

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3851210号
(P3851210)

(45) 発行日 平成18年11月29日(2006.11.29)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int. Cl.

DO6N 3/00 (2006.01)

F I

DO6N 3/00 DAA

請求項の数 8 (全 19 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-114416 (P2002-114416) | (73) 特許権者 | 000001085 |
| (22) 出願日 | 平成14年4月17日(2002.4.17) | | 株式会社クラレ |
| (65) 公開番号 | 特開2003-306876 (P2003-306876A) | (72) 発明者 | 延藤 芳樹 |
| (43) 公開日 | 平成15年10月31日(2003.10.31) | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 |
| 審査請求日 | 平成16年9月2日(2004.9.2) | | クラレ内 |
| | | (72) 発明者 | 安田 佳明 |
| | | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 |
| | | | クラレ内 |
| | | (72) 発明者 | 丹波 善博 |
| | | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 |
| | | | クラレ内 |
| | | 審査官 | 佐野 健治 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性皮革様シート基体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の層(A)および層(B)

(A) 0.5デシテックス以下で、かつ極細繊維を構成する樹脂成分100重量部に対し、1.5重量部以上のカーボンブラックにて原着されている極細繊維(a)からなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなる層、

(B) 0.5デシテックス以下で、かつ極細繊維を構成する樹脂成分100重量部に対し、1.5重量部未満のカーボンブラックにて原着されている、または原着されていない極細繊維(b)からなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなる層、

が、積層重量比率(A)/(B)=10/90~90/10の範囲で積層されてなる皮革様シート基体において、該(A)層および(B)層をそれぞれ構成する極細繊維(a)と(b)が有機リン成分共重合ポリエステルからなり、さらに高分子弾性体中に水酸化アルミニウムが含有されていることを特徴とする難燃性皮革様シート基体。

【請求項2】

極細繊維(a)を原着するカーボンブラックの重量部(Ca)と極細繊維(b)を原着するカーボンブラックの重量部(Cb)の比が、Cb/Ca 0.5である請求項1に記載の難燃性皮革様シート基体。

【請求項3】

極細繊維(a)と(b)を構成する有機リン成分共重合ポリエステル中のリン原子濃度が4000ppm以上であり、かつ高分子弾性体中の水酸化アルミニウム含有量が高分子弾

10

20

性体(C)100重量部に対して10~200重量部である請求項1または2に記載の難燃性皮革様シート基体。

【請求項4】

請求項1~3いずれかに記載の基体が用いられているスエード調人工皮革。

【請求項5】

請求項1~3いずれかに記載の基体が用いられている銀付調人工皮革。

【請求項6】

請求項4または5に記載されている人工皮革が上張材として用いられている乗物用座席。

【請求項7】

難燃性皮革様シート基体を製造するに際し、下記 1 ~ 4 の工程 10

1 有機リン成分含有ポリエステルを極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部以上の極細繊維発生型繊維(a')および極細繊維のカーボンブラック含有量が該樹脂成分100重量部に対し1.5重量部未満の極細繊維発生型繊維(b')を製造する工程、

2 極細繊維発生型繊維(a')をウェブ(Wa')とし、極細繊維発生型繊維(b')をウェブ(Wb')とした後、(Wa')と(Wb')を積層し、絡合一体化して不織布を製造する工程、

3 該不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、

4 極細繊維発生型繊維(a')および(b')を0.5デシテックス以下の極細繊維(a)と(b)に変換する工程、 20

を 1 2 3 4 の順序または 1 2 4 3 の順序で行うことを特徴とする難燃性皮革様シート基体の製造方法。

【請求項8】

難燃性皮革様シート基体を製造するに際し、下記 5 ~ 8 の工程

5 有機リン成分含有ポリエステルを極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部以上の極細繊維発生型繊維(a')を用いて不織布を製造し、同様に極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部未満の極細繊維発生型繊維(b')を用いて不織布を製造する工程、

6 それぞれの不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、 30

7 極細繊維発生型繊維(a')および(b')を0.5デシテックス以下の極細繊維(a)と(b)に変換してそれぞれ基体層を製造する工程、

8 極細繊維(a)からなる基体層と極細繊維(b)からなる基体層を張り合わせる工程、

を 5 6 7 8 の順序または 5 7 6 8 の順序で行うことを特徴とする難燃性皮革様シート基体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲンフリーで難燃性に優れ、インテリア分野、特に乗物用座席等の難燃性を必要とする用途に適し、特に濃色に染色して用いられる場合に好適な、極細繊維および高分子弾性体からなる、ソフトな風合いを有する難燃性皮革様シート基体に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】

人工皮革は、インテリア、衣料、靴、鞆、手袋等様々な用途に利用されてきたが、最近、インテリア分野、特に鉄道車両用座席や自動車用座席、航空機用座席等の上張材に用いられる分野においては、安全上、環境上の観点から、ハロゲンフリーの難燃性能を付与することが極めて重要テーマとなっている。さらには、ファッション感覚や、企業イメージを表すために、素材に求められるカラーバリエーションも広がりつつあり、発色性と堅牢度 50

等の非汚染性とを両立する人工皮革素材が求められている。

【0003】

人工皮革は、銀付調とスエード調の2つに大別されるが、そのベースとなる基体層は、極細繊維不織布の絡合空間に高分子弾性体を有する構造となっている。このような人工皮革基体層に難燃性を付与する方法としては、該基体層表面を起毛して染色したスエード調人工皮革、あるいは該基体層上に乾式法や湿式法によって銀面を設けた銀付調人工皮革に、難燃剤を含浸させることによって付与する方法（以下、後加工法）、難燃性を有する織編物をベースとするシートを裏面に接着する方法、難燃性微粒子を繊維形成熱可塑性ポリマー、または繊維絡合不織布に含浸させる高分子弾性体中に練り込む方法などが一般に行われている。

10

また、皮革様シート基体を染色して得られる製品は、色の濃度によって、染料の使用量が異なり、濃色ほど染料使用量が多いために、摩擦堅牢度や耐光堅牢度が悪化する傾向があり、それを解決する手段として、人工皮革基体を構成する繊維や高分子弾性体にカーボンブラックを練りこむ方法が取られている。

【0004】

先に、難燃性を付与する従来技術について具体的に説明する。

上記方法のうち、後加工法の場合には、皮革様シート基体に難燃剤含有液を含浸し、乾燥する方法が一般的であるが、このような方法の場合には、繊維が極細繊維束で難燃剤が微粒子である場合、極細繊維束の内部まで難燃剤が侵入することはほとんどなく、難燃剤の大部分は繊維束の外部や高分子弾性体の外部表面に存在することとなる。このような状態の場合には、難燃剤が容易に脱落しやすく、耐久性ある難燃効果は得られない。また難燃剤の脱落を防ぐために、バインダー樹脂中に難燃剤を練り込み、このバインダー樹脂液を皮革様シート基体中含浸する方法もあるが、このような方法を用いても、極細繊維束の内部までは浸透せず、また難燃剤は樹脂に覆われるため難燃能が大きく低下し、さらに皮革様シート基体にも樹脂が充填されるため、皮革様シート基体の有する柔軟性が損なわれ、かつ良好な立毛状態が得られない等の欠点が生じていた。

20

【0005】

また、難燃性を有するシートを裏面に張り合わせる方法の場合には、一般にリン系やハロゲン系化合物等の難燃剤を織布あるいは編物に付与したシート状物を人工皮革や、合成皮革の裏面に張り合わせる方法が用いられるが、特に、不織布をベースとする人工皮革の場合、織布、編物をベースとする難燃シートを張り合わせることによって、不織布特有の高級な風合や感性が損なわれることになる。

30

【0006】

難燃剤を熱可塑性ポリマーに練り込む添加方法の場合には、一般に用いられている具体的方法は、リン系またはハロゲン系化合物を有効成分とする難燃剤を、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンポリプロピレン共重合体、ポリスチレン等の成形材料に練り込み、難燃効果を付与する方法である。一方、ポリアミド系ポリマー、ポリエステル系ポリマー等への該難燃剤の練り込みは、熔融紡糸温度における難燃剤とポリマーの安定性の点から紡糸温度の設定、ポリマーおよび難燃剤の選択等に制約があり、生産性に問題があった。

40

【0007】

特に、上記の難燃剤を繊維に練り込む方法の場合には、難燃性微粒子の粒径と繊維断面積の関係から、繊維物性の低下が甚だしく、実用に耐え得るものは得られない。また、繊維物性を低下させることなく難燃性の有機物質等を分散せしめた場合においても、海島構造繊維の場合には、極細化の際に通常用いられる海成分除去工程において難燃性の有機物質が抜け落ちてしまうため、目標の難燃レベルを達成できないことが多かった。さらに、ハロゲン系化合物を有効成分とする難燃剤は、優秀な難燃性能を付与できる反面、燃焼時に人体に有害な物質を発生するという問題がある。したがって、含ハロゲン系化合物の使用は、乗物の座席シート等に用いられる用途には好ましいとはいえない。

【0008】

50

これらの問題をクリアし、極細繊維に難燃性を付与せしめる方法として、有機リン成分共重合樹脂を用いる方法がある。有機リン成分共重合樹脂としては、セルロース、ポリエステル、フェノール等への共重合樹脂が知られているが、例えば特開昭51-82392号公報、特開昭55-7888号公報、特公昭55-41610号公報に記載されているような公知の有機リン成分共重合ポリエステルを用いることができる。しかしながら、これらの発明は、難燃性ポリエステル自体に関するものであり、これらを極細繊維に加工したものに弾性重合体を付与し、さらに染色した場合の難燃性については言及しておらず、さらに濃色を得るためにカーボンブラックで原着した場合に、それによって難燃性が阻害されることに対して、その対処方法等に触れたものではなかった。

【0009】

10

次に、人工皮革からなる濃色の製品を得るために、繊維や高分子弾性体をカーボンブラックで原着する従来技術について説明する。

濃色を得るために、極細繊維自体をカーボンブラックで原着する方法は一般に用いられる手法であるが、カーボンブラック自体は易燃性であり、黒度を上げるために添加量を増加させるにつれて燃焼性が向上する。従って、難燃性を有する皮革様シート基体を得るためには、その添加量に制限があり、たとえば黒度の高い染色品を得ようとしても得られない、あるいは、使用染料量を増やして得たとしても、染色摩擦堅牢度が悪化することや難燃性が低下する等の問題点があった。

【0010】

20

一方、濃色の製品を得るために、高分子弾性体にカーボンブラックを練りこむ方法も一般的であるが、前述の通りカーボンブラックは易燃性であるために、難燃化に必要な難燃剤の添加量は必然的に増えることが予想される。さらにリン系難燃剤や金属水酸化物といった難燃剤は、一般に白色系粉末である場合が多いために、添加したカーボンブラックの効果を阻害する要因となる。この場合、難燃性を有する濃色の製品を得るために、高分子弾性体に添加する難燃剤と、繊維および/または高分子弾性体に添加するカーボンブラックの量のある適当な範囲に調整する必要がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ソフトな風合いを有し、かつハロゲンフリーの、耐久性に優れた難燃性皮革様シート基体であって、特に濃色に染色して用いられる場合に好適な皮革様シート基体を提供することにある。

30

【0012】

【課題を解決するための手段】

難燃性を有し、特に濃色に染色して用いられる皮革様シート基体を得るにあたり、原着に用いるカーボンブラックと、難燃剤について鋭意検討した結果、カーボンブラックによる原着を重視した層と、難燃性を重視した層を積層させることによって、両目的が達成できることを見出し、本発明に至った。

【0013】

すなわち、本発明は、下記の層(A)および層(B)

(A) 0.5デシテックス以下で、かつ極細繊維を構成する樹脂成分100重量部に対し、1.5重量部以上のカーボンブラックにて原着されている極細繊維(a)からなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなる層、

40

(B) 0.5デシテックス以下で、かつ極細繊維を構成する樹脂成分100重量部に対し、1.5重量部未満のカーボンブラックにて原着されている、または原着されていない極細繊維(b)からなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなる層、

が、積層重量比率(A)/(B)=10/90~90/10の範囲で積層されてなる皮革様シート基体において、該(A)層および(B)層をそれぞれ構成する極細繊維(a)と(b)が有機リン成分共重合ポリエステルからなり、さらに高分子弾性体中に水酸化アルミニウムが含有されていることを特徴とする難燃性皮革様シート基体である。

【0014】

50

また、極細繊維（a）を原着するカーボンブラックの重量部（Ca）と極細繊維（b）を原着するカーボンブラックの重量部（Cb）の比が、 $Cb/Ca = 0.5$ であり、さらには、極細繊維（a）と（b）を構成する有機リン成分共重合ポリエステル中のリン原子濃度が4000ppm以上であり、かつ高分子弾性体中の水酸化アルミニウム含有量が高分子弾性体（C）100重量部に対して10～200重量部である難燃性皮革様シート基体に関する。

そして、これらの基体が用いられているスエード調人工皮革であるか、銀付調人工皮革であって、このような人工皮革が上張材として用いられている乗物用座席に関するものである。

【0015】

また、本発明は、難燃性皮革様シート基体を製造するに際し、下記 1～4 の工程

1 有機リン成分含有ポリエステルを極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部以上の極細繊維発生型繊維（a'）および極細繊維のカーボンブラック含有量が該樹脂成分100重量部に対し1.5重量部未満の極細繊維発生型繊維（b'）を製造する工程、

2 それぞれ極細繊維発生型繊維（a'）をウェブ（Wa'）とし、極細繊維発生型繊維（b'）をウェブ（Wb'）とした後、（Wa'）と（Wb'）を積層し、絡合一体化して不織布を製造する工程、

3 該不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、

4 極細繊維発生型繊維（a'）および（b'）を0.5デシテックス以下の極細繊維（a）と（b）に変換する工程、

を 1 2 3 4 の順序または 1 2 4 3 の順序で行うことを特徴とする難燃性皮革様シート基体の製造方法である。

【0016】

そして、本発明は、難燃性皮革様シート基体を製造するに際し、下記 5～8 の工程

5 有機リン成分含有ポリエステルを極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部以上の極細繊維発生型繊維（a'）を用いて不織布を製造し、同様に極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部未満の極細繊維発生型繊維（b'）を用いて不織布を製造する工程、

6 それぞれの不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、

7 極細繊維発生型繊維（a'）および（b'）を0.5デシテックス以下の極細繊維（a）と（b）に変換してそれぞれ基体層を製造する工程、

8 極細繊維（a）からなる基体層と極細繊維（b）からなる基体層を張り合わせる工程、

を 5 6 7 8 の順序または 5 7 6 8 の順序で行うことを特徴とする難燃性皮革様シート基体の製造方法である。

【0017】

以下、本発明について詳述する。

本発明に用いられる0.5デシテックス以下の極細繊維は、従来公知の方法で作られる。例えば、相溶性の小さい少なくとも2種類のポリマーからなり、断面において少なくとも1種類のポリマーが島成分、そしてそれ以外の少なくとも1種類のポリマーが海成分となっている極細繊維発生型繊維から少なくとも1成分（通常は海成分ポリマー）を溶解又は分解除去することにより得る方法や、相溶性のない2種以上のポリマーが接合した断面形状を有する張り合わせ型の極細繊維発生型繊維を機械的または化学的な処理により2成分の界面で剥離させることにより得る方法がある。さらにメルトブローンなどのように直接極細繊維を製造する方法もある。得られる極細繊維および/または極細繊維束を構成する極細繊維の単繊維繊度を0.5デシテックス以下、特に0.2デシテックス以下とするためには、張り合わせ型の極細繊維発生型繊維を用いるよりは繊維断面が海島構造となって

10

20

30

40

50

いる極細繊維発生型繊維を用いる方が工程上有利である。

【0018】

本発明を構成する繊維の平均単繊維繊度は0.5デシテックス以下であることがソフトな風合いならびに天然皮革様の充実感を得る上で必須である。すなわち、0.5デシテックスを越えると、得られる皮革様シート基体の風合いならびに充実感が劣る傾向にあり、特にスエード調人工皮革とした場合には、毛羽感やライティング効果が劣る傾向にある。

【0019】

極細繊維発生型繊維を構成する島成分樹脂としては、ポリエステルが好適に用いられ、有機リン成分を共重合させたポリエステル樹脂が用いられる。ここで、有機リン成分共重合ポリエステルの製法は特に限定しないが、例えばジカルボン酸ジエステルとジオールとのエステル交換法によってエステル交換反応の際に有機リン化合物を添加する方法や、重縮合反応前または反応の初期段階において有機リン化合物を添加する方法がある。また、ジカルボン酸とジオールとのエステル化法による場合にも任意のエステル化反応段階において有機リン化合物を添加する方法を採ることができる。反応に用いる有機リン化合物としては、前述の公報中に挙げられているような、オキサホスホラン、ホスフィン酸誘導体、ホスファフェナントレン誘導体等の公知のリン原子含有化合物を使用できる。また、母体となるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等をはじめとする公知のポリエステルおよびそれらの変性ポリマー、混合ポリマー、共重合ポリマー等を用いることができる。

【0020】

該有機リン成分共重合ポリエステルを用いた場合、リン成分が共重合すなわち共有結合によりポリマーと結合しているため、紡糸時およびその後の皮革様シート基体製造の諸工程において難燃剤の脱落等のトラブルが生じない。また、昨今の環境事情より忌避されている含ハロゲン化合物の使用を回避できる。この際、該有機リン成分共重合ポリエステルは、十分に強度等の繊維物性を発揮する樹脂であってかつ紡糸条件下で海成分ポリマーより熔融粘度が大きく、かつ表面張力が大きい樹脂が好ましく、熔融紡糸可能な樹脂であるのが好ましい。例えば、オリフィス口径：2mm、荷重：325gで測定した紡糸温度におけるメルトフローレートが5～50g/10分、繊維強度が1.0～5.0g/デシテックスである樹脂が好ましい。

【0021】

また、有機リン成分共重合ポリエステル中のリン原子濃度は4000ppm以上であることが好ましい。4000ppm未満では、皮革様シート基体とした際に満足できる難燃性能が得られにくい。また、リン原子濃度は、繊維の原着に用いるカーボンブラック量が増加するにつれて、増やすほうが難燃性の観点でより好ましく、例えばカーボンブラック重量が極細繊維を構成する樹脂成分100重量部に対し2重量部の場合には6000ppm以上、3重量部の場合には、8000ppm以上であることが好ましい。また、リン原子濃度は、生産性の観点から、20000ppm以下であることが好ましく、20000ppmを越えると樹脂の粘度が低下し、海島構造繊維の安定性が低下する傾向がある。

【0022】

本発明を構成する繊維は、極細繊維を構成する有機リン成分共重合ポリエステル樹脂成分100重量部に対し、1.5重量部以上のカーボンブラックにて原着されている極細繊維(a)と1.5重量部未満のカーボンブラックにて原着されている極細繊維(b)の2種類ある。

【0023】

極細繊維(a)は、例えばスエード調人工皮革に加工した場合、表面に濃色感を発現するために、また、銀付調人工皮革に加工した場合にも、特に自然な折れ皺を発現させるために薄い造面膜を施すと、下地の色が透けるため、造面色に合った濃度の色が必要とされ、天然皮革調の外観にさらに近づけるためには、切断横断面部分を濃色とする必要がある。そして、それらを満足させるためにはカーボンブラックの使用量は1.5重量部以上であることが必須である。添加するカーボンブラック重量は、紡糸性の観点から、8重量部以

10

20

30

40

50

下であることが好ましい。8重量部を超えた場合にも、難燃性はリン原子濃度を増加させ、併せて含浸する高分子弾性体の難燃剤使用量を増加させることによって満足できるものの、紡糸性が低下する傾向がある。

【0024】

一方、極細繊維(b)は、難燃性を向上、あるいは裏面の堅牢性の向上や、天然皮革のように表面が濃色で裏面が薄めの共色である外観を達成する観点で、1.5重量部未満であることが必須であり、極細繊維(a)を原着するカーボンブラック重量部(Ca)と極細繊維(b)を原着するカーボンブラックの重量部(Cb)の比が、 $Cb/Ca = 0.5$ であることが好ましい。1.5重量部未満であれば、高分子弾性体の難燃性と併せて、本発明の皮革様シート基体自体を難燃性とするには充分であるが、より高い難燃レベルを達成したり、上述したように天然皮革ライクな外観、特に色勾配を達成するためには、より少ないカーボンブラック重量が好ましく、1重量部以下がより好ましい。極細繊維(a)と(b)に添加するカーボンブラックの比率についても、同様の理由から $Cb/Ca = 0.5$ であることが好ましく、 $Cb/Ca = 0.4$ であることがより好ましい。

10

【0025】

一方、海成分ポリマーとしては、島成分ポリマーと溶剤または分解剤に対する溶解性又は分解性を異にし(島成分ポリマーよりも溶解性又は分解性が大きい)、島成分ポリマーとの相溶性の小さい樹脂であり、例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンプロピレン共重合体、スルホイソフタル酸ソーダ等を共重合した変性ポリエステルなどのポリマーから選ばれた少なくとも1種のポリマーである。例えばポリスチレンやポリエチレンはトルエンやトリクレンにより容易に抽出可能であり、またスルホイソフタル酸ソーダ共重合ポリエチレンテレフタレート等の変性ポリエステルはアルカリにより分解除去可能である。そしてこの海島構造繊維から海成分を抽出又は分解除去することにより海島構造繊維を極細繊維束に変換することができる。なお本発明において海島構造繊維は、繊維横断面において、海成分が島成分により複数個に分割されていてもよく、例えば海成分と島成分とがそれぞれ層となり、多層張り合わせ状態となっているような繊維であってもよい。なお島成分は繊維長さ方向に切れ目なく連なっている、あるいは不連続の状態であってもよい。

20

【0026】

また海島構造繊維の繊維横断面における島の個数は特に規定しないが、極細繊維束への変換後に単繊維繊維度が0.5デシテックス以下になるように設定する必要がある。本発明に用いられる海島構造繊維の製造法としては各種溶融紡糸法(チップブレンド方式、ニードルパイプ方式、張り合わせ方式等)が挙げられる。また本発明に用いられる繊維が海島構造繊維の場合には、該繊維を構成する海成分と島成分との比率は重量比で8:2~2:8の範囲が好ましい。海成分の重量比が8を越えた場合には、抽出成分が多くなることにより不織布物性が低下する傾向にある。また、海成分の重量比が2未満の場合には抽出成分が少なくなることによって、得られる皮革様シート基体の風合いおよび充実感が低下する傾向がある。

30

【0027】

本発明において、海島構造繊維から海成分ポリマーを除去した後に形成される極細繊維束を構成する極細繊維の太さは、外観や風合の観点から、0.5デシテックス以下であることが前記したように必須であり、特に0.001~0.2デシテックスの範囲が好ましい。なお、繊維の島成分には、上記した有機リン成分共重合ポリエステルの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、染料、顔料等の着色剤や各種安定剤等が添加されていてもよい。

40

【0028】

本発明においては、高分子弾性体中にも難燃剤を包含せしめることが必須である。高分子弾性体としては、例えば、平均分子量500~3000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等のジオールあるいはポリエステルポリエーテルジオール等の複合ジオール等から選ばれた少なくとも1種類のポリマージオール

50

ルと、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの芳香族系、脂環族系、脂肪族系のジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種類のジイソシアネートと、エチレングリコール、イソホロンジアミン等の2個以上の活性水素原子を有する少なくとも1種類の低分子化合物とを所定のモル比で反応させて得たポリウレタンおよびその変性物が挙げられ、その他に、ポリエステルエラストマー、スチレン-イソプレンプロック共重合体の水素添加物等の高分子弾性体およびアクリル系等の樹脂なども挙げられる。またこれらを混合した重合体組成物でもよい。しかし、柔軟性、弾性回復性、多孔質高分子弾性体形成性、耐久性等より上記のポリウレタンが好ましく用いられる。

【0029】

高分子弾性体に分散せしめる難燃剤としては、一般に樹脂に対して使用されるような公知の難燃剤、例えば、リン系、窒素系の有機難燃剤、金属水酸化物や赤リン、シリコン系の無機化合物等が考えられるが、高分子弾性体および極細繊維の劣化を促進しないこと、また、本発明の製造工程中においては凝固浴や極細繊維変換工程での処理液より実質的に溶解・分解しないことが求められる。これらの条件に加えて、高分子弾性体中に分散させ、前述の有機リン成分共重合ポリエステルよりなる極細繊維と組み合わせて皮革様シート基体とし、燃焼させる際の効果発現温度の観点から鋭意研究を行なった結果、金属水酸化物の1種である水酸化アルミニウムが最適であることが判明した。ここで、水酸化アルミニウムの含有量は高分子弾性体100重量部に対して10~200重量部が好ましく、より好ましくは30~100重量部である。本発明を構成する繊維を原着するカーボンブラックの使用量が多くなるにつれて、使用する水酸化アルミニウムの量も増やすほうが、難燃性をより向上させる観点で好ましい。

【0030】

水酸化アルミニウムが10重量部未満では皮革様シート基体とした際に十分な難燃性が得られにくく、200重量部を越えると高分子弾性体が水酸化アルミニウムを十分に保持することが困難となり、また得られる皮革様シート基体の風合が硬くなる傾向があるため、好ましくない。

用いられる水酸化アルミニウムの粒子径については、常識的な範囲であって、特に限定されるものではないが、含浸液への分散安定性・難燃効果を考慮して、粒子径が平均2 μ m以下、特に1 μ m以下の水酸化アルミニウム微粒子が好ましい。また、この水酸化アルミニウム粒子には、必要に応じて耐湿・耐熱・耐水・耐酸等性能向上のための各種処理を施したものを使用できる。

【0031】

また、得られる皮革様シート基体の濃色感を向上する目的で、高分子弾性体にカーボンブラックを添加してもよい。特に、黒等の高濃度色に加工する場合には、むしろ添加したほうが好ましい。この場合、使用するカーボンブラックの添加量は、高分子弾性体100重量部に対して7重量部以下であり、好ましくは、5重量部以下である。この様に、カーボンブラックを高分子弾性体に添加した場合には、水酸化アルミニウムは、上述した10~200重量部の範囲内で使用量を増やすほうが、難燃性の観点で好ましく、例えばカーボンブラックを3重量部使用した場合、水酸化アルミニウムの添加量は25重量部以上が好ましく、40重量部以上が難燃効果を安定的に得る上でより好ましい。

【0032】

次に、本発明の製造方法について説明するが、本発明は、大きく分けて2通りの方法にて製造することが可能である。

<製造法1>

下記 1 ~ 4 の工程

1 有機リン成分含有ポリエステルの極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分100重量部に対し1.5重量部以上の極細繊維発生型繊維(a')および極細繊維のカーボンブラック含有量が該樹脂成分100重量部に対し1.5重量部未満の極細繊維発生型繊維(b')を製造する工程、 2 それぞれ極細繊維発生型

10

20

30

40

50

繊維 (a ') をウェブ (W a ') とし、極細繊維発生型繊維 (b ') をウェブ (W b ') とした後、(W a ') と (W b ') を積層し、絡合一体化して不織布を製造する工程、

3 該不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、

4 極細繊維発生型繊維 (a ') および (b ') を 0 . 5 デシテックス以下の極細繊維 (a) と (b) に変換する工程、

を 1 2 3 4 の順序または 1 2 4 3 の順序で行う難燃性皮革様シート基体の製造方法。

【 0 0 3 3 】

< 製造法 2 >

下記 5 ~ 8 の工程

5 有機リン成分含有ポリエステルを極細繊維成分とし、極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分 1 0 0 重量部に対し 1 . 5 重量部以上の極細繊維発生型繊維 (a ') を用いて不織布を製造し、同様に極細繊維のカーボンブラック含有量が該極細繊維成分 1 0 0 重量部に対し 1 . 5 重量部未満の極細繊維発生型繊維 (b ') を用いて不織布を製造する工程、

6 それぞれの不織布に水酸化アルミニウムを含有する高分子弾性体を付与する工程、

7 極細繊維発生型繊維 (a ') および (b ') を 0 . 5 デシテックス以下の極細繊維 (a) と (b) に変換してそれぞれ基体層を製造する工程、

8 極細繊維 (a) からなる基体層と極細繊維 (b) からなる基体層を張り合わせる工程、

を 5 6 7 8 の順序または 5 7 6 8 の順序で行う難燃性皮革様シート基体の製造方法。

【 0 0 3 4 】

先に製造法 1 について、説明する。

< 極細繊維発生型繊維の製造 >

まず、前述したような公知の紡糸方法により島成分が有機リン成分共重合ポリエステルを用いた極細繊維発生型繊維 (a ') および (b ') を紡糸する。原着に用いるカーボンブラックは、例えば熔融紡糸の場合、紡糸原料である樹脂ペレットにドライブレンドしても良いし、原料樹脂あるいは紡糸性を損なわない範囲の他樹脂をベースとするマスターバッチを作製し、それをブレンドしてもよい。その後、延伸、捲縮、カット等の工程を通り、ステープルを製造する。繊維ステープルとしては、繊度 1 . 0 ~ 1 0 . 0 デシテックスが良好なカード通過性を確保する点で好ましく、さらに好ましくは 3 . 0 ~ 6 . 0 デシテックスである。次に該繊維ステープルをカードで解繊し、ウェブを通してウェブを形成し、それぞれ得られたウェブを、所望の重さ及び厚さに重ね合わせる。その際、本発明の製造法 1 においては、カーボンブラック原着量の異なる極細繊維発生型繊維からなるウェブ (W a ') と (W b ') をそれぞれ作製し、それら同士を所望の重さおよび厚さに重ね合わせる。重ね合わせる方法としては、(W a ') を皮革様シート基体上層とし (W b ') を皮革様シート基体下層となるように 2 層に積層するのが一般的であるが、(W a ')、(W b ')、(W a ') または、(W b ')、(W a ')、(W b ') となるように 3 層のサンドイッチ構造として、積層したウェブを絡合処理後、高分子弾性体を含浸後、および極細繊維発生型繊維の極細繊維化後のいずれかのタイミングにおいてスライスし 2 枚取りしてもよい。

【 0 0 3 5 】

積層する比率としては、カーボンブラックを 1 . 5 重量部以上含有している極細繊維 (a) からなる層 (A) と 1 . 5 重量部未満含有している極細繊維 (b) からなる層 (B) の重量比が、(A) / (B) = 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0 であることが必須であり、1 5 / 8 5 ~ 6 0 / 4 0 であることがより好ましい。(A) が 1 0 未満になると、絡合不織布化する際に、カーボンブラック原着量の異なる繊維が表面付近に出てきやすくなり、特にスエード調人工皮革に応用した場合、外観低下につながる。逆に (A) が 9 0 を超えると、難燃性レベルが低下する傾向があるため好ましくない。

10

20

30

40

50

【0036】

次いで、公知の方法、例えばニードルパンチ方法や高圧水流絡合処理方法等で絡合処理を行って不織布とするか、あるいはこのステーブルを重ね合わせた編織布に水流等を使用して3次元絡合させて複合不織布とする。

該不織布は、人工皮革とした際の厚さ等を考慮して目的に応じた形態にすることが好ましいが、目付けとしては $200 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ 、厚みとしては $1 \sim 10 \text{ mm}$ の範囲が工程中での取り扱いの容易さの観点から好ましい。なお、必要に応じて上記方法により製造された不織布に、ポリビニルアルコール系の糊剤を付与したり或いは構成繊維の表面を溶融したりして不織布構成繊維間を接着し、不織布を仮固定する処理を行ってもよい。この処理を行うことにより、その後に行う高分子弾性体溶液の含浸等の工程で不織布が張力等により構造破壊することを防ぐことができ、特に構成繊維の表面を溶融面だした場合には、得られる皮革様シート基体の面平滑性を向上することができる。

10

【0037】

<高分子弾性体の付与>

極細繊維発生型繊維絡合不織布に高分子弾性体を付与する際には、高分子弾性体を含有する液状組成物に該不織布を浸漬し、然る後に該不織布を凝固浴に浸漬して高分子弾性体を凝固させ、多孔質状の高分子弾性体を形成させる方法、あるいは高分子弾性体エマルジョン液に該不織布を浸漬し、エマルジョンを加熱ゲル化させる方法等が用いられる。

前述した難燃剤すなわち水酸化アルミニウムは、高分子弾性体を含有する液状組成物を用いる場合にも、高分子弾性体エマルジョンを用いる場合にも、予め分散させておく必要がある。このような高分子弾性体と難燃剤を含む液状物質には、水酸化アルミニウムの分散安定性を向上する目的で、必要に応じて凝固調節剤、分散剤等の添加剤が配合されていてもよく、また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、樹脂の劣化防止剤等の安定剤、カーボンブラック、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。

20

【0038】

<極細繊維化>

極細繊維発生型繊維は、島成分ポリマーあるいは該繊維を構成する1成分のみ対して非溶剤であって、かつ先に高分子弾性が含有されている場合には高分子弾性体に対しても非溶剤であり、さらに海成分ポリマーあるいは該繊維を構成する他成分に対して溶剤または分解剤である薬剤を用いて処理することで極細繊維束あるいは極細繊維に変換する。この工程において、先に高分子弾性体を含有させた場合にも、該溶剤または分解剤は高分子弾性体に対して非溶剤または非分解剤であるため、水酸化アルミニウム粒子はそのほとんどが該弾性体中に容易に脱落しないような状態で残る。

30

【0039】

海成分除去後の皮革様シート基体に占める高分子弾性体の比率は固形分として重量比で10%以上、好ましくは30~50%の範囲である。弾性体比率が10%未満では緻密な多孔質高分子弾性体が形成されにくく、極細繊維発生後に水酸化アルミニウム粒子の脱落が生じやすくなる傾向があり、また得られる皮革様シート基体の力学強度が低下する傾向がある。

【0040】

以上のようにして得られる本発明の難燃性皮革様シート基体は、高分子弾性体の含浸工程と、極細繊維化の工程が、この順であっても良いし、逆であっても構わない。

40

【0041】

次に製造法2について説明する。

<極細繊維発生型繊維の製造>

製造法2においても、極細繊維発生型繊維の紡糸法に関しては製造法1と同様の方法が用いられる。製造法2においては、極細繊維発生型繊維(a')からなるウェブ(Wa')のみを用いたものとカーボンブラック原着量の異なる極細繊維発生型繊維(b')からなるウェブ(Wb')のみを用いたものとそれぞれ単独で次工程で処理する。そして、ウェブ(Wa')、ウェブ(Wb')単独からなる所望の重さおよび厚さに重ね合わせたウェブは

50

、製造法1と同様にして3次元絡合し、各々不織布とする。なお必要に応じて行う処理についても、製造法1と同様に行うことができる。

【0042】

<高分子弾性体の含浸>

高分子弾性体の含浸は、製造法1と全く同様の方法にて行う。

【0043】

<極細繊維化>

極細繊維化についても、製造法1と全く同様の方法にて行う。

また、高分子弾性体の含浸工程と極細繊維化の工程の順序についても、製造法1と同様、この順序でもよく、また逆の順序であっても良い。

【0044】

<積層>

本発明の製造法2においては、極細繊維発生型繊維の製造、高分子弾性の含浸、極細繊維化の同じ工程順を通り、カーボンブラック原着量を変更して得られた極細繊維(a)からなる層と極細繊維(b)からなる層の2種類を接着樹脂を用いて接着することによって積層されることを特徴とする。

【0045】

接着樹脂については、特に限定はないが、高分子弾性体を構成するポリマーと同種のポリマーが好んで用いられ、例えば、不織布に含有された高分子弾性体としてポリウレタンが用いられる場合には、接着樹脂としてもポリウレタン樹脂が好んで用いられる。

接着に用いられる樹脂の塗布方法も、特に限定されるものではないが、該接着樹脂を溶剤に溶解して塗布する方法や、ホットメルト法等がある。

該接着用樹脂の塗布形態に関しては、連続状または非連続状に存在させることが可能であるが、得られる皮革様シート基体の風合、柔軟性の観点で接着樹脂が不連続状に存在していることが好ましく、グラビアロールを用いる方法がより好ましく用いられる。この場合、50~200メッシュで行い、接着樹脂の塗布量は固形分で1~30g/m²程度であることが好ましい。しかしながら、接着剤全面に連続的に塗布する場合でも、張り合せる多孔質あるいは非多孔質フィルムの膜厚を薄くするなどの方法により風合、柔軟性は向上させることが可能である。

【0046】

この様に、極細繊維と高分子弾性体からなる2種類の層(A)および層(B)を接着する場合、それぞれの重量比が(A)/(B)=10/90~90/10となるように設計することが必須であり、前述した理由によって、より好ましくは、15/85~60/40の範囲である。

極細繊維と高分子弾性体からなる2種類の層(A)および層(B)を接着する方法は、工程的には接着工程が増えるため、工程の煩雑化、コストアップにはつながるものの、層(A)および層(B)を構成する繊維のカーボンブラック原着量を変更するのみならず、極細繊維の織度や、含有される高分子弾性体中の水酸化アルミニウム量も各層で変更する等、次に例示するような構成をとり得るため特に好ましく用いられる。

【0047】

例えば、より外観を向上させるために表面層(A)の極細繊維の織度をより細くして、裏面層(B)の極細繊維をより太くすることにより物性を確保する。

例えば、より濃色を求めるために表面層(A)を構成する高分子弾性体中の水酸化アルミニウム添加量を少なくし、逆に裏面層(B)への添加量を多めにすることによって皮革様シート基体としての難燃性を確保する等が可能である。

【0048】

このようにして作製した難燃性皮革様シート基体は、有機リン成分共重合ポリエステルの極細繊維と水酸化アルミニウム粒子を保持した高分子弾性体の組み合わせとなっている。この組み合わせが最適であることを理論的に実証することは困難であるが、難燃成分を含まないポリエステル繊維と水酸化アルミニウム粒子を保持した多孔質高分子弾性体の組み

10

20

30

40

50

合わせ、あるいは、有機リン成分共重合ポリエステルの極細繊維と水酸化アルミニウムを含まない多孔質高分子弾性体との組み合わせでは、一方の難燃成分の濃度を可能な限り高くしても得られる皮革様シート基体が、十分な難燃性レベルを達成することは難しい。本皮革様シート基体のような複合材においてはそれぞれの構成要素に難燃成分を存在させることが有効であり、詳細は確認できないが、有機リン化合物の炭化皮膜形成による燃焼抑制機構と水酸化アルミニウムの吸熱による燃焼抑制機構が、燃焼過程の複数箇所での燃焼を抑制することによる相乗効果を発揮していると推定している。

【0049】

本発明の難燃性皮革様シート基体は、公知の方法を用いて、その表面を毛羽立てることによりスエード調の人工皮革を得ることができる。本発明の趣旨からして、よりカーボンブラック原着量の多い極細繊維からなる層の表面を毛羽立たせることが本筋であるが、必要に応じては、反対の面を毛羽立たせて用いても構わない。また、皮革様シート基体の表面を溶剤や熱により溶解する工程と毛羽立たせる工程をこの順序または逆の順序で施すことによって、毛羽の短いヌバックライクな外観や、スエードと銀付の中間的な外観を有する人工皮革も得ることができる。

得られたスエード調人工皮革は通常、染料等により染色して用いられるが、表面層と裏面層とでカーボンブラック原着量の異なる極細繊維が用いられているため、天然皮革様の自然な色の濃度勾配が得られる。さらに、一般的に濃色表面のスエード調人工皮革を得る場合には、使用染料を過度に添加する必要があり層全体が単一的に過度に染色されるため、本来不要な裏面側の層まで過度に染色されることによって裏面の摩擦堅牢度が低下してしまうこと、また当然のことながら可燃性の染料を過度に添加することは難燃効果を低下させる傾向にある。しかしながら本発明のスエード調人工皮革は、構成繊維が原着されていることもあり、繊維を染める為の染料が軽減され、効率的に表面部分のみを濃色とすることが可能となり、摩擦堅牢度および難燃性の低下を防ぐことができる。

【0050】

本発明の難燃性皮革様シート基体は、その基体表面に樹脂の皮膜を形成する（以下、造面と称す）ことによって銀付調人工皮革を得ることができる。造面方法は、公知の湿式法、乾式法他に、溶剤等で皮革様シート基体表面を溶解した後に、エンボス等で表面を平滑化あるいは、表面に凹凸模様を付与する方法もあり、特に限定されるものではない。造面に用いられる樹脂は、該皮革様シート基体を構成する高分子弾性体樹脂と同種類の樹脂であることが好ましく、例えば高分子弾性体にポリウレタン樹脂を用いた場合には、ポリウレタン樹脂が用いられる。

造面する樹脂層の厚さについては、特に限定されるものではないが、通常10～300ミクロン程度に設計される場合が多い。特に造面樹脂層が厚い、例えば50ミクロンを超える場合には、公知の難燃剤を添加することが好ましく、リン系、金属水酸化物系等から選ばれる1種類以上の難燃剤を添加することがより好ましい。この場合の添加量は、特に限定されるものではないが、造面の工程安定性や、造面皮膜の強度の観点で、造面樹脂100重量部に対し、該難燃剤0～100重量部の範囲で用いられる場合が多い。

【0051】

このようにして得られたスエード調、あるいは銀付調人工皮革は、乗物用座席、特に自動車用座席、鉄道車両用座席、飛行機用座席、船舶用座席等の難燃性が要求される座席の上張材に好適に用いられる。座席の上張材は、裏面に織編物等の補強材を張り合わせて用いられる場合があるが、本発明の難燃性皮革様シート基体から得られる人工皮革も同様に、補強材を張り合わせることができる。この場合、補強材も難燃化されている方が好ましいことは言うまでもなく、さらに本発明の趣旨からは、非ハロゲン系の難燃化手法により難燃化されている補強材が好ましいが、補強材自体の難燃性の有無、難燃化の手法については、特に限定するものではない。

用途については、もちろん上記用途のみに限定されるものではなく、その他にも、ソファの上張り材等の一般インテリア用品、衣料、靴、鞆、小物入れ等の雑貨の他、幅広く利用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 実施例 】

次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り重量に関するものである。また、本発明で言う繊維の太さ及び水酸化アルミニウムの平均粒径に関しては以下の方法により求めた。また、実施例中の難燃性評価は、下記方法に従って測定した。

【 0 0 5 3 】

[繊維の太さ] : 電子顕微鏡にて 5 0 0 ~ 2 0 0 0 倍程度の倍率で観察した繊維径実測値から換算

[金属水酸化物の平均粒径] : 電子顕微鏡観察による実測

10

[難燃性試験方法] : JIS D1201自動車室内用有機資材の燃焼性試験方法の燃焼試験により、

易燃性 : 燃焼速度が 100mm/min を超えるもの

遅燃性 : 燃焼速度が 100mm/min 以下のもの

自消性 : 標線から 50mm 以内かつ 60sec 以内に消火したもの

に区分した。

また実施例中のシート中のリン原子濃度は、ジャーレルアッシュ社製 I C P 発光分析装置 I R I S A P にて測定した。

【 0 0 5 4 】

[色濃度] : 皮革様シート基体の表面をバフingして毛羽立たせたスエード調人工皮革を作製し、以下の条件で染色し、外観を人工皮革の製造に係る 1 0 名を選出し、濃色感および色の深さをそれぞれ比較評価した。

20

○ : 濃色感および深みに優れる、△ : 濃色感に欠ける、× : 濃色感および深み不足
染色条件

染色 : ジェット染色機、1 2 0 × 4 0 分、

染料 : M i k e t o n P o l y e s t e r B l u e F B L 3 % o w f

[風合] : 色濃度を評価したサンプルを用い、人工皮革の製造に係る 1 0 名を選出し以下の評価で最も多い評価とした。

○ : 良好、× : 悪い

【 0 0 5 5 】

30

紡糸例 1 ~ 6

公知のポリエステル重合方法を用い、リン系難燃剤 M - E s t e r (三光 (株) 製 , 分子量 4 3 4 , リン含量 7 w t %) を重合中に添加して、リン原子濃度 7 0 0 0 p p m と 1 2 0 0 0 p p m の 2 種 の リン 系 難 燃 性 共 重 合 ポ リ エ ス テ ル を 得 た 。 ま た 、 対 照 と し て リン 系 難 燃 剤 を 添 加 せ ず に 重 合 し た 未 変 性 ポ リ エ ス テ ル も 得 た 。

リン原子濃度 7 0 0 0 p p m のリン系難燃性共重合ポリエステル 1 0 0 重量部に対し、カーボンブラックの粉末を 0、1 重量部、リン原子濃度 1 2 0 0 0 p p m のリン系難燃性共重合ポリエステル 1 0 0 重量部に対し、カーボンブラックの粉末を 2、3 . 5 重量部、リン系難燃剤を添加せずに重合した未変性ポリエステルに対し、1、3 . 5 重量部をそれぞれドライブレンドした後 1 軸混練機を用いて、カーボン原着したポリエステルのペレットを得た。

40

【 0 0 5 6 】

該ポリエステルの島成分に、高流動性低密度ポリエチレンを海成分に用いた海島型複合繊維 (海成分 / 島成分 = 3 5 / 6 5 , 島数 1 6) を溶融紡糸により得て、これを 7 0 の温水中で 2 . 5 倍に延伸し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて乾燥後、5 1 m m にカットして 5 . 0 デシテックスのステーブルとした。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 】

| | -1 | -2 | -3 | -4 | -5 | -6 |
|----------------------|------|------|-------|-------|----|-----|
| P原子濃度 (ppm) | 7000 | 7000 | 12000 | 12000 | 0 | 0 |
| カーボンブラック 添加量(重量部) | 0 | 1 | 2 | 3.5 | 1 | 3.5 |

【0058】

実施例1

紡糸例4、紡糸例2で得られたステーブルをクロスラップ法でそれぞれ目付195g/m²、455g/m²のウェブを形成した後積層し、ついで両面から交互に合わせて約2500P/cm²ニードルパンチングし、さらに加熱し、カレンダーロールでプレスすることで表面の平滑な絡合不織布を作製した。この絡合不織布の目付は1200g/m²、見かけ密度は、0.48g/cm³であった。この絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)溶液100重量部に対して、平均粒径1μmの水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液17.5重量部を添加して調整した含浸液(ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:50)を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海島型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維を発現させ、難燃性能を持った厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約79:21であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

【0059】

比較例1

紡糸例4で得られたステーブルのみを用いて、目付け650g/m²のウェブを形成した以外は、実施例1と同様にして厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約79:21であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

【0060】

実施例2

紡糸例3と紡糸例1で得られたステーブルを用いて、それぞれ390g/m²、260g/m²の目付けのウェブを形成した後に積層した以外は、実施例1と同様にして絡合不織布を得た。この絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのDMF溶液100重量部に対して、平均粒径1μmの水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液7重量部を添加して調整した含浸液(ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:20)を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海島型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維束を発現させ、難燃性能を持った厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約82:18であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、

該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

【0061】

比較例2

紡糸例2と紡糸例1で得られたステーブルを用いて、それぞれ 390 g/m^2 、 260 g/m^2 の目付けのウェブを形成した後に積層した以外は、実施例2と同様にして厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約82:18であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

10

【0062】

実施例3

紡糸例4と紡糸例2で得られたステーブルを用いて、それぞれ 195 g/m^2 、 455 g/m^2 の目付けのウェブを形成した後に積層した以外は、実施例1と同様にして絡合不織布を得た。この絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのDMF溶液100重量部に対して、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液17.5重量部を添加して調整した含浸液(ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:50)を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海島型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維を発現させ、難燃性能を持った厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約79:21であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

20

【0063】

比較例3

紡糸例6と紡糸例5で得られた未変性のポリエステルステーブルを用いて、それぞれ 195 g/m^2 、 455 g/m^2 の目付けのウェブを形成した後に積層した以外は、実施例4と同様にして厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約79:21であった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

30

【0064】

実施例4

実施例3と同様にして得られた絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのDMF溶液100重量部に対して、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液52.5重量部を添加して調整した含浸液(ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:150)を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海島型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維を発現させ、難燃性能を持った厚さ1.3mmの皮革様シート基体を得た。

40

極細繊維の平均繊度は0.2デシテックスであった。皮革様シート基体中の繊維の重量とポリウレタンの重量比率は約75:25であった。また得られた皮革様シート基体の繊維

50

断面を顕微鏡にて観察したところ、水酸化アルミニウム粒子が多孔質高分子弾性体の内部に多く存在していることを確認した。

得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す。

【0065】

実施例5

紡糸例4で得られたステーブルをクロスラップ法で目付 390 g/m^2 のウェブを形成し、ついで両面から交互に合わせて約 2500 P/cm^2 ニードルパンチングし、さらに加熱し、カレンダーロールでプレスすることで表面の平滑な絡合不織布をつくった。この絡合不織布の目付は 720 g/m^2 、見かけ密度は、 0.48 g/cm^3 であった。この絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのDMF溶液100重量部に対して、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液7重量部を添加して調整した含浸液（ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:20）を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海鳥型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維を発現させ、厚さ 0.8 mm の層を得た。そして、厚み方向に2分割のスライスを行い、厚さ 0.4 mm の層（A）を得た。

10

【0066】

一方、紡糸例2で得られたステーブルをクロスラップ法で 455 g/m^2 のウェブを形成し、ついで両面から交互に合わせて約 2500 P/cm^2 ニードルパンチングし、さらに加熱し、カレンダーロールでプレスすることで表面の平滑な絡合不織布をつくった。この絡合不織布の目付は 840 g/m^2 、見かけ密度は、 0.48 g/cm^3 であった。この絡合不織布に、ポリカーボネート系ポリウレタンを主体とする固型分14%のポリウレタンのDMF溶液100重量部に対して、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムをDMF中に40%分散させた液17.5重量部を添加して調整した含浸液（ポリウレタン/水酸化アルミニウム=100:50）を含浸し、ついでこの含浸させた不織布をDMF/水混合液の中に浸漬して湿式凝固した後、熱トルエン中で海鳥型複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維を発現させ、難燃性能を持った厚さ 0.9 mm の層（B）を得た。

20

【0067】

この様にして得られた層（A）のスライス面に、接着剤としてポリウレタン（大日精化製、ハイムレンNPU-5：ポリエーテル系ポリウレタン）をDMFに溶解したものをを用いて、グラビアロール140メッシュで点状塗布（塗布量：固形分 3 g/m^2 ）した直後に層（B）を重ね合わせて接着を行った。得られた難燃性皮革様シート基体は、層（A）と層（B）の重量比は、目付けからの計算値で40/45となった。

30

得られた皮革様シート基体の難燃性と、該皮革様シート基体表面をバフイングしてスエード調人工皮革とし、染色したものの難燃性、色濃度、風合を評価した結果を表2に示す

【0068】

【表2】

| | 極細繊維中のリン原子濃度 (ppm) | | ステープル中のカーボンブラック重量部 (重量部) | | 積層比率 層(A)/層(B) | ポリウレタン中の A1 (OH) ₃ 量 (重量部) | 難燃性 | | 色濃度 | 風合 |
|-------|--------------------|-------|--------------------------|------|----------------|---------------------------------------|----------|-----|-----|----|
| | 層(A) | 層(B) | 層(A) | 層(B) | | | 皮革様シート基体 | 染色品 | | |
| 実施例 1 | 12000 | 7000 | 3.5 | 1 | 30/70 | 50 | 難燃 | 難燃 | ○ | ○ |
| 実施例 2 | 12000 | 7000 | 2 | 0 | 60/40 | 20 | 難燃 | 難燃 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | 12000 | 7000 | 3.5 | 1 | 30/70 | 50 | 難燃 | 難燃 | ○ | ○ |
| 実施例 4 | 12000 | 7000 | 3.5 | 1 | 30/70 | 150 | 難燃 | 難燃 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 12000 | 7000 | 3.5 | 1 | 40/45 | 20/50 (層(A)/層(B)) | 難燃 | 難燃 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | 12000 | 12000 | 3.5 | 3.5 | 100/0 | 50 | 遅燃 | 遅燃 | ○ | ○ |
| 比較例 2 | 7000 | 7000 | 1 | 0 | 60/40 | 20 | 難燃 | 難燃 | × | ○ |
| 比較例 3 | 未変性 | 未変性 | 3.5 | 1 | 30/70 | 150 | 易燃 | 易燃 | ○ | ○ |

【0069】

応用例 1 (銀付調人工皮革への応用)

ポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートから重合して得られたポリウレタン

10

20

30

40

50

を主体とするポリウレタンに、カーボンブラックを加えて黒色に調色したポリウレタン組成物溶液を離型紙上に塗布、乾燥して厚さ15ミクロンの被膜を得た。そして、その上に、接着層として2液型ポリウレタン、ポリイソシアネート硬化剤、アミン系触媒、溶剤からなる混合液を固形分で20g/m²塗布、乾燥し、乾燥直後の粘着性を有する状態のものを、実施例1でえられたスエード調人工皮革の染色物表面に重ね合わせ、プレスして張り合せた。その後、60℃で48時間放置してから離型紙を剥がして銀付調人工皮革とした。

得られた銀付調人工皮革は、平滑で高級感のある外観と柔軟な風合いを兼ね備えており、さらにFMVSS-302試験により難燃と判定された。

【0070】

応用例2(車両用座席上張り材への応用)

実施例1で得られたスエード調人工皮革の染色物、応用例1で得られた銀付調人工皮革を用いて、それぞれ実際にカーシート用の座席を作製したところ、強度等に起因する加工上の問題は発生せず、天然皮革使用時に近い感触・外観ならびにカーシートに必要な難燃性を併せ持つ座席となった。

【0071】

【発明の効果】

本発明の皮革様シート基体は、ハロゲンフリーで難燃性に優れ、かつ該難燃性の耐久性にも極めて優れている。本発明の皮革様シート基体は、皮革様のソフトな風合いを有し、スエード調ならびに銀付調人工皮革の皮革様シート基体として極めて優れており、自動車用座席、鉄道車両用座席、航空機の座席、ソファの上張り材等の難燃性能を要する用途に適している。そして、特に濃色の製品を得るための素材として適しており、染色可能な色範囲の広がりをもたらす。

さらに本発明の皮革様シート基体は人工皮革以外の一般的な用途、例えば壁紙、絨毯等にも使用できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-314087(JP,A)
特開2001-164423(JP,A)
特開平8-260351(JP,A)
特開平10-53949(JP,A)
特開昭51-82392(JP,A)
特開平6-114981(JP,A)
特開平7-18584(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06N 3/00-3/18