下、とすることで、繊維質基材にPVAを含浸しやすくさせることができる。

[0022] 本発明において、PVAのガラス転移温度（T_g）は70～100℃であることが好ましい。PVAのガラス転移温度を70℃以上、より好ましくは75℃以上とすることで、乾燥工程での軟化を防ぎ、繊維質基材の寸法安定性を得ることができ、シート状物の表面外観の悪化を抑えることができる。また、ガラス転移温度を100℃以下、より好ましくは95℃以下とすることで、繊維質基材が硬くなりすぎることによってハンドリング性が悪化するのを防ぐことができる。

[0023] 本発明において、PVAの融点は200～250℃であることが好ましい。PVAの融点を200℃以上、より好ましくは210℃以上とすることで、乾燥工程での軟化を防ぎ、繊維質基材の寸法安定性を得ることができ、シート状物の表面外観の悪化を抑えることができる。また、PVAの融点を250℃以下、より好ましくは240℃以下とすることで、繊維質基材が硬くなりすぎることによってハンドリング性が悪化するのを防ぐことができる。

[0024] 本発明において、PVAのフィルムの抗張力は400～800 kg/cm²であることが好ましい。PVAフィルムの抗張力を400 kg/cm²以上、より好ましくは450 kg/cm²以上とすることで、ハンドリング時の寸法変化を抑え、シート状物の表面外観の悪化を抑えることができる。PVAフィルムの抗張力を800 kg/cm²以下、より好ましくは750 kg/cm²以下とすることで、PVA付与シートが硬くなりすぎず、ハンドリング時の挫屈シワ等の発生を抑えることができる。なお、ここでいう抗張力とは、P

V Aの100 μ m厚フィルムを温度20 $^{\circ}$ C、湿度65%の雰囲気下で測定した値である。

[0025] [第2の工程]

次に第2の工程である極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に、PVA水溶液を付与することで、繊維質基材に含まれる繊維質量に対して該PVAを0.1~50質量%付与する工程について述べる。

[0026] 本発明の繊維質基材は極細繊維発現型繊維を主な構成成分とする。極細繊維発現型繊維を用いることにより、その後の繊維極細化工程を経ることで、繊維を極細化でき、優美な表面外観を得ることができる。

[0027] 本発明の好ましい態様において、極細繊維発現型繊維から繊維極細化工程を経て得られる極細繊維の平均単繊維直径は、0.3~7 μ mである。平均単繊維直径を7 μ m以下、より好ましくは6 μ m以下、更に好ましくは5 μ m以下とすることにより、優れた柔軟性や立毛品位のシート状物を得ることができる。一方、平均単繊維直径を0.3 μ m以上、より好ましくは0.7 μ m以上、更に好ましくは1 μ m以上とすることにより、染色後の発色性やサンドペーパーなどによる研削など立毛処理時の束状繊維の分散性に優れ、さばけ易さにも優れる。

[0028] 前記極細繊維発現型繊維としては、(a) 溶剤溶解性の異なる2成分の熱可塑性樹脂を海成分と島成分とし、海成分を溶剤などを用いて溶解除去することによって島成分を極細繊維とする海島型繊維や、(b) 2成分の熱可塑性樹脂を繊維断面に放射状または多層状に交互に配置し、各成分を剥離分割することによって極細繊維に割織する剥離型複合繊維などを採用することができる。なかでも、海島型繊維は、海成分を除去することによって島成分間、すなわち極細繊維間に適度な空隙を付与することができるので、シート状物の柔軟性や風合いの観点からも好ましく用いられる。

[0029] 前記海島型繊維には、例えば、海島型複合用口金を用い、海成分と島成分の2成分を相互配列して紡糸する海島型複合繊維；海成分と島成分の2成分を混合して紡糸する混合紡糸繊維などがある。均一な織度の極細繊維が得ら

れる点、また十分な長さの極細繊維が得られシート状物の強度にも資する点からは、海島型複合繊維が好ましく用いられる。

[0030] 海島型繊維の島成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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およびポリ乳酸などのポリエステル；6-ナイロンや66-ナイロンなどのポリアミド；アクリル；ポリエチレン；ポリプロピレン；および熱可塑性セルロースなどの溶融紡糸可能な熱可塑性樹脂などからなる繊維を用いることができる。中でも、強度、寸法安定性および耐光性の観点から、ポリエステル繊維を用いることが好ましい。また、環境配慮の観点から、リサイクル原料、植物由来原料から得られる繊維であることが好ましい。さらに、繊維質基材は異なる素材の繊維が混合して構成されていてもよい。

[0031] 海島型繊維の海成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリスチレン；スルホイソフタル酸ナトリウムやポリエチレングリコールなどを共重合した共重合ポリエステルおよびポリ乳酸；PVAなどを用いることができる。なかでも、環境配慮の観点から、有機溶剤を使用せずに分解可能なアルカリ分解性のスルホイソフタル酸ナトリウムやポリエチレングリコールなどを共重合した共重合ポリエステルまたはポリ乳酸、熱水溶解性のPVAが好ましい。

[0032] 繊維質基材を構成する繊維の横断面形状は、特に限定されず、丸断面でもよいが、楕円、扁平および三角などの多角形や、扇形および十字型などの異形断面のものを採用してもよい。

[0033] 本発明において、繊維質基材を構成する繊維の平均単繊維直径は、0.3~20 μm であることが好ましい。平均単繊維直径は細いほど優れた柔軟性や立毛品位のシート状物を得ることができ、一方、平均単繊維直径は太いほど染色後の発色性やサンドペーパーなどによる研削など立毛処理時の束状繊維の分散性とさばけ易さに優れることから、より好ましくは0.7~15 μm 、特に好ましくは1~7 μm である。

[0034] 本発明の繊維質基材の形態は、織物、編物および不織布等を採用すること

ができる。中でも、表面起毛処理した際のシート状物の表面外観が良好であることから、不織布が好ましく用いられる。

[0035] 不織布は、短繊維不織布および長繊維不織布のいずれでもよいが、長繊維不織布は起毛した際の立毛となるシート状物の厚さ方向を向く繊維が短繊維不織布よりも少なくなり、立毛の緻密感が低くなって表面外観が劣る傾向にあることから、短繊維不織布が好ましく用いられる。

[0036] 前記短繊維不織布における短繊維の繊維長は、25～90mmであることが好ましい。繊維長を25mm以上とすることにより、絡合により耐摩耗性に優れたシート状物を得ることができる。また、繊維長を90mm以下とすることにより、風合いや品位に優れたシート状物を得ることができる。繊維長は、より好ましくは30～80mmである。

[0037] 不織布の繊維あるいは繊維束を絡合させる方法としては、ニードルパンチやウォータージェットパンチを採用することができる。

[0038] 本発明において、極細繊維からなる繊維質基材が不織布の場合、その不織布は極細繊維の束（極細繊維束）が絡合してなる構造を有するものであることが好ましい態様である。極細繊維が束の状態で絡合していることによつて、シート状物の強度が向上する。かかる態様の不織布は、極細繊維発現型繊維同士をあらかじめ絡合した後に極細繊維を発現させることによつて得ることができる。

[0039] 極細繊維あるいはその極細繊維束が不織布を構成する場合、その内部に強度を向上させるなどの目的で、織物や編物と絡合一体化していてもよい。例えば、織物の場合、平織、綾織および朱子織等が挙げられ、コスト面から平織が好ましく用いられる。また、編物の場合は、丸編、トリコットおよびラッセル等が挙げられる。かかる織物や編物を構成する繊維の平均単繊維直径としては、0.3～20 μ mが好ましい。

[0040] 本発明の好ましい態様としては、極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材の内部に織物および／または編物が絡合一体化している場合、PVAを付与することで、その後付与する水分散型ポリウレタンが織物および

／または編物を直接把持する面積が少なくなり、シート状物の風合いは柔軟となる効果が得られ、特に織物および／または編物が極細繊維発現型繊維ではない繊維から構成される場合に顕著な柔軟化効果が得られる。

[0041] 繊維質基材へのPVAの付与量は、繊維質基材の繊維質量に対し、0.1～50質量%であり、好ましくは1～45質量%である。PVAの付与量を0.1質量%以上とすることにより、柔軟性と風合いの良好なシート状物が得られ、PVAの付与量を50質量%以下とすることにより、加工性が良く、耐摩耗性等の物理特性が良好なシート状物が得られる。

[0042] 本発明において、繊維質基材にPVAを付与する方法としては、特に限定はなく、当分野で通常用いる各種方法を採用できるが、PVAを水に溶解させ、繊維質基材に含浸し加熱乾燥する方法が、均一に付与できる観点から好ましい。乾燥温度は、温度が低すぎると乾燥時間が長く必要となり、温度が高すぎるとPVAが不溶化して、後で溶解除去することができなくなるため、80～140℃で乾燥することが好ましく、乾燥温度はさらに好ましくは110～130℃である。乾燥時間は、通常1～20分、加工性の観点から、好ましくは1～10分、より好ましくは1～5分である。また、PVAをより不溶化するために、乾燥後に加熱処理を行ってもよい。加熱処理の好ましい温度は80～170℃である。加熱処理することで、PVAの不溶化とPVAの熱劣化が同時に進行するため、より好ましい温度は80～140℃である。

[0043] [第3の工程]

次に第3の工程である極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材から、平均単繊維直径が0.3～7 μ mの極細繊維を発現する工程について述べる。

[0044] 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材の繊維極細化処理（脱海処理）は、溶剤中に繊維質基材を浸漬し、搾液することによって行うことができる。極細繊維発現型繊維が海島型繊維である場合、溶剤としては、海成分がポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレンの場合にはトルエ

ンやトリクロロエチレンなどの有機溶剤を用い、海成分が共重合ポリエステルまたはポリ乳酸の場合には水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を用いることができる。また、海成分がPVAの場合は熱水を用いることができる。工程の環境配慮の観点からは、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液や、熱水での脱海処理が好ましい。

[0045] [第4の工程]

次に第4の工程であるPVAが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に水分散型ポリウレタンを付与する工程について述べる。

[0046] 前記水分散型ポリウレタンは、(I)界面活性剤を用いて強制的に水中に分散・安定化させる強制乳化型ポリウレタンと、(II)ポリウレタン分子構造中に親水性構造を有し、界面活性剤が存在しなくても水中に分散・安定化する自己乳化型ポリウレタンに分類されるが、本発明ではいずれを用いてもよい。

[0047] 繊維質基材に水分散型ポリウレタンを付与する方法としては、特に限定はないが、水分散型ポリウレタン液を繊維質基材に含浸・塗布し、凝固後、加熱乾燥する方法が均一に付与できるため、好ましい。

[0048] 水分散型ポリウレタン液の濃度（水分散型ポリウレタン液に対するポリウレタンの含有量）は、水分散型ポリウレタン液の貯蔵安定性の観点から、10～50質量%が好ましく、より好ましくは15～40質量%である。

[0049] また、本発明に用いる水分散型ポリウレタン液は、貯蔵安定性や製膜性向上のために、水溶性有機溶剤をポリウレタン液に対して40質量%以下含有していてもよいが、製膜環境の保全等の点から、有機溶剤の含有量は1質量%以下とすることが好ましい。

[0050] また、本発明で用いられる水分散型ポリウレタン液としては、感熱凝固性を有するものが好ましい。感熱凝固性を有する水分散型ポリウレタン液を用いることにより、繊維質基材の厚み方向に均一にポリウレタンを付与することができる。

[0051] 本発明において、感熱凝固性とは、ポリウレタン液を加熱した際に、ある

温度（感熱凝固温度）に達するとポリウレタン液の流動性が減少し、凝固する性質のことを言う。ポリウレタン付きシート状物の製造においてはポリウレタン液を繊維質基材に付与後、それを乾式凝固、湿熱凝固、湿式凝固、あるいはこれらの組み合わせにより凝固させ、乾燥することにより繊維質基材にポリウレタンを付与する。感熱凝固性を示さない水分散型ポリウレタン液を凝固させる方法としては乾式凝固が工業的な生産において現実的であるが、その場合、繊維質基材の表層にポリウレタンが集中するマイグレーション現象が発生し、ポリウレタン付きシート状物の風合いは硬化する傾向にある。その場合は、水分散型ポリウレタン液の粘度を増粘剤で調整することで、マイグレーションを防ぐことができる。また、感熱凝固性を示す水分散型ポリウレタン液の場合も、増粘剤を加え乾式凝固することでマイグレーションを防ぐことができる。

[0052] 水分散型ポリウレタン液の感熱凝固温度は、40～90℃であることが好ましい。感熱凝固温度を40℃以上とすることにより、ポリウレタン液の貯蔵時の安定性が良好となり、作業時のマシンへのポリウレタンの付着等を抑制することができる。また、感熱凝固温度を90℃以下とすることにより、繊維質基材の表層へのポリウレタンのマイグレーション現象を抑制することができる。

[0053] 本発明のひとつの態様において、感熱凝固温度を前記のとおりとするために、適宜感熱凝固剤を添加してもよい。感熱凝固剤としては例えば、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムおよび塩化カルシウム等の無機塩；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、および過酸化ベンゾイル等のラジカル反応開始剤などが挙げられる。

[0054] 本発明の好ましい態様においては、ポリウレタン液を、繊維質基材に含浸、塗布等し、乾式凝固、湿熱凝固、湿式凝固、あるいはこれらの組み合わせによりポリウレタンを凝固させることができる。

[0055] 前記湿熱凝固の温度は、ポリウレタンの感熱凝固温度以上とすることが好

ましく、40～200℃であることが好ましい。湿熱凝固の温度を40℃以上、より好ましくは80℃以上とすることにより、ポリウレタンの凝固までの時間を短くしてマイグレーション現象をより抑制することができる。一方、湿熱凝固の温度を200℃以下、より好ましくは160℃以下とすることにより、ポリウレタンやPVAの熱劣化を防ぐことができる。

[0056] 前記湿式凝固の温度は、ポリウレタンの感熱凝固温度以上とし、40～100℃とすることが好ましい。熱水中での湿式凝固の温度を40℃以上、より好ましくは80℃以上とすることにより、ポリウレタンの凝固までの時間を短くしてマイグレーション現象をより抑制することができる。

[0057] 前記乾式凝固の温度および乾燥温度は、80～140℃であることが好ましい。乾式凝固温度および乾燥温度を80℃以上、より好ましくは90℃以上とすることにより、生産性に優れる。一方、乾式凝固温度および乾燥温度を140℃以下、より好ましくは130℃以下とすることにより、ポリウレタンやPVAの熱劣化を防ぐことができる。

本発明において、ポリウレタンを凝固させた後に、加熱処理をしてもよい。加熱処理をすることでポリウレタン分子間の界面が減少し、より強固なポリウレタンとなる。より好ましい状態においては、水分散ポリウレタンを付与したシートからPVAを除去した後に加熱処理することが好ましい。加熱処理の温度は、80～170℃とすることが好ましい。

[0058] 本発明で用いられるポリウレタンとしては、ポリマージオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤との反応により得られるものが好ましい。

[0059] 前記ポリマージオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、シリコーン系およびフッ素系のジオールを採用することができ、これらを組み合わせた共重合体を用いてもよい。耐加水分解性の観点からは、ポリカーボネート系およびポリエーテル系のジオールが好ましく用いられる。また、耐光性と耐熱性の観点からは、ポリカーボネート系およびポリエステル系が好ましく用いられる。さら

に、耐加水分解性と耐熱性と耐光性のバランスの観点からは、ポリカーボネート系とポリエステル系のジオールがより好ましく、特に好ましくはポリカーボネート系のジオールが好ましく用いられる。

[0060] 前記ポリカーボネート系ジオールは、アルキレングリコールと炭酸エステル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。

[0061] 前記アルキレングリコールとしては、特に限定されないが、例えば、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, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、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、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, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールなどの分岐アルキレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオールなどの脂環族ジオール、ビスフェノールAなどの芳香族ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトールなどが挙げられる。それぞれ単独のアルキレングリコールから得られるポリカーボネート系ジオールでも、2種類以上のアルキレングリコールから得られる共重合ポリカーボネート系ジオールのいずれでも良い。

[0062] 前記ポリエステル系ジオールとしては、各種低分子量ポリオールと多塩基酸とを縮合させて得られるポリエステルジオールを挙げることができる。

[0063] 前記低分子量ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、およびシクロヘキサン-1, 4-ジメタノールから選ばれる一種または二種以上を使用することがで

きる。また、ビスフェノールAに各種アルキレンオキサイドを付加させた付加物も使用可能である。

[0064] また、前記多塩基酸としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、およびヘキサヒドロイソフタル酸から選ばれる一種または二種以上が挙げられる。

[0065] 前記ポリエーテル系ジオールとしては、特に限定されないが、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、およびそれらを組み合わせた共重合ジオールを挙げることができる。

[0066] 本発明に用いられるポリマージオールの数平均分子量は、500~4000であることが好ましい。数平均分子量を500以上、より好ましくは1500以上とすることにより、風合いが硬くなるのを防ぐことができる。また、数平均分子量を4000以下、より好ましくは3000以下とすることにより、ポリウレタンとしての強度を維持することができる。

[0067] 前記有機ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネートや、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびトリレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネートが挙げられ、またこれらを組み合わせて用いてもよい。中でも、耐光性の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソフォロンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネートが好ましく用いられる。

[0068] 前記鎖伸長剤としては、特に限定されないが、エチレンジアミンおよびメチレンビスアニリン等のアミン系の鎖伸長剤、およびエチレングリコール等のジオール系の鎖伸長剤を用いることができる。また、ポリイソシアネート

と水を反応させて得られるポリアミンを鎖伸長剤として用いることもできる。

[0069] ポリウレタンには、所望により、耐水性、耐摩耗性および耐加水分解性等を向上する目的で架橋剤を併用してもよい。架橋剤は、ポリウレタンに対し、第3成分として添加する外部架橋剤でもよく、またポリウレタン分子構造内に予め架橋構造となる反応点を導入する内部架橋剤でもよい。本発明においては、ポリウレタン分子構造内により均一に架橋点を形成でき、柔軟性の減少を軽減できる点から、内部架橋剤を用いることが好ましい。

[0070] 前記架橋剤としては、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、エポキシ基、メラミン樹脂、およびシラノール基などを有する化合物を用いることができる。ただし、架橋が過剰に進むとポリウレタンが硬化してシート状物の風合いも硬くなる傾向にあるため、反応性と柔軟性とのバランスの点ではシラノール基を有するものが好ましく用いられる。

[0071] また、本発明で用いられるポリウレタンは、分子構造内に親水性基を有していることが好ましい。分子構造内に親水性基を有することで、水分散型ポリウレタンとしての分散・安定性を向上させることができる。

[0072] 前記親水性基としては例えば、4級アミン塩等のカチオン系、スルホン酸塩やカルボン酸塩等のアニオン系、ポリエチレングリコール等のノニオン系、およびカチオン系とノニオン系の組み合わせ、およびアニオン系とノニオン系の組み合わせのいずれの親水性基も採用することができる。なかでも、光による黄変や中和剤による弊害の懸念のないノニオン系の親水性基が特に好ましく用いられる。

[0073] なお、アニオン系の親水性基の場合は、中和剤が必要となり、例えば、前記中和剤がアンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメチルアミンおよびジメチルエタノールアミン等の第3級アミンである場合は、製膜や乾燥時の熱によってアミンが発生・揮発し、系外へ放出される。そのため、大気放出や作業環境の悪化を抑制するために、揮発するアミンを回収する装置の導入が必須となる。また、アミ

ンは加熱によって揮発せずに最終製品であるシート状物中に残留した場合、製品の焼却時等に環境へ排出されることも考えられる。これに対し、ノニオン系の親水性基の場合は、中和剤を使用しないためアミン回収装置を導入する必要はなく、アミンのシート状物中への残留の心配もないため、好ましく用いることができる。

[0074] また、前記アニオン系親水性基の中和剤が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウム等のアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の水酸化物等である場合、ポリウレタン部分が水に濡れるとアルカリ性を示すこととなるが、ノニオン系の親水性基の場合は中和剤を使用しないため、ポリウレタンの加水分解による劣化を心配する必要もない。

[0075] 本発明に用いられる水分散型ポリウレタンは、所望により各種の添加剤、例えば、カーボンブラックなどの顔料、リン系、ハロゲン系、シリコーン系および無機系などの難燃剤、フェノール系、イオウ系およびリン系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系およびオキサリクアシッドアニリド系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系やベンゾエート系などの光安定剤、ポリカルボジイミドなどの耐加水分解安定剤、可塑剤、帯電防止剤、界面活性剤、柔軟剤、撥水剤、凝固調整剤、粘度調整剤、染料、防腐剤、抗菌剤、消臭剤、セルロース粒子、マイクロバルーン等の充填剤、およびシリカや酸化チタン等の無機粒子などを含有していてもよい。また、繊維とポリウレタンの間の空隙をさらに大きくするために、炭酸水素ナトリウムなどの無機系、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等の有機系発泡剤を含有してもよい。

[0076] 本発明の極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に対するポリウレタンの含有比率は、1～80質量%であることが好ましい。ポリウレタンの比率を1質量%以上、より好ましくは5質量%以上とすることにより、シート強度を得るとともに繊維の脱落を防ぐことができる。また、ポリウレタンの配合比率を80質量%以下、より好ましくは70質量%以下とすることにより、

風合いが硬くなることを防ぎ、良好な立毛品位を得ることができる。

[0077] [第5の工程]

次に第5の工程であるPVAと水分散型ポリウレタンが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材からPVAを除去する工程について述べる。

[0078] 本発明の好ましい態様では、ポリウレタン付与後の繊維質基材から、PVAを除去することにより、柔軟なシート状物を得る。PVAを除去する方法は特に限定されないが、例えば、60～100℃の熱水にシートを浸漬し、必要に応じてマングル等で搾液することにより、溶解除去することが好ましい態様である。

[0079] 本発明のシート状物の製造方法においては、少なくともPVAを付与した繊維質基材に水分散型ポリウレタンを付与した後において、厚み方向に半裁する工程を含んでもよい。PVAを付与する工程では、マイグレーションによってPVAが繊維質基材の表層に多く付着し、内層へのPVAの付着量は少ない。その後、水分散型ポリウレタンを付与してから厚み方向に半裁することにより、PVA付着量が多い側には水分散型ポリウレタンは少なく付着し、PVA付着量が少ない側には水分散型ポリウレタンは多く付着する構造のシート状物が得られる。PVAが多く付着していた面（水分散型ポリウレタン付着が少ない面）をシート状物の立毛面とした場合、PVAが付与されていたことによって、ポリウレタンと立毛を構成する極細繊維の間に空隙が大きく生じ、立毛を構成する繊維に自由度が与えられ、表面の風合いが柔軟となり、良好な外観品位と柔らかなタッチが得られる。逆に、PVAが少なく付着していた面（水分散型ポリウレタン付着が多い面）をシート状物の立毛面とした場合、立毛を構成する繊維はポリウレタンに強く把持されることによって立毛長は短い、緻密感のある良好な外観品位が得られ、さらには耐摩耗性が良好となる。さらに、シート厚み方向に半裁する工程を含むことにより、生産効率を向上させることができる。

[0080] 本発明では、シート状物の少なくとも一面を起毛処理して表面に立毛を形

成させてもよい。立毛を形成する方法は、特に限定されず、サンドペーパー等によるバフing等、当分野で通常行われる各種方法を用いることができる。立毛長は短すぎると優美な外観が得られにくく、長すぎると、ピリングが発生しやすくなる傾向にあることから、立毛長は0.2～1mmであることが好ましい。

[0081] また、本発明のひとつの態様において、起毛処理の前に、シート状物に滑剤としてシリコン等を付与してもよい。滑剤を付与することにより、表面研削による起毛が容易に可能となり、表面品位が非常に良好となるため好ましい。また、起毛処理の前に帯電防止剤を付与してもよく、帯電防止剤の付与により、研削によってシート状物から発生した研削粉がサンドペーパー上に堆積しにくくなるため好ましい態様である。

[0082] 本発明のひとつの態様において、シート状物は、染色することができる。染色方法としては、当分野で通常用いられる各種方法を採用することができるが、シート状物の染色と同時に揉み効果を与えてシート状物を柔軟化することができることから、液流染色機を用いる方法が好ましい。

[0083] 染色温度は、繊維の種類にもよるが、80～150℃であることが好ましい。染色温度を80℃以上、より好ましくは110℃以上とすることにより、繊維への染着を効率良く行わせることができる。一方、染色温度を150℃以下、より好ましくは130℃以下とすることにより、ポリウレタンの劣化を防ぐことができる。

[0084] 本発明で用いられる染料は、繊維質基材を構成する繊維の種類にあわせて選択すればよく、特に限定されないが、例えば、ポリエステル系繊維であれば分散染料を用いることができ、ポリアミド系繊維であれば酸性染料や含金染料を用いることができ、更にそれらの組み合わせを用いることができる。分散染料で染色した場合は、染色後に還元洗浄を行ってもよい。

[0085] また、染色時に染色助剤を使用することも好ましい態様である。染色助剤を用いることにより、染色の均一性や再現性を向上させることができる。また、染色と同浴または染色後に、例えば、シリコン等の柔軟剤、帯電防止

剤、撥水剤、難燃剤、耐光剤および抗菌剤等を用いた仕上げ剤処理を施すことができる。

[0086] このようにして得られた本発明のシート状物の密度は $0.2 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。密度が 0.2 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.3 g/cm^3 以上とすることにより、表面外観が緻密となり高級な品位を発現させることができる。一方、密度を 0.7 g/cm^3 以下、より好ましくは 0.6 g/cm^3 以下とすることにより、シート状物の風合いが硬くなるのを防ぐことができる。

実施例

[0087] 次に、本発明のシート状物の製造方法を、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、多くの変形が本発明の技術的思想内で当分野において通常の知識を有する者により可能である。

[0088] [評価方法]

(1) PVA水溶液の有機溶剤濃度

24 mL加熱管にPVA水溶液1 gを入れ、90°Cで1時間加熱した。加熱管からガスタイトシリンジで発生ガス0.1ミリリットルを採取し、GC/MSに導入して、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度分析を行った。なお、GC/MSの検出限界は0.1 ppm未満である。

[0089] (2) PVA水溶液の粘度

JIS K 6726 (1994) ポリビニルアルコール試験方法の3.1.1記載の回転粘度計法により、4質量% PVA水溶液の20°Cの粘度を測定した。

[0090] (3) PVAの抗張力

10質量% PVA水分散液を縦方向が5 cmで横方向が10 cmで深さが1 cmのポリエチレン製トレーに入れ、8時間25°Cで風乾後、120°Cの温度の熱風乾燥機で2時間熱処理して厚さ100 μm のPVA乾式膜を得た。このPVA乾式膜について、JIS L 1096 (2010) 8.14.

1 記載の A 法（ストリップ法）に従い、引張試験機にて抗張力を測定した。

[0091] (4) 平均単繊維直径

平均単繊維直径は、繊維質基材またはシート状物表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を倍率 2000 倍で撮影し、繊維をランダムに 100 本選び、単繊維直径を測定して平均値を計算することで算出した。

繊維質基材またはシート状物を構成する繊維が異形断面の場合は、異形断面の外周円直径を単繊維直径として算出した。また、円形断面と異形断面が混合している場合、単繊維直径が大きく異なるものが混合している場合等は、それぞれの存在本数比率に応じたサンプリング数を計 100 本となるように選び算出した。ただし、繊維質基材に補強用の織物や編物が挿入されているような場合には、当該補強用の織物や編物の繊維は、平均単繊維直径の測定においてサンプリング対象からは除外した。

[0092] (5) シート状物の剛軟度

JIS L1096 (2010) 8.21.1 記載の A 法（45° カンチレバー法）に基づき、タテ方向とヨコ方向へそれぞれ 2 cm × 15 cm の試験片を作成し、45° の斜面を有する水平台に置き、試験片を滑らせて試験片の一端の中央点が斜面と接したときの他端の位置をスケールによって読んだ。剛軟度は、試験片が移動した長さ（mm）で表される。試験片 5 枚でのその移動長さの平均値を求め、剛軟度とした。

[0093] (6) シート状物の表面外観

シート状物の表面外観は、健康状態の良好な成人男性と成人女性各 10 名ずつ、計 20 名を評価者として、目視と官能評価によって下記のように 5 段階評価し、最も多かった評価を表面外観とした。表面外観は、3 級～5 級を良好とした。

5 級：均一な繊維の立毛があり、繊維の分散状態は良好で、外観は良好である。

4 級：5 級と 3 級の間の評価である。

3 級：繊維の分散状態はやや良くない部分があるが、繊維の立毛はあり、外

観はまずまず良好である。

2級：3級と1級の間の評価である。

1級：全体的に繊維の分散状態は非常に悪い、または繊維の立毛が長く、外観は不良である。

[0094] (7) シート状物の耐摩耗性評価

ナイロン6からなる直径0.4 mmのナイロン繊維を繊維の長手方向に垂直に長さ11 mmに切ったものを100本そろえて束とし、この束を直径110 mmの円内に6重の同心円状に97個（中心に1個、直径17 mmの円に6個、直径37 mmの円に13個、直径55 mmの円に19個、直径74 mmの円に26個、直径90 mmの円に32個、それぞれの円において等間隔に）配置した円形ブラシ（ナイロン糸9700本）を用い、荷重8ポンド（約3629 g）、回転速度65 rpm、回転回数50回の条件で、シート状物の円形サンプル（直径45 mm）の表面を摩耗せしめ、その前後のサンプルの質量変化を測定し、5サンプルの質量変化の平均値である摩耗減量（mg）を耐摩耗性とした。

[0095] [実施例1]

（PVA水溶液の調製）

ケン化度99%、重合度1400のPVA（日本合成化学株式会社製NM-14）を25℃の水に添加し、90℃まで昇温後、2時間攪拌しながら90℃を保持して、固形分10質量%の水溶液に調製し、PVA水溶液を得た。PVA水溶液に含有される酢酸メチル、酢酸、メタノール濃度はそれぞれ10.2 ppm、0.8 ppm、5.2 ppmであった。

[0096] （繊維質基材用不織布）

海成分として、5-スルホイソフタル酸ナトリウムを8 mol%共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、島成分として、ポリエチレンテレフタレートを用い、海成分45質量%、島成分55質量%の複合比率で、島数36島/1フィラメント、平均単繊維直径17 μmの海島型複合繊維を得た。得られた海島型複合繊維を繊維長51 mmにカットしてステープルとし、

カードおよびクロスラッパーを通して繊維ウェブを形成し、ニードルパンチ処理により、不織布とした。このようにして得られた不織布を、98℃の温度の湯中に2分間浸漬させて収縮させ、100℃の温度で5分間乾燥させ、繊維質基材用不織布とした。

[0097] (PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、140℃の温度で10分間加熱乾燥を行い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が30質量%のPVA付与シートを得た。

[0098] (繊維極細化(脱海))

上記のPVA付与シートを95℃の温度に加熱した濃度10g/リットルの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して30分間処理を行い、海島型複合繊維の海成分を除去した脱海シートを得た。脱海シート表面の平均単繊維直径は、3μmであった。

[0099] (ポリウレタン液の調製)

ポリオールにポリヘキサメチレンカーボネートを適用し、イソシアネートにジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを適用したポリカーボネート系自己乳化型ポリウレタン液の固形分100質量部に対して、感熱凝固剤として過硫酸アンモニウム(APS)2質量部を加え、水によって全体を固形分20質量%に調製し、水分散型ポリウレタン液を得た。感熱凝固温度は、72℃であった。

[0100] (ポリウレタンの付与)

上記のPVAを付与した脱海シートに、上記のポリカーボネート系ポリウレタン液を含浸させ、100℃の温度の湿熱雰囲気下で5分間処理後、乾燥温度120℃の温度で5分間熱風乾燥させ、さらに140℃の温度で2分間乾熱処理を行うことにより、不織布の繊維質量に対するポリウレタンの付着量が30質量%となるようにポリウレタンを付与したシートを得た。

[0101] (PVAの除去)

上記のポリウレタンを付与したシートを、95℃に加熱した水中に浸漬し

て10分処理を行い、付与したPVAを除去したシートを得た。

[0102] (半裁・起毛・染色・還元洗浄)

上記のPVAを除去したシートを厚さ方向に半裁し、半裁面と反対の表面を240メッシュのエンドレスサンドペーパーを用いた研削によって起毛処理した後、サーキュラー染色機を用いて分散染料により染色し還元洗浄を行い、シート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0103] [実施例2]

(PVA水溶液の調製)

実施例1と同様にして、PVA水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

実施例1と同様にして、繊維質基材用不織布を得た。

(PVAの付与)

実施例1と同様のPVA水溶液を用い、含浸後の絞りを調節してPVAの付着量を変更した以外は実施例1と同様にして、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が20質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例1と同様にして、脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様にして水分散型ポリウレタン液を得た。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0104] [実施例3]

(PVA水溶液の調製)

実施例1と同様にして、PVA水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

海成分として、5-スルホイソフタル酸ナトリウムを8mol%共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、島成分として、ポリエチレンテレフタレートを用い、海成分20質量%、島成分80質量%の複合比率で、島数16島/1フィラメント、平均単繊維直径30 μ mの海島型複合繊維を得た。得られた海島型複合繊維を繊維長51mmにカットしてステープルとし、カードおよびクロスラッパーを通して繊維ウェブを形成し、ニードルパンチ処理により不織布とした。このようにして得られた不織布を98 $^{\circ}$ Cの温度の湯中に2分間浸漬させて収縮させ、100 $^{\circ}$ Cの温度で5分間乾燥させ、繊維質基材用不織布とした。

[0105] (PVAの付与)

実施例1と同様のPVA水溶液を用い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が30質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

上記の繊維質基材用不織布を実施例1と同様にして処理を行い、海島型複合繊維の海成分を除去した脱海シートを得た。脱海シート表面の平均単繊維直径は、4.4 μ mであった。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0106] [実施例4]

(PVA水溶液の調製)

ケン化度99%、重合度1100のPVA（日本合成化学株式会社製NM-11）を25℃の水に添加し、90℃まで昇温後、2時間攪拌しながら90℃を保持して、固形分10質量%の水溶液に調製し、PVA水溶液を得た。PVA水溶液に含有される酢酸メチル、酢酸、メタノール濃度はそれぞれ7.2ppm、0.4ppm、2.4ppmであった。

(繊維質基材用不織布)

実施例1と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、140℃の温度で10分間加熱乾燥を行い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が30質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例1と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0107] [実施例5]

(PVA水溶液の調製)

ケン化度99%、重合度2600のPVA（日本合成化学株式会社製NH

−26) を25℃の水に添加し、90℃まで昇温後、2時間攪拌しながら90℃を保持して、固形分10質量%の水溶液に調製し、PVA水溶液を得た。PVA水溶液に含有される酢酸メチル、酢酸、メタノール濃度はそれぞれ32.2ppm、8.3ppm、20.1ppmであった。

(繊維質基材用不織布)

実施例1と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、140℃の温度で10分間加熱乾燥を行い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が10質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例1と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0108] [実施例6]

(PVA水溶液の調製)

実施例1と同様にして、PVA水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

海成分として、5-スルホイソフタル酸ナトリウムを8mol%共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、島成分として、ポリエチレンテレフ

タレートを用い、海成分20質量%、島成分80質量%の複合比率で、島数16島/1フィラメント、平均単繊維直径30 μ mの海島型複合繊維を得た。得られた海島型複合繊維を繊維長51mmにカットしてステープルとし、カードおよびクロスラッパーを通して繊維ウェブを形成し、ウェブの両面に、ポリエチレンテレフタレート（PET）の84dtex-72フィラメント、撚り数2000T/mの強撚糸使いの平織物を積層し、ニードルパンチ処理により不織布とした。このようにして得られた不織布を98 $^{\circ}$ Cの温度の湯中に2分間浸漬させて収縮させ、100 $^{\circ}$ Cの温度で5分間乾燥させ、繊維質基材用不織布とした。

[0109] （PVAの付与）

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、140 $^{\circ}$ Cの温度で10分間加熱乾燥を行い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が15質量%のPVA付与シートを得た。

（繊維極細化（脱海））

上記の繊維質基材用不織布を実施例1と同様にして処理を行い、海島型複合繊維の海成分を除去した脱海シートを得た。脱海シート表面の平均単繊維直径は、4.4 μ mであった。

（ポリウレタン液の調製）

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

（ポリウレタンの付与）

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

（PVAの除去）

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

（半裁・起毛・染色・還元洗浄）

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0110] [実施例7]

（PVA水溶液の調製）

実施例 1 と同様にして、PVA 水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

実施例 1 と同様にして、繊維質基材用不織布を得た。

(PVA の付与)

実施例 1 と同様にして、繊維質基材用不織布の繊維質量に対する PVA の付着量が 30 質量% の PVA 付与シートを得た。

(繊維極細化 (脱海))

実施例 1 と同様にして、脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

ポリオールにポリヘキサメチレンカーボネートを適用し、イソシアネートにジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを適用したポリカーボネート系自己乳化型ポリウレタン液の固形分 100 質量部に対して、増粘剤 (サンノプロ株式会社製 SN シックナー 627N) 5 質量部を加え、水によって全体をポリウレタン固形分 20 質量% に調製し、水分散型ポリウレタン液を得た。

(ポリウレタンの付与)

上記の PVA を付与した脱海シートに、上記のポリウレタン液を含浸させ、乾燥温度 100℃ の温度で 30 分間熱風乾燥させることにより、不織布の繊維質量に対するポリウレタンの付着量が 30 質量% となるようにポリウレタンを付与したシートを得た。

(PVA の除去)

実施例 1 と同様にして、PVA 除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例 1 と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0111] [実施例 8]

(PVA 水溶液の調製)

実施例 5 と同様にして、PVA 水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

実施例 1 と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、140℃の温度で10分間加熱乾燥を行い、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が10質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例 1 と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

ポリオールにポリヘキサメチレンカーボネートを適用し、イソシアネートにジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを適用したポリカーボネート系自己乳化型ポリウレタン液の固形分100質量部に対して、感熱凝固剤として過硫酸アンモニウム(APS)2質量部を加え、水によって全体を固形分20質量%に調製し、水分散型ポリウレタン液を得た。感熱凝固温度は、72℃であった。

(ポリウレタンの付与)

上記のPVAを付与した脱海シートに、上記のポリウレタン液を含浸させ、80℃の温水中で凝固させ、100℃で15分間熱風乾燥させることにより、不織布の繊維質量に対するポリウレタンの付着量が30質量%となるようにポリウレタンを付与したシートを得た。

(PVAの除去)

実施例 1 と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例 1 と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。

[0112] [比較例 1]

(PVA水溶液の調製)

実施例 1 と同様にして、PVA 水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

実施例 1 と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(繊維極細化(脱海))

上記で得られた繊維質基材用不織布を 95℃の温度に加熱した濃度 10g / リットルの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して 10 分間処理を行い、海島型複合繊維の海成分を除去した脱海シートを得た。脱海シート表面の平均単繊維直径は、3 μm であった。

(PVA の付与)

上記の脱海シートに実施例 1 で得た PVA 水溶液を含浸させ、140℃の温度で 10 分間加熱乾燥を行い、脱海シートに対する PVA の付着量が 30 質量%の PVA 付与シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例 1 と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

上記の PVA を付与した脱海シートに、上記のポリカーボネート系ポリウレタン液を含浸させ、100℃の温度の湿熱雰囲気下で 5 分間処理後、乾燥温度 120℃の温度で 5 分間熱風乾燥させ、さらに 140℃の温度で 2 分間乾熱処理を行うことにより、極細繊維質量に対するポリウレタンの付着量が 30 質量%となるようにポリウレタンを付与したシートを得た。

(PVA の除去)

実施例 1 と同様にして、PVA 除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例 1 と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の表面外観は良好で、柔軟な風合いを有していたが、摩耗減量は多めであった。

[0113] [比較例 2]

(PVA 水溶液の調製)

ケン化度 87%、重合度 500 の PVA (日本合成化学株式会社製 GL-

05) を 25℃の水に添加し、90℃まで昇温後、2時間攪拌しながら90℃を保持して、固形分10質量%の水溶液に調製し、PVA水溶液を得た。PVA水溶液に含有される酢酸メチル、酢酸、メタノール濃度はそれぞれ70.1ppm、40.1ppm、100.3ppmであった。

(繊維質基材用不織布)

実施例1と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、含浸後の絞りを調節してPVAの付着量を変更した以外は実施例1と同様にして、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が10質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例1と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物は、PVAがアルカリ水溶液や水分散型ポリウレタン液に一部溶解したことによって均一な付与状態とならず、表面外観は繊維の分散状態が悪く、立毛の緻密感がない不良であり、風合いは硬いものであった。

[0114] [比較例3]

(PVA水溶液の調製)

ケン化度99%、重合度500のPVA(日本合成化学株式会社製NL-

05) を 25℃の水に添加し、90℃まで昇温後、2時間攪拌しながら90℃を保持して、固形分10質量%の水溶液に調製し、PVA水溶液を得た。PVA水溶液に含有される酢酸メチル、酢酸、メタノール濃度はそれぞれ6.1ppm、0.4ppm、1.1ppmであった。

(繊維質基材用不織布)

実施例1と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVAの付与)

上記の繊維質基材用不織布に上記のPVA水溶液を含浸させ、含浸後の絞りを調節してPVAの付着量を変更した以外は実施例1と同様にして、繊維質基材用不織布の繊維質量に対するPVAの付着量が10質量%のPVA付与シートを得た。

(繊維極細化(脱海))

実施例1と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

(ポリウレタン液の調製)

実施例1と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例1と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVAの除去)

実施例1と同様にして、PVA除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例1と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物は、PVAがアルカリ水溶液や水分散型ポリウレタン液に一部溶解したことによって均一な付与状態とならず、表面外観は繊維の分散状態が悪く、立毛の緻密感がない不良であり、風合いは硬いものであった。

[0115] [比較例4]

(PVA水溶液の調製)

実施例1と同様にして、PVA水溶液を得た。

(繊維質基材用不織布)

実施例 1 と同様の繊維質基材用不織布を用いた。

(PVA の付与)

実施例 1 と同様の PVA 水溶液を用い、含浸後の絞りを調節して PVA の付着量を変更した以外は実施例 1 と同様にして、繊維質基材用不織布の繊維質量に対する PVA の付着量が 55 質量%の PVA 付与シートを得た。

(繊維極細化 (脱海))

実施例 1 と同様にして、上記の繊維質基材用不織布から脱海シートを得た。

。

(ポリウレタン液の調製)

実施例 1 と同様の水分散型ポリウレタン液を用いた。

(ポリウレタンの付与)

実施例 1 と同様にして、ポリウレタン付与シートを得た。

(PVA の除去)

実施例 1 と同様にして、PVA 除去シートを得た。

(半裁・起毛・染色・還元洗浄)

実施例 1 と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物は、風合いは柔軟であったが、PVA が多すぎたためにポリウレタンによる繊維の把持が不十分で、表面外観は立毛が長すぎて不良となり、また耐摩耗性は悪いものであった。

[0116] [比較例 5]

PVA 水溶液の調製、PVA の付与と除去を行わない以外は実施例 1 と同様にしてシート状物を得た。得られたシート状物の風合いは硬くなった。また、表面外観は立毛がなく、不良であった。

各実施例および比較例の試験条件およびシート状物の評価結果を、表 1 と表 2 に示す。

[0117]

[表1]

	繊維質基材の 平均単繊維直径 μm	ポリビニルアルコール(PVA)					
		ケン化度 %	重合度 —	粘度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Tg $^{\circ}\text{C}$	融点 $^{\circ}\text{C}$	フィルム抗張力 kg/cm^2
実施例1	3	99	1400	22	85	230	550
実施例2	3	99	1400	22	85	230	550
実施例3	4.4	99	1400	22	85	230	550
実施例4	3	99	1100	14	80	210	480
実施例5	3	99	2600	64	88	235	600
実施例6	4.4	99	1400	22	85	230	550
実施例7	3	99	1400	22	85	230	550
実施例8	3	99	2600	64	88	235	600
比較例1	3	99	1400	22	85	230	550
比較例2	3	87	500	5	58	180	330
比較例3	3	99	500	5	83	225	520
比較例4	3	99	1400	22	85	230	550
比較例5	3	—	—	—	—	—	—

[0118] [表2]

	PVA水溶液			繊維質基材の 繊維質量に対するP VA付着量(質量%)	シート状物			
	有機溶剤濃度(ppm)				シート密度 g/cm^3	風合い mm	耐摩耗性 mg	表面外観 級
	メタノール	酢酸	酢酸メチル					
実施例1	5.2	0.8	10.2	30	0.4	28	24	5
実施例2	5.2	0.8	10.2	20	0.4	40	20	5
実施例3	5.2	0.8	10.2	30	0.4	30	22	4
実施例4	2.4	0.4	7.2	30	0.4	36	25	4
実施例5	20.1	8.3	32.2	10	0.45	50	14	4
実施例6	5.2	0.8	10.2	15	0.45	32	24	5
実施例7	5.2	0.8	10.2	30	0.4	56	27	4
実施例8	20.1	8.3	32.2	10	0.45	65	29	4
比較例1	5.2	0.8	10.2	30	0.4	20	54	4
比較例2	100.3	40.1	70.1	10	0.3	140	32	2
比較例3	1.1	0.4	6.1	10	0.4	150	26	2
比較例4	5.2	0.8	10.2	55	0.15	15	80	1
比較例5	—	—	—	0	0.4	190	10	1

[0119] 実施例1～8で得られたシート状物は、いずれも表面外観は良好で、柔軟な風合いを有し、耐摩耗性も良好であった。一方、比較例1と4で得られたシート状物の耐摩耗性は悪く、比較例2～5で得られたシート状物は、いずれも表面外観は不良であった。また、比較例2、3、5で得られたシート状

物の風合いは硬かった。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明により得られるシート状物は、家具、椅子および壁材や、自動車、電車および航空機などの車輻室内における座席、天井および内装などの表皮材として非常に優美な外観を有する内装材、シャツ、ジャケット、カジュアルシューズ、スポーツシューズ、紳士靴および婦人靴等の靴のアップパー、トリム等、鞆、ベルト、財布等、およびそれらの一部に使用した衣料用資材、ワイピングクロス、研磨布およびCDカーテン等の工業用資材として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 次の1～5の工程を順に行うことを特徴とするシート状物の製造方法。
1. ケン化度が98%以上で、重合度が800～3500であるポリビニルアルコールを水に溶解させて、酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ50ppm以下であるポリビニルアルコール水溶液を得る工程、
 2. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に、該ポリビニルアルコール水溶液を付与することで、繊維質基材に含まれる繊維質量に対して該ポリビニルアルコールを0.1～50質量%付与する工程、
 3. 極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材から、平均単繊維直径が0.3～7 μ mの極細繊維を発現する工程、
 4. 該ポリビニルアルコールが付与された極細繊維を主構成成分とする繊維質基材に、水分散型ポリウレタンを付与する工程、
 5. 該水分散型ポリウレタンを付与した極細繊維を主構成成分とする繊維質基材から、ポリビニルアルコールを除去する工程。
- [請求項2] 前記ポリビニルアルコール水溶液の酢酸メチル、酢酸、メタノールの濃度がそれぞれ0.1～50ppmであることを特徴とする、請求項1に記載のシート状物の製造方法。
- [請求項3] 極細繊維を発現する工程が、アルカリ水溶液で処理する工程であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のシート状物の製造方法。
- [請求項4] 前記ポリビニルアルコールを付与し、80～170℃で加熱する工程を含むことを特徴とする、請求項1～3に記載のシート状物の製造方法。
- [請求項5] 前記極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材が織物および／または編物と絡合一体化していることを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載のシート状物の製造方法。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のシート状物の製造方法によって得られるシート状物の密度が $0.2 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするシート状物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M15/564(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M15/00(2006.01)i,
D06M15/333(2006.01)i, D06N3/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06M13/00-15/715, D06M10/00-11/84, D06N1/00-7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-293150 A (Toray Industries, Inc.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraphs [0056], [0069] (Family: none)	1-6
A	JP 2010-248683 A (Toray Industries, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 5-33256 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 February 1993 (09.02.1993), claims; paragraphs [0010], [0011] to [0013]; examples; table 1 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2014 (06.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-30577 A (Toray Industries, Inc.), 31 January 2002 (31.01.2002), entire text (Family: none)	1-6
P,A	JP 2013-234409 A (Toray Industries, Inc.), 21 November 2013 (21.11.2013), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. D06M15/564(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M15/00(2006.01)i, D06M15/333(2006.01)i, D06N3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. D06M13/00-15/715, D06M10/00-11/84, D06N1/00-7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-293150 A（東レ株式会社）2009.12.17, 特許請求の範囲, 【0056】, 【0069】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2010-248683 A（東レ株式会社）2010.11.04, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 5-33256 A（株式会社クラレ）1993.02.09, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0011】 - 【0013】, 実施例, 表1（ファミリーなし）	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.02.2014	国際調査報告の発送日 18.02.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 家城 雅美 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	4170
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-30577 A (東レ株式会社) 2002.01.31, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2013-234409 A (東レ株式会社) 2013.11.21, 全文 (ファミリーなし)	1-6