



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0113689  
(43) 공개일자 2022년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D06N 3/14 (2006.01) D06N 3/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
D06N 3/14 (2013.01)  
D06N 3/0004 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7018399  
(22) 출원일자(국제) 2020년12월10일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년05월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/046009  
(87) 국제공개번호 WO 2021/125032  
국제공개일자 2021년06월24일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-230227 2019년12월20일 일본(JP)  
JP-P-2020-049010 2020년03월19일 일본(JP)

(71) 출원인  
도레이 카부시키키가이샤  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1  
(72) 발명자  
시바노, 다쿠야  
일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 내  
시쿠리, 류지  
일본 5032395 기후켄 안파치군 고도쵸 오아자야스 츠구 900반치노 1 도레이 카부시키키가이샤 기후 고쵸 내  
이시이, 고키  
일본 5308222 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 3반 3고 도레이 카부시키키가이샤 오사카 지교쵸 내  
(74) 대리인  
장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **시트 형상물 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 유연한 질감과 우수한 내광성을 양립한 시트 형상물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달하기 위해, 본 발명의 시트 형상물은 이하의 구성을 갖는다. 즉, 섬유질 기재에 고분자 탄성체를 함유하는 시트 형상물이며, 섬유질 기재가 평균 단섬유 직경 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 극세 섬유를 포함하고, 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖고, 이하의 조건 1 및 조건 2를 충족하는 시트 형상물. 조건 1: 특정한 규격에 의해 규정되는 종방향의 강연도가 40mm 이상 140mm 이하임. 조건 2: 특정한 규격에 의해 규정되는 조건에서 측정된 내광 시험 후의 JIS L 1096:2005에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 25mg 이하임.

(52) CPC특허분류

*D06N 3/0011* (2013.01)

*D06N 3/0027* (2013.01)

*D06N 3/0059* (2013.01)

*D06N 3/0063* (2013.01)

*D06N 3/0075* (2013.01)

*D06N 3/0077* (2013.01)

*D06N 2209/1635* (2013.01)

*D06N 2209/1678* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

섬유질 기재에 고분자 탄성체를 함유하는 시트 형상물이며, 섬유질 기재가 평균 단섬유 직경 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 극세 섬유를 포함하고, 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖고, 이하의 조건 1 및 조건 2를 충족하는 시트 형상물.

조건 1: JIS L 1096:2010 「직물 및 편물의 생지 시험법」에 기재된 A법(45° 캔틸레버법)에 의해 규정되는 종방향의 강연도가 40mm 이상 140mm 이하임

조건 2: JIS L 0843:2006 내광 견뢰도 측정법의 크세논 아크량이 110MJ/m<sup>2</sup> 조건에서 측정한 내광 시험 후의 JIS L 1096:2005에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 25mg 이하임

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

내광 시험 전의 시트 형상물에 있어서, JIS L 1096:2010에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 20mg 이하인 시트 형상물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 고분자 탄성체를 10질량% 이상 함유하는 시트 형상물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시트 형상물에 있어서, 추가로 이하의 조건 3을 충족하는 시트 형상물.

조건 3: 상기 시트 형상물의 기모면을 150℃로 가열한 핫 플레이트 상에 적재하고, 압박 하중 2.5kPa로 10초간 압박했을 때의 L값의 유지율이 90% 이상 100% 이하임

#### 청구항 5

하기 (1) 내지 (4)의 공정을 이 순으로 포함하는 시트 형상물의 제조 방법.

(1) 극세 섬유 발현형 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 고분자 탄성체, 1가 양이온 함유 무기염 및 가교제를 함유하는 수분산액을 함침시키고, 이어서 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도로 가열 처리를 행하는 고분자 탄성체 함침 공정이며, 상기 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 수분산액에 있어서의 1가 양이온 함유 무기염의 함유량이 상기 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 10질량부 이상 50질량부 이하인 고분자 탄성체 함침 공정

(2) 상기 극세 섬유 발현형 섬유를 알칼리 처리하고, 극세 섬유를 발현시키는 극세 섬유 발현 공정

(3) 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 열처리를 실시하는 건조 공정

(4) 미기모 시트 형상물의 적어도 1면을 기모 처리하여 표면에 입모를 형성시키는 기모 공정

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 건조 공정보다 후에 미기모 시트 형상물 또는 시트 형상물을 염색하는 염색 공정을 포함하는 시트 형상물의 제조 방법.

**청구항 7**

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 1가 양이온 함유 무기염이 염화나트륨 및/또는 황산나트륨인 시트 형성물의 제조 방법.

**청구항 8**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교제가 카르보다이미드계 가교제인 시트 형성물의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 시트 형성물 및 그 제조 방법, 특히 유연성 및 내광성이 우수한 시트 형성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 주로 부직포 등의 섬유질 기재와 폴리아우레탄을 포함하는 시트 형성물은, 천연피혁에 없는 우수한 특징을 갖고 있고, 인공피혁 등의 다양한 용도로 널리 이용되고 있다. 특히, 폴리에스테르계 섬유질 기재를 사용한 시트 형성물은, 성형성이 우수하므로, 의류나 의자 커버 및 자동차 내장재 용도 등으로 해마다 확대되고 있다.

[0003] 이러한 시트 형성물을 제조하는 데 있어서는, 섬유질 기재에 폴리아우레탄의 유기 용제 용액을 함침시킨 후, 얻어진 섬유질 기재를 폴리아우레탄의 비용매인 물 또는 유기 용제 수용액 중에 침지하여 폴리아우레탄을 습식 응고시키는 공정의 조합이 일반적으로 채용되고 있다. 이 경우, 폴리아우레탄의 용매인 유기 용제로서는, N,N-디메틸포름아미드 등의 수산화성 유기 용제가 사용되지만, 일반적으로 유기 용제는 환경에 대한 유해성이 높기 때문에, 시트 형성물의 제조 시에는, 유기 용제를 사용하지 않는 방법이 강하게 요구되고 있다.

[0004] 구체적인 해결 수단으로서, 종래의 유기 용제계의 폴리아우레탄 대신에, 수중에 폴리아우레탄 수지를 분산시킨 수분산형 폴리아우레탄을 사용하는 방법이 검토되고 있지만, 일반적으로 수분산형 폴리아우레탄을 사용하여 응고된 시트 형성물은 질감이 딱딱해지기 쉽다고 하는 문제가 있다.

[0005] 그 주된 이유의 하나로서, 양자의 응고 방식의 차이가 있다. 즉, 유기 용제 적용 폴리아우레탄의 응고 방식은, 유기 용제에 용해되어 있는 폴리아우레탄 분자를, 물로 용매 치환하여 응고하는, 소위 습식 응고 방식이며, 폴리아우레탄 막에서 보면, 밀도가 낮은 다공막이 형성된다. 그 때문에, 폴리아우레탄이 섬유질 기재 내에 함침되고, 응고된 경우도 섬유와 폴리아우레탄의 접촉 면적이 적어져, 유연한 시트 형성물이 된다고 생각된다.

[0006] 한편, 수분산형 폴리아우레탄은, 주로 가열함으로써, 수분산형 폴리아우레탄 분산액의 수화 상태를 붕괴시키고, 폴리아우레탄 에멀션끼리를 응집시킴으로써 응고하는, 소위 열수 응고 방식이 주류이며, 얻어지는 폴리아우레탄 막 구조는 밀도가 높은 무공막이 된다. 그 때문에, 섬유질 기재와 폴리아우레탄의 접촉은 조밀해지고, 섬유의 교락 부분이 강하게 파지되므로, 질감이 딱딱해진다고 생각된다.

[0007] 지금까지, 수분산형 폴리아우레탄을 사용하여 유연한 질감의 시트 형성물을 얻기 위해서, 예를 들어, 수분산형 폴리아우레탄을 포함하는 용액 중에 증점제를 첨가하고, 그 용액을 함침한 섬유질 기재를 열수로 처리함으로써, 섬유질 기재를 덮는 폴리아우레탄의 피막을 작게 하고, 유연한 질감을 얻는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0008] 동일한 열수 처리에 의한 응고법을 이용한 것으로서는, 염색 후에 큐어 처리를 실시함으로써, 염색 시의 폴리아우레탄 팽윤에 의한 물성 저하를 방지하고, 내습 열성이 우수한 시트 형성물을 얻는 방법(특허문헌 2)이나 힌더드 아민 화합물이 포함된 수분산형 폴리아우레탄을 적용하고, 내광 황변성, 내광 염색 견뢰성 등의 내광성 및 유연성이 우수한 시트 형성물을 얻는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 3).

[0009] 또한, 강제 유화시킨 비이온성의 수분산형 폴리아우레탄에 무기염류를 용해, 혼합시킴으로써, 수분산형 폴리아우레탄이 겔화되는 온도인 감열 겔화 온도를 조정하고, 수중에 분산되어 있던 고분자 에멀션의 입자가, 물의 이동에 이끌려 시트 형성물의 표면층에 집중적으로 부착되는 현상, 소위 마이그레이션 현상을 억제함으로써, 유연한 질

감을 얻는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 4).

[0010] 또한, 다당류를 첨가한 수분산형 폴리우레탄을 시트 형상물에 함침하고, 2단계의 온도에서 가열 건조함으로써 고분자 탄성체를 다공 구조화하고, 질감을 유연화시키는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 5). 이 방법에서는, 1 단계째의 건조에 있어서 다당류가 수분을 파지한 상태에서, 고분자 탄성체를 완전히 응고시키고, 2단계째의 건조에 있어서 고분자 탄성체가 완전히 응고된 상태에서, 고분자 탄성체 중에 내포되는 다당류가 파지한 수분을 증발시킴으로써, 다당류가 파지한 수분이 존재하고 있던 부위가 공극이 되어, 다공 구조를 형성시킬 수 있다.

[0011] 혹은, 수분산형 폴리우레탄을 응고시킨 시트 형상물에, 가교제를 부여·가열을 행하고, 반응시켜, 가교제 첨가 전의 질감을 유지하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 6). 이 방법에서는, 폴리우레탄의 응고 방법에 관계없이, 수분산형 폴리우레탄과 가교제를 반응시킬 수 있어, 본래의 폴리우레탄 응집 구조에 가까운 상태를 유지할 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/129602호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2017-172074호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2000-265052호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평6-316877호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2019-112742호 공보
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제2016/052189호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 그러나, 자동차 내장재 용도 등의 옥외에서 시트 형상물을 이용하는 경우, 태양광에 포함되는 자외선에 의해 시트 형상물 중의 섬유를 파지하는 폴리우레탄이 분해되어, 시트 형상물이 열화된다는 과제가 있다.

[0014] 통상, 수분산형 폴리우레탄은, 고분자 폴리올과 유기 폴리이소시아네이트와 쇠신장제의 반응에 의해 얻어지고, 고분자 폴리올의 성분에 의해 다양한 성질을 나타낸다. 대표적인 고분자 폴리올로서, 폴리에테르계 폴리올, 폴리카르보네이트계 폴리올의 2종류가 있지만, 폴리에테르계 적용 폴리우레탄을 사용한 시트 형상물은, 폴리카르보네이트계 적용 폴리우레탄 대비로 유연한 질감이 얻어지지만, 내광성이 뒤떨어져 있다. 유연한 질감과 내광성을 양립시키기 위해서는, 폴리에테르계 적용 폴리우레탄을 사용하여 내광성을 향상시키는 것이 실사용에 건딜 수 있기 때문에 필요하다.

[0015] 특허문헌 1 내지 3에 개시된 방법에 있어서는, 열수 응고에 의해 질감의 경도를 개선하여 어느 정도 유연한 질감을 얻을 수는 있지만, 폴리우레탄이 결합제로서의 기능을 충분히 달성할 수 없어, 내마모성이 불충분해진다. 특허문헌 2에 개시된 방법에 있어서는, 염색 후에 고온으로 가열하므로, 염료가 승화되기 때문에, 실사용에 있어서의 탈색 우려가 있어, 내광성이 불충분해진다. 또한, 특허문헌 3에 개시된 방법에 있어서는 힌더드 아민 화합물을 포함함으로써 내광성은 향상되지만, 해당 화합물을 고분자 폴리올 중에 포함하므로 막 물성이 저하되고, 섬유에 대한 파지력이 약해, 시트 형상물의 내마모성이 불충분하다. 또한, 유연성에 대해서도 충분하다고는 할 수 없다.

[0016] 또한, 특허문헌 4에 개시된 방법에 있어서는, 마이그레이션 억제에 의해 유연한 질감을 달성할 수 있지만, 3차원적으로 폴리우레탄 수지를 가교하고 있지 않으므로 섬유를 충분히 파지할 수 없어, 내마모성 및 내광성이 불충분해진다.

[0017] 한편, 특허문헌 5에 개시된 방법에 있어서는, 2단계의 건조를 거침으로써 다공 구조를 얻을 수 있지만, 완전히 마이그레이션 현상을 억제할 수 없어, 질감에 대하여 불충분하다. 또한, 3차원적으로 폴리우레탄 수지를 가교

하고 있지 않으므로 섬유를 충분히 파괴할 수 없어, 내마모성 및 내광성이 불충분해진다.

[0018] 혹은, 특허문헌 6에 개시된 방법에 있어서는, 가교제를 폴리우레탄 응고 후에 함침시키고 있지만, 폴리우레탄과 가교제의 반응이 그다지 진행되지 않으므로, 폴리우레탄과 가교제에 의한 삼차원적인 구조를 충분히 형성할 수 없어, 내마모성 및 내광성이 불충분해진다.

[0019] 그래서, 본 발명의 목적은, 상기의 종래 기술의 배경을 감안하여, 유연한 질감과 우수한 내광성을 양립한 시트 형상물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명자들이 검토를 거듭한 결과, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 특정량의 1가 양이온 함유 무기염과, 가교제를 병용한 고분자 탄성체의 응고에 있어서, 건조 온도를 조정함으로써, 환경을 배려하여 시트 형상물을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 시트 형상물과 비교하여, 질감, 내광성이 우수한 시트 형상물이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명에 이르렀다.

[0021] 즉, 본 발명은 상기 과제를 해결하고자 하는 것으로서, 본 발명의 시트 형상물은, 섬유질 기재에 고분자 탄성체를 함유하는 시트 형상물이며, 섬유질 기재가 평균 단섬유 직경 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 극세 섬유를 포함하고, 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖고, 이하의 조건 1 및 조건 2를 충족하는 시트 형상물이다.

[0022] 조건 1: JIS L 1096:2010 「직물 및 편물의 생지 시험법」에 기재된 A법(45° 캔틸레버법)에 의해 규정되는 종방향의 강연도가 40mm 이상 140mm 이하임

[0023] 조건 2: JIS L 0843:2006 내광 건뢰도 측정법의 크세는 아크랑이 110MJ/m<sup>2</sup> 조건에서 측정된 내광 시험 후의 JIS L 1096:2005에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 25mg 이하임

[0024] 본 발명의 시트 형상물의 바람직한 형태에 의하면, 내광 시험 전의 시트 형상물에 있어서, JIS L 1096:2010에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 20mg 이하이다.

[0025] 본 발명의 시트 형상물의 바람직한 형태에 의하면, 상기 고분자 탄성체를 10질량% 이상 함유한다.

[0026] 본 발명의 시트 형상물의 바람직한 형태에 의하면, 상기 시트 형상물에 있어서, 추가로 이하의 조건 3을 충족한다.

[0027] 조건 3: 상기 시트 형상물의 기모면을 150℃로 가열한 핫 플레이트 상에 적재하고, 압박 하중 2.5kPa로 10초간 압박했을 때의 L값의 유지율이 90% 이상 100% 이하임

[0028] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법은, 하기 (1) 내지 (4)의 공정을 이 순으로 포함하는, 시트 형상물의 제조 방법이다.

[0029] (1) 극세 섬유 발현형 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 고분자 탄성체, 1가 양이온 함유 무기염 및 가교제를 함유하는 수분산액을 함침시키고, 이어서 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도로 가열 처리를 행하는 고분자 탄성체 함침 공정이며, 상기 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 수분산액에 있어서의 1가 양이온 함유 무기염의 함유량이 상기 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 10질량부 이상 50질량부 이하인, 고분자 탄성체 함침 공정

[0030] (2) 상기 극세 섬유 발현형 섬유를 알칼리 처리하고, 극세 섬유를 발현시키는, 극세 섬유 발현 공정

[0031] (3) 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 열처리를 실시하는, 건조 공정

[0032] (4) 미기모 시트 형상물의 적어도 1면을 기모 처리하여 표면에 입모를 형성시키는, 기모 공정

[0033] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법의 바람직한 형태에 의하면, 상기 건조 공정보다 후에 미기모 시트 형상물 또는 시트 형상물을 염색하는 염색 공정을 포함한다.

[0034] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법의 바람직한 형태에 의하면, 상기 1가 양이온 함유 무기염이 염화나트륨 및/또는 황산나트륨이다.

[0035] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법의 바람직한 형태에 의하면, 상기 가교제가 카르보다이미드계 가교제이다.



**발명의 효과**

[0036] 본 발명에 따르면, 유연한 질감과 우수한 내광성을 양립한 시트 형상물이 얻어진다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037] 본 발명의 시트 형상물은, 섬유질 기재에 고분자 탄성체를 함유하는 시트 형상물이며, 섬유질 기재가 평균 단섬유 직경 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 극세 섬유를 포함하고, 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖고, 이하의 조건 1 및 조건 2를 충족하는 시트 형상물이다.

[0038] 조건 1: JIS L 1096:2010 「직물 및 편물의 생지 시험법」에 기재된 A법(45° 캔틸레버법)에 의해 규정되는 종방향의 강연도가 40mm 이상 140mm 이하임.

[0039] 조건 2: JIS L 0843:2006 내광 건뢰도 측정법의 크세는 아크랑이 110MJ/m<sup>2</sup> 조건에서 측정된 내광 시험 후의 JIS L 1096:2005에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 25mg 이하임.

[0040] 이하에 이 구성 요소에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘어서지 않는 한, 이하에 설명하는 범위에 전혀 한정되지 않는다.

[0041] [극세 섬유]

[0042] 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. 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.

[0043] 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, 산무수물, 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.

[0044] 상기 폴리에스테르계 수지에 사용되는 디올로서는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 그 중에서도 에틸렌글리콜이 바람직하게 사용된다.

[0045] 극세 섬유에 사용되는 수지로서 폴리아미드계 수지를 사용하는 경우에는, 폴리아미드 6, 폴리아미드 66, 폴리아미드 56, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 공중합 폴리아미드 등을 사용할 수 있다.

[0046] 극세 섬유에 사용되는 수지에는, 다양한 목적에 따라서, 산화티타늄 입자 등의 무기 입자, 윤활제, 안료, 열 안정제, 자외선 흡수제, 도전제, 축열제 및 향균제 등을 함유할 수 있다.

[0047] 또한, 극세 섬유에 사용되는 수지가 바이오매스 자원 유래의 성분을 함유하는 것이 바람직하다.

[0048] 극세 섬유에 사용되는 수지로서 폴리에스테르계 수지를 사용한 경우의 바이오매스 자원 유래의 성분으로서, 그 구성 성분인 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체로서 바이오매스 자원 유래의 성분을 사용해도 되고, 디올로서 바이오매스 자원 유래의 성분을 사용해도 되지만, 환경 부하 저감의 관점에서는, 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성성 유도체와 디올의 양쪽에 바이오매스 자원 유래의 성분을 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 극세 섬유에 사용되는 수지로서 폴리아미드 수지를 사용한 경우의 바이오매스 자원 유래의 성분으로서, 바이오매스 자원 유래의 원료를 경제적으로 유리하게 얻을 수 있는 것이나 섬유의 물성의 점으로부터, 폴리아미드 56, 폴리아미드 610, 폴리아미드 11이 바람직하게 사용된다.

[0050] 극세 섬유의 단면 형상으로서, 환단면, 이형 단면 중 어느 것이어도 채용할 수 있다. 이형 단면의 구체예로서는, 타원, 편평, 삼각 등의 다각형, 부채형, 십자형 등을 들 수 있다.

[0051] 본 발명에 있어서, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경은 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것이 중요하다. 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 10 $\mu$ m 이하, 바람직하게는 7 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 5 $\mu$ m 이하임으로써, 시트 형상물을 보다

유연한 것으로 할 수 있다. 또한, 입모의 품위를 향상시킬 수 있다. 한편, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 0.1 $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 0.3 $\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는 0.7 $\mu\text{m}$  이상임으로써, 염색을 행하는 경우에 염색 후의 발색성이 우수한 시트 형성물로 할 수 있다. 또한, 비평에 의한 기모 처리를 행할 때, 다발 형상으로 존재하는 극세 섬유의 분산 용이성, 처리 용이성을 향상시킬 수 있다.

- [0052] 본 발명에서 말하는 평균 단섬유 직경이란, 이하의 방법에 의해 측정되는 것이다. 즉,
- [0053] (1) 시트 형성물을 두께 방향으로 절단한 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰한다.
- [0054] (2) 관찰면 내의 임의의 50개의 극세 섬유의 섬유 직경을 각각의 극세 섬유 단면에 있어서 3방향으로 측정한다. 단, 이형 단면의 극세 섬유를 채용한 경우에는, 먼저 단섬유의 단면적을 측정하고, 당해 단면적이 되는 원의 직경을 이하의 식으로 산출한다. 이에 의해 얻어진 직경을 그 단섬유의 단섬유 직경으로 한다.
- [0055] · 단섬유 직경( $\mu\text{m}$ )= $(4 \times (\text{단섬유의 단면적}(\mu\text{m}^2)) / \pi)^{1/2}$
- [0056] (3) 얻어진 합계 150점의 산술 평균값( $\mu\text{m}$ )을 산출하고, 소수점 이하 둘째자리에서 반올림한다.
- [0057] [섬유질 기재]
- [0058] 본 발명에서 사용되는 섬유질 기재는, 상기 극세 섬유를 포함한다. 또한, 섬유질 기재에는, 다른 원료의 극세 섬유가 혼합되어 있는 것이 허용된다.
- [0059] 상기 섬유질 기재의 구체적인 형태로서는, 상기 극세 섬유 각각이 인터레이스되어 이루어지는 부직포나 극세 섬유의 섬유 다발이 인터레이스되어 이루어지는 부직포를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 극세 섬유의 섬유 다발이 인터레이스되어 이루어지는 부직포가, 시트 형성물의 강도나 질감의 관점에서 바람직하게 사용된다. 유연성이나 질감의 관점에서, 특히 바람직하게는, 극세 섬유의 섬유 다발을 구성하는 극세 섬유끼리가 적절하게 이격되어 공극을 갖는 부직포가 바람직하게 사용된다. 이와 같이, 극세 섬유의 섬유 다발이 인터레이스되어 이루어지는 부직포는, 예를 들어, 극세 섬유 발현형 섬유를 미리 인터레이스되게 한 후에 극세 섬유를 발현시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 극세 섬유의 섬유 다발을 구성하는 극세 섬유끼리가 적절하게 이격되어 공극을 갖는 부직포는, 예를 들어, 바다 성분을 제거함으로써 섬 성분의 사이를 공극으로 할 수 있는 해도형 복합 섬유를 사용함으로써 얻을 수 있다.
- [0060] 상기 부직포로서는, 단섬유 부직포, 장섬유 부직포 중 어느 것이어도 되지만, 시트 형성물의 질감이나 품위의 관점에서 단섬유 부직포가 보다 바람직하게 사용된다.
- [0061] 단섬유 부직포를 사용한 경우에 있어서의 단섬유의 섬유 길이는, 25mm 이상 90mm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 섬유 길이를 25mm 이상, 보다 바람직하게는 35mm 이상, 더욱 바람직하게는 40mm 이상으로 함으로써, 인터레이스에 의해 내마모성이 우수한 시트 형성물이 얻어지기 쉬워진다. 또한, 섬유 길이를 90mm 이하, 보다 바람직하게는 80mm 이하, 더욱 바람직하게는 70mm 이하로 함으로써, 질감이나 품위가 보다 우수한 시트 형성물을 얻을 수 있다.
- [0062] 본 발명에 있어서, 섬유질 기재로서 부직포를 사용하는 경우, 강도를 향상시키는 등의 목적으로, 부직포의 내부에 직물이나 편물을 삽입하거나, 또는 적층하거나, 또는 라이닝할 수도 있다. 이러한 직물이나 편물을 구성하는 섬유의 평균 단섬유 직경은, 니들 펀치 시에 있어서의 손상을 억제하고, 강도를 유지할 수 있게 하기 위해, 0.3 $\mu\text{m}$  이상 10 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 상기 직물이나 편물을 구성하는 섬유로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 폴리에스테르나, 6-나일론이나 66-나일론 등의 폴리아미드 등의 합성 섬유, 셀룰로오스계 폴리머 등의 재생 섬유, 면이나 마 등의 천연 섬유 등을 사용할 수 있다.
- [0064] [고분자 탄성체]
- [0065] 본 발명의 시트 형성물에 있어서, 고분자 탄성체로서는, 수분산형 실리콘 수지, 수분산형 아크릴 수지, 수분산형 우레탄 수지나 그들의 공중합체 등을 들 수 있다. 그들 중에서도 질감의 면으로부터, 수분산형 폴리우레탄 수지가 바람직하게 사용된다.
- [0066] 수분산형 폴리우레탄 수지로서는, 수 평균 분자량이 바람직하게는 500 이상 5,000 이하인 고분자 폴리올과, 유기 폴리이소시아네이트와, 쇠신장제의 반응에 의해 얻어지는 수지가 바람직하게 사용된다. 또한, 수분산형 폴리우레탄 분산액의 안정성을 높이기 위해, 친수성기 함유 활성 수소 성분을 병용하는 것이 바람직하다. 고분자



폴리올의 수 평균 분자량을 500 이상, 보다 바람직하게는 1,500 이상으로 함으로써, 질감이 딱딱해지는 것을 방지하기 쉽게 할 수 있다. 또한, 수 평균 분자량을 5,000 이하, 보다 바람직하게는 4,000 이하로 함으로써, 결합제로서의 폴리우레탄의 강도를 유지하기 쉽게 할 수 있다. 이하에 고분자 탄성체로서, 수분산형 폴리우레탄 수지를 사용한 경우에 대해서 설명한다.

[0067] (1) 수분산형 폴리우레탄 수지의 각 반응 성분

[0068] 먼저, 수분산형 폴리우레탄 수지의 각 반응 성분에 대해서 설명한다.

[0069] (1-1) 고분자 폴리올

[0070] 본 발명의 시트 형상물에 있어서, 상기 고분자 탄성체는, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함한다. 고분자 폴리올 중의 폴리에테르디올의 함유량은, 바람직하게는 고분자 폴리올 전체의 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이다. 폴리에테르디올의 구체예로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등 및 그들을 조합한 공중합 폴리에테르디올을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「구성 성분으로서 포함함」이란, 고분자 탄성체를 구성하는 모노머 성분, 올리고머 성분으로서 함유하는 것을 말한다. 폴리에테르디올은, 그의 에테르 결합의 자유도가 높음으로써 유리 전이 온도가 낮고, 또한 응집력도 약하기 때문에 유연성이 우수한 폴리우레탄이 얻어지기 쉬워진다.

[0071] (1-2) 유기 디이소시아네이트

[0072] 본 발명에서 사용되는 유기 디이소시아네이트로서는, 탄소수(NCO기 중의 탄소를 제외함, 이하 마찬가지로)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 방향 지방족 디이소시아네이트, 이들 디이소시아네이트의 변성체(카르보디이미드 변성체, 우레탄 변성체, 우레트디온 변성체 등) 및 이들의 2종 이상 혼합물 등이 포함된다.

[0073] 상기 탄소수가 6 이상 20 이하인 방향족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 2,4'- 및/또는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(이하 MDI로 약기), 4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄 및 1,5-나프틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 탄소수가 2 이상 18 이하인 지방족 디이소시아네이트의 구체예로서는, 에틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 도데카메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트 및 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사에이트 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 탄소수가 4 이상 15 이하인 지환식 디이소시아네이트의 구체예로서는, 이소포론디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 시클로헥실렌디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)-4-시클로헥실렌-1,2-디카르복실레이트 및 2,5- 및/또는 2,6-노르보르난디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 탄소수가 8 이상 15 이하인 방향 지방족 디이소시아네이트의 구체예로서는, m- 및/또는 p-크실릴렌디이소시아네이트나, a, a, a', a'-테트라메틸크실릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0077] 이들 중, 바람직한 유기 디이소시아네이트는 지환식 디이소시아네이트이다. 또한, 특히 바람직한 유기 디이소시아네이트는 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트이다.

[0078] (1-3) 쇠신장제

[0079] 본 발명에 사용되는 쇠신장제로서는, 물, 「에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜 및 네오헨틸글리콜 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 방향 지방족 디아민, 「에탄올아민 등」의 알칸올아민, 히드라진, 「아디프산디히드라지드 등」의 디히드라지드 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0080] 이들 중 바람직한 쇠신장제는 물, 저분자 디올, 방향족 디아민이며, 더욱 바람직하게는 물, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 4,4'-디아미노디페닐메탄 및 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [0081] (2) 수분산형 폴리우레탄 수지의 첨가제
- [0082] 본 발명에서는 후술하는 이유에 의해, 수분산형 폴리우레탄을 포함하는 용액 중에, 1가 양이온 함유 무기염을 첨가하는 것이 중요하다. 또한 그 밖에도, 필요에 따라 산화티타늄 등의 착색제, 자외선 흡수제(벤조페논계, 벤조트리아졸계 등)나 산화 방지제[4,4-부틸리덴비스(3-메틸-6-1-부틸페놀) 등의 힌더드 페놀; 트리페닐포스포이트, 트리클로로에틸포스포이트 등의 유기 포스포이트 등] 등의 각종 안정제, 무기 충전제(탄산칼슘 등) 등을 함유시킬 수 있다.
- [0083] (3) 수분산형 폴리우레탄 수지의 구성
- [0084] 본 발명에서 사용되는 수분산형 폴리우레탄에 있어서, 폴리우레탄에 친수성기를 함유시키는 성분으로서, 예를 들어, 친수성기 함유 활성 수소 성분을 들 수 있다. 친수성기 함유 활성 수소 성분으로서, 비이온성기 및/또는 음이온성기 및/또는 양이온성기와 활성 수소를 함유하는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0085] 비이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 2개 이상의 활성 수소 성분 또는 2개 이상의 이소시아네이트기를 포함하고, 측쇄에 분자량 250 내지 9,000의 폴리옥시에틸렌글리콜기 등을 갖고 있는 화합물 및 트리메틸올프로판이나 트리메틸올부탄 등의 트리올 등을 들 수 있다.
- [0086] 음이온성기와 활성 수소를 갖는 화합물로서는, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산, 2,2-디메틸올발레르산 등의 카르복실기 함유 화합물 및 그들의 유도체나, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산, 3-(2,3-디히드록시프로폭시)-1-프로판술폰산 등의 술폰산기를 함유하는 화합물 및 그들의 유도체, 그리고 이들 화합물을 중화제로 중화한 염을 들 수 있다.
- [0087] 양이온성기와 활성 수소를 함유하는 화합물로서는, 3-디메틸아미노프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민 등의 3급 아미노기 함유 화합물 및 그들의 유도체를 들 수 있다.
- [0088] 상기 친수성기 함유 활성 수소 성분은, 중화제로 중화된 염의 상태로도 사용할 수 있다.
- [0089] 폴리우레탄 분자 내에 사용되는 친수성기 함유 활성 수소 성분은, 수분산형 폴리우레탄 수지의 기계적 강도 및 분산 안정성의 관점에서, 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부탄산 및 이들의 중화염을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에 있어서, 고분자 탄성체에 있어서의 친수성기란, 활성 수소를 갖는 기이다. 친수성기의 구체예로서는, 수산기나 카르복실기, 술폰산기, 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 발명에서는 고분자 탄성체 내부에, N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖는다. 여기서, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖는다고 함은, 고분자 탄성체가 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합을 갖는 것을 나타낸다. 고분자 탄성체로서, 수분산형 폴리우레탄 수지를 사용하는 경우, N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합은, 예를 들어, 상술한 친수성기 함유 활성 수소 성분으로서 존재하는 수산기 및/또는 카르복실기와 카르보디이미드계 가교제를 반응시켜서 형성할 수 있다. 이에 의해 고분자 탄성체의 분자 내에, 내광성이나 내열성, 내마모성 등의 물성 및 유연성이 우수한 N-아실우레아 결합 및/또는 이소우레아 결합에 의한 3차원 가교 구조를 부여하고, 시트 형성물의 유연성을 유지하면서, 내마모성 등의 물성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.
- [0092] 또한, 고분자 탄성체에 상기의 N-아실우레아가나 이소우레아가 존재하는 것은, 시트 형성물의 단면에 대하여, 예를 들어, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(TOF-SIMS 분석) 등의 매핑 처리(분석 기기로서는, 예를 들어, ION-TOF사 제조 「TOF.SIMS 5」 등)나 적외 분광 분석(분석 기기로서는, 예를 들어, 니혼 분코 가부시키가이샤 제조 「FT/IR 4000 series」 등)을 행하면 분석 가능하다.
- [0093] 본 발명에 사용되는 고분자 탄성체의 수 평균 분자량은, 수지 강도의 관점에서 20,000 이상인 것이 바람직하고, 또한, 점도 안정성과 작업성의 관점에서 500,000 이하인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량은, 더욱 바람직하게는 30,000 이상 150,000 이하이다.
- [0094] 상기 고분자 탄성체의 수 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 구할 수 있고, 예를 들어, 다음 조건에서 측정된다.
- [0095] · 기기: 도소 가부시키가이샤 제조 HLC-8220
- [0096] · 칼럼: 도소 TSKgel α-M

- [0097] · 용매: N,N-디메틸포름아미드(DMF)
- [0098] · 온도: 40℃
- [0099] · 교정: 폴리스티렌
- [0100] 본 발명에서 사용되는 고분자 탄성체는, 시트 형상물 중에서 섬유끼리를 적절하게 과지하고 있고, 바람직하게는 시트 형상물의 적어도 편면에 입모를 갖는 관점에서, 섬유질 기재의 내부에 존재하고 있는 것이 바람직한 양태이다.
- [0101] [시트 형상물]
- [0102] 본 발명의 시트 형상물은, JIS L 1096:2010 「직물 및 편물의 생지 시험법」에 기재된 A법(45° 캔틸레버법)에 의해 규정되는 종방향의 강연도가 40mm 이상 140mm 이하인 것이 중요하다. 강연도를 상기 범위로 함으로써, 적당한 유연성과 반발성을 가질 수 있다. 강연도에 대해서, 반발성이 있는 시트 형상물을 얻을 수 있는 점에서 바람직하게는 50mm 이상, 보다 바람직하게는 55mm 이상이며, 유연성이 있는 시트 형상물을 얻는 점에서 바람직하게는 120mm 이하, 보다 바람직하게는 110mm 이하이다.
- [0103] 본 발명의 시트 형상물에 있어서의 종방향이란, 시트 형상물에 대하여 기모 처리를 행한 방향을 말한다. 기모 처리를 행한 방향의 탐색 방법으로서, 손가락으로 추적했을 때의 육안 확인이나 SEM 촬영 등 시트 형상물의 구성 성분에 따라서 적절히 채용할 수 있다. 즉, 손가락으로 추적했을 때, 입모 섬유를 놓이거나, 세우거나 할 수 있는 방향이 종방향이 된다. 또한, 손가락으로 추적한 시트 형상물의 표면을 SEM 촬영함으로써 누운 입모 섬유의 방향이 가장 많은 방향이 종방향이 된다. 한편, 본 발명의 시트 형상물에 있어서의 횡방향이란, 종방향에 대하여 수직의 방향을 횡방향이라고 한다.
- [0104] 또한, 본 발명의 시트 형상물은, JIS L 0843:2006 내광 견뢰도 측정법의 크세논 아크량이 110MJ/m<sup>2</sup> 조건에서 측정된 내광 시험 후의 JIS L 1096:2005에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 25mg 이하인 것이 중요하다. 내광 시험 후의 마모 감량을 상기 범위로 함으로써, 태양광에 노출되는 바와 같은 가혹한 환경에서 장기간 사용해도 고분자 탄성체의 열화를 억제할 수 있어, 시트 형상물의 외관을 유지할 수 있다. 마모 감량은, 시트 형상물의 외관의 열화를 억제할 수 있는 관점에서 23mg 이하인 것이 바람직하고, 20mg 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0105] 본 발명의 시트 형상물은, 내광 시험 전의 시트 형상물에 있어서, JIS L 1096:2010에 의해 규정되는 마틴데일 마모 시험 2만회에 있어서의 마모 감량이 20mg 이하인 것이 바람직하다. 내광 시험 전의 마모 감량을 상기 범위로 함으로써, 실사용에 있어서의 보풀 빠짐이나, 외관의 열화 등을 억제하기 쉬워진다. 마모 감량은, 실사용에 있어서의 보풀 빠짐을 보다 억제할 수 있는 관점에서 18mg 이하인 것이 바람직하고, 15mg 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0106] 본 발명의 시트 형상물은, 고분자 탄성체를 10질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 제조 공정 내에서의 장력에 의한 파단이나 실사용에 있어서의 보풀 빠짐 등을 억제할 수 있는 관점에서 12질량% 이상 함유하고 있는 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상 함유하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 50질량% 이하이고, 40질량% 이하가 바람직하고, 35질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 시트 형상물은, 추가로, 이하의 조건 3을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0108] 조건 3: 시트 형상물의 기모면을 150℃로 가열한 핫 플레이트 상에 적재하고, 압박 하중 2.5kPa로 10초간 압박했을 때의 L값의 유지율(이하, 단순히 L값 유지율로 약칭하는 경우가 있음)이 90% 이상 100% 이하이다.
- [0109] 그 중에서도, L값 유지율이 90% 이상, 보다 바람직하게는 92% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상임으로써, 시트 형상물이 높은 내열성을 갖는 것이 된다.
- [0110] 또한, 본 발명에 있어서 「시트 형상물의 기모면」이란, 시트 형상물에 대하여 기모 처리를 행한 표면을 가리킨다. 또한, L값이란, 국제 조명 위원회(Commission International on Illumination, CIE)가 정의한 L값이지만, 본 발명에 있어서의 L값 유지율이란, 가열·압박 조건 하에서의 명도 변화의 비율이 작은, 즉, 가열·압박 전에 어두운 색채를 갖는 시트 형상물이, 가열·압박 후에 어느 정도 밝아지지 않는지를 가리키는 지표이다.
- [0111] 또한, 본 발명에 있어서, L값 유지율은, 이하와 같은 수순으로 측정하여, 산출되는 값을 가리킨다.
- [0112] (1) 시트 형상물을 재단하고, 재단한 시험편의 L값을 색차계(예를 들어, 코니카 미놀타 가부시킴가이사 제조 「

CR-410」 등)를 사용하여 측정한다.

- [0113] (2) 시험편의 기모면을 아래로 하여, 시험편을 150℃로 가열한 핫 플레이트(예를 들어, 애즈윈 가부시기가이샤 제조 「CHP-250DN」 등) 상에 적재한다.
- [0114] (3) 시험편 상에, 압박 하중이 2.5kPa가 되도록 조정된 압자를 적재하고, 10초간 유지한다.
- [0115] (4) 시험편 상의 압자를 제거하고, 시험편의 기모면의 L값을 상기의 색차계로 측정한다.
- [0116] (5) L값 유지율을 이하의 식으로부터 산출한다.
- [0117]  $L\text{값 유지율}(\%) = ((1)\text{에서 측정되는 } L\text{값}) / ((4)\text{에서 측정되는 } L\text{값}) \times 100$
- [0118] 강연도나 내광 시험 전, 내광 시험 후의 마모 감량, L값 유지율을 상기 범위가 되도록 하기 위해서는, 예를 들어, 후술하는 고분자 탄성체 함침 공정, 극세 섬유 발현 공정, 건조 공정을 거쳐서 시트 형상물을 제조하는 것을 들 수 있다. 고분자 탄성체를 함침시킨 후에, 극세 섬유 발현 공정을 거침으로써, 극세 섬유와 고분자 탄성체의 간극에 만들 수 있어, 유연한 질감이 얻어지기 쉬워진다. 또한, 예를 들어, 건조 공정에 있어서, 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 열처리(큐어 처리)함으로써, 고분자 탄성체의 입자끼리를 응집시켜, 내광성이나 내마모성, 내열성을 향상시키기 쉽게 할 수 있다. 또한, 수분산액의 감열 응고 온도를 후술하는 범위로 함으로써, 수분 증발에 수반하는 폴리우레탄의 시트 형상물 표면으로의 편재(마이그레이션)를 억제하여, L값 유지율을 높게 할 수 있다.
- [0119] [시트 형상물의 제조 방법]
- [0120] 다음에, 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0121] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법은, 하기 (1) 내지 (4)의 공정을 이 순으로 포함한다.
- [0122] (1) 극세 섬유 발현형 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 고분자 탄성체, 1가 양이온 함유 무기염 및 가교제를 함유하는 수분산액을 함침시키고, 이어서 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도로 가열 처리를 행하는 고분자 탄성체 함침 공정이며, 상기 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 수분산액에 있어서의 1가 양이온 함유 무기염의 함유량이 상기 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 10질량부 이상 50질량부 이하인, 고분자 탄성체 함침 공정
- [0123] (2) 상기 극세 섬유 발현형 섬유를 알칼리 처리하고, 극세 섬유를 발현시키는, 극세 섬유 발현 공정
- [0124] (3) 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 열처리를 실시하는, 건조 공정
- [0125] (4) 미기모 시트 형상물의 적어도 1면을 기모 처리하여 표면에 입모를 형성시키는, 기모 공정.
- [0126] 본 발명에 있어서, 「미기모 시트 형상물」이란, 적어도 상기 (1) 내지 (3)의 공정을 이 순으로 포함하는 방법에 의해 얻어진 기모 처리 전의 시트 형상물을 말한다.
- [0127] 본 발명에 있어서, 극세 섬유를 얻는 수단으로서, 극세 섬유 발현형 섬유를 사용하는 것이 바람직한 양태이다. 극세 섬유 발현형 섬유를 미리 인터레이스되게 하여 부직포로 한 후에, 섬유의 극세화를 행함으로써, 극세 섬유 다발이 인터레이스되어 이루어지는 부직포를 얻을 수 있다.
- [0128] 극세 섬유 발현형 섬유로서는, 용제 용해성이 다른 2성분(섬 섬유가 코어-시스 복합 섬유인 경우는 2 또는 3성분)의 열가소성 수지를 바다 성분과 섬 성분으로 하고, 상기한 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 섬유 사이에 적당한 공극을 부여할 수 있으므로, 시트 형상물의 질감이나 표면 품위의 관점에서 바람직하다.
- [0129] 해도형 복합 섬유로서는, 해도형 복합용 구금을 사용하고, 바다 성분과 섬 성분의 2성분(섬 섬유가 코어-시스 복합 섬유인 경우는 3성분)을 상호 배열하여 방사하는 고분자 상호 배열체를 사용하는 방식이, 균일한 단섬유 직경의 극세 섬유가 얻어진다고 하는 관점에서 바람직하다.
- [0130] 해도형 복합 섬유의 바다 성분으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 나트륨술포이소프탈산이나 폴리에틸렌글리콜 등을 공중합한 공중합 폴리에스테르 및 폴리락트산 등을 사용할 수 있지만, 실 제조성이나 용출 용이성 등의 관점에서, 폴리스티렌이나 공중합 폴리에스테르가 바람직하게 사용된다.
- [0131] 바다 성분의 용해 제거는, 고분자 탄성체의 부여 후에 행하는 것이 바람직한 양태이다. 후술하는 바와 같다.



- [0132] 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, 바다 성분이 충분히 극세화되기 쉬워진다. 또한, 바다 성분의 질량 비율이 80질량% 이하이면, 용출 성분의 비율이 적으므로 생산성이 향상된다. 바다 성분과 섬 성분의 질량 비율은, 보다 바람직하게는, 바다 성분:섬 성분=20:80 내지 70:30의 범위이다.
- [0133] 또한, 섬유 인터레이스체는 부직포의 형태를 취하는 것이 바람직하고, 전술한 바와 같이 단섬유 부직포로도 장섬유 부직포로도 사용할 수 있지만, 단섬유 부직포이면, 섬유질 기재의 두께 방향을 향하는 섬유가 장섬유 부직포에 비해서 많아서, 기모했을 때의 섬유질 기재의 표면에 높은 치밀감을 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0134] 섬유 인터레이스체로서 단섬유 부직포를 사용하는 경우에는, 얻어진 극세 섬유 발현형 섬유에, 바람직하게는 권축 가공을 실시하고, 소정 길이로 컷트 가공하여 원면을 얻는다. 권축 가공이나 컷트 가공은, 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0135] 다음에, 얻어진 원면을, 크로스 래퍼 등에 의해 섬유 웹으로 하고, 인터레이스되게 함으로써 단섬유 부직포를 얻는다. 섬유 웹을 인터레이스되게 하여 단섬유 부직포를 얻는 방법으로서, 니들 펀치 처리나 워터 제트 펀치 처리 등을 사용할 수 있다.
- [0136] 또한, 얻어진 단섬유 부직포와 직물을 적층하고, 그리고 인터레이스 일체화시킨다. 단섬유 부직포와 직물의 인터레이스 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 인터레이스되게 할 수 있다.
- [0137] 니들 펀치 처리 혹은 워터 제트 펀치 처리 후의 복합 섬유(극세 섬유 발현형 섬유)를 포함하는 단섬유 부직포의 겉보기 밀도는 0.15g/cm<sup>3</sup> 이상 0.45g/cm<sup>3</sup> 이하인 것이 바람직하다. 겉보기 밀도를 바람직하게는 0.15g/cm<sup>3</sup> 이상으로 함으로써, 섬유질 기재가 충분한 형태 안정성과 치수 안정성을 얻을 수 있다. 한편, 겉보기 밀도를 바람직하게는 0.45g/cm<sup>3</sup> 이하로 함으로써, 고분자 탄성체를 부여하기 위한 충분한 공간을 유지할 수 있다.
- [0138] 이와 같이 하여 얻어진 부직포는, 치밀화의 관점에서, 건열 혹은 습열 또는 그 양자에 의해 수축시키고, 또한 고밀도화하는 것이 바람직한 양태이다. 또한, 부직포는 캘린더 처리 등에 의해, 두께 방향으로 압축할 수도 있다.
- [0139] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, (1) 극세 섬유 발현형 섬유를 포함하는 섬유질 기재에, 고분자 탄성체, 1가 양이온 함유 무기염 및 가교제를 함유하는 수분산액을 함침시키고, 이어서 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도로 가열 처리를 행하는 고분자 탄성체 함침 공정이며, 상기 고분자 탄성체가 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하고, 상기 수분산액에 있어서의 1가 양이온 함유 무기염의 함유량이 상기 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 10질량부 이상 50질량부 이하인, 고분자 탄성체 함침 공정을 포함한다.
- [0140] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 친수성기를 갖고, 또한, 구성 성분으로서 폴리에테르디올을 포함하는 고분자 탄성체를 섬유질 기재에 부여한다. 섬유질 기재로서 부직포를 사용하는 경우의 고분자 탄성체의 부여는, 복합 섬유를 포함하는 부직포여도, 극세 섬유화된 부직포여도 어느 쪽에 대해서도 행할 수 있다.
- [0141] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 상기 고분자 탄성체가 폴리에테르디올을 구성 성분으로서 함유한다. 이유는 전술한 (1-1) 고분자 폴리올의 항목에서 설명한 바와 같다.
- [0142] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 고분자 탄성체 부여 후의 응고는, 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 가열 처리를 행하는 건열 응고법을 사용한다. 다른 응고 방법, 예를 들어, 열수 중에서 고분자 탄성체를 응고시키는 열수 응고법에서는, 고분자 탄성체가 열수 중에 확산되고, 일부 탈락되므로, 가공성에 우려가 있다. 또한, 산에 의해 고분자 탄성체를 응고시키는 산 응고법에서는, 시트 내에 잔존하는 산성 용액을 중화시킬 필요가 있어, 가공 조업성에 있어서 바람직하지 않다. 한편, 본 발명에서 적용하는 건열 응고법은, 고분자 탄성체를 함침한 시트를 열풍 건조기 등으로 가열 처리한다고 하는 매우 간단한 방법이며, 고분자 탄성체의 탈락 우려도 없어, 가공성이 우수한 방법이다.
- [0143] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 건열 응고에 있어서의 가열 온도는 120℃ 이상 180℃ 이하이다. 가열 온도가 140℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 이것은, 고분자 탄성체를 빠르게 응고시켜, 자중에 의한 시트 하면으로의 고분자 탄성체의 편재를 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 본 발명에서는 가교제와의 병용이 필요하지만, 상기 온도로 함으로써, 가교 반응을 충분히 촉진하고, 3차원 그물눈 구조를 형성시켜, 물성이나 내광성,

내열성을 향상시킬 수 있다. 가열 온도가 175℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 이것은, 고분자 탄성체의 열 열화를 억제할 수 있기 때문이다.

- [0144] 수분산액 중의 고분자 탄성체의 농도(수분산액 100질량% 중의 고분자 탄성체의 함유량)는 수분산액의 저장 안정성의 관점에서, 10질량% 이상 50질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량% 이상 40질량% 이하이다.
- [0145] 본 발명에 사용하는 수분산액은, 저장 안정성이나 제막성 향상을 위해, 수용성 유기 용제를 수분산액 100질량% 중에 40질량% 이하 함유하고 있어도 되지만, 제막 환경의 보전 등의 점에서, 유기 용제의 함유량은 1질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0146] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 수분산액 중에 1가 양이온 함유 무기염을 함유한다. 1가 양이온 함유 무기염을 함유함으로써, 수분산액에 감열 응고성을 부여할 수 있다. 본 발명에 있어서, 감열 응고성이란, 수분산액을 가열했을 때, 어떤 온도(감열 응고 온도)에 도달하면 수분산액의 유동성이 감소하여, 응고되는 성질을 말한다.
- [0147] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에 있어서는, 수분산액을 섬유질 기재에 부여 후, 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도로 가열 처리하고, 건열 응고시킴으로써, 섬유질 기재에 고분자 탄성체를 부여한다.
- [0148] 고분자 탄성체가 감열 응고성을 갖고 있지 않은 경우, 고분자 탄성체가 수분의 증발과 함께 시트 표면으로 이행하는, 마이그레이션이 발생한다. 또한, 수분의 증발과 함께 섬유의 주위에 고분자 탄성체가 편재된 상태에서 응고가 진행되므로, 고분자 탄성체가 섬유 주위를 덮고, 그 움직임을 강하게 구속한 구조로 된다. 이것들에 의해, 시트 형성물의 질감은 현저하게 경화한다.
- [0149] 수분산액의 감열 응고 온도는, 55℃ 이상 80℃ 이하인 것이 바람직하다. 수분산액의 저장 시의 안정성이 양호해지고, 조업 시의 머신으로의 고분자 탄성체의 부착 등을 억제할 수 있으므로, 감열 온도는 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 섬유질 기재의 표층으로의 고분자 탄성체의 마이그레이션 현상을 억제할 수 있고, 또한 섬유질 기재로부터의 수분 증발 전에 고분자 탄성체의 응고가 진행됨으로써, 용제계 고분자 탄성체를 습식 응고시켜서 얻어지는 경우와 유사한 구조, 즉 고분자 탄성체가 강하게 섬유를 구속하지 않는 구조를 형성할 수 있고, 양호한 유연성, 반발감을 달성하는 것이 가능하기 때문에, 감열 응고 온도가 70℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0150] 본 발명에서는, 감열 응고제로서 사용하는 무기염에 있어서, 1가 양이온 함유 무기염을 사용하는 것이 중요하다. 상기 1가 양이온 함유 무기염은, 바람직하게는 염화나트륨 및/또는 황산나트륨이다. 종래 방법에 있어서는, 감열 응고제로서는 황산마그네슘이나 염화칼슘과 같은 2가 양이온을 갖는 무기염이 적합하게 사용되어 왔지만, 이들 무기염은 소량의 첨가에 의해서도 수분산액의 안정성에 크게 영향을 미치므로, 고분자 탄성체 중에 따라서는, 그 첨가량 조절에 의한 감열 겔화 온도의 엄밀한 제어가 곤란하고, 또한, 수분산액의 조정 시나 저장 시에 있어서의 겔화의 우려 등 과제가 있었다. 한편, 이온 가수가 작은 1가 양이온 함유 무기염은, 수분산액의 안정성에 대한 영향이 작아, 첨가량을 조절함으로써 수분산액의 안정성을 담보하면서, 감열 응고 온도를 엄밀하게 제어할 수 있다.
- [0151] 또한 본 발명에서는, 수분산액 중의 1가 양이온 함유 무기염의 함유량이, 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 10질량부 이상 50질량부 이하인 것이 중요하다. 함유량을 10질량부 이상으로 함으로써, 수분산액 중에 다량으로 존재하는 이온이, 고분자 탄성체 입자에 균일하게 작용함으로써, 특정한 감열 응고 온도에 있어서 빠르게 응고를 완료시킬 수 있다. 이에 의해, 전술한 바와 같은, 섬유질 기재 중에 다량의 수분을 함유한 상태에서 고분자 탄성체 응고를 진행시키는 것에 있어서, 보다 현저한 효과를 얻을 수 있다. 그 결과, 용제계 고분자 탄성체를 습식 응고시켜서 얻어지는 경우와 매우 유사한 구조를 형성하고, 양호한 유연성, 반발감을 달성하는 것이 가능하다. 또한, 첨가량을 상기로 함으로써, 무기염이 고분자 탄성체 입자의 용착에 있어서의 저해제가 되고, 연속 피막 형성에 의한 고분자 탄성체의 경화를 억제할 수도 있다. 한편, 함유량을 50질량부 이하로 함으로써, 적당한 고분자 탄성체의 연속 피막 구조를 잔존시켜, 물성의 저하를 억제할 수 있다. 또한 수분산액의 안정성도 유지할 수 있다.
- [0152] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 수분산액에 가교제를 함유하는 것이 중요하다. 가교제에 의해 고분자 탄성체에 3차원 그물눈 구조를 도입함으로써, 내마모성 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 또한 전술한 1가 양이온 함유 무기염과 병용함으로써, 고분자 탄성체의 응고와 고분자 탄성체와 가교제의 반응을 동시에 진행시킴으로써, 조밀한 3차원 그물눈 구조의 형성과 섬유의 접촉 구조 제어에 의해 시트 형성물을 유연화함과 동시에, 시트 형성물의 고물성화나 고내광성, 고내열성도 달성 가능하게 된다. 즉, 시트 형성물의 물성이나 내광성, 내



열성을 향상시키는 데 있어서 1가 양이온 함유 무기염 및 가교제, 건열 응고에 있어서의 가열 온도의 제어를 병용하는 것이 필요 불가결하다.

- [0153] 반응 후에 얻어지는 고분자 탄성체가 내광성이나 내열성, 내마모성이 우수하고, 또한 유연성도 양호하기 때문에, 상기 가교제가 카르보다이미드계 가교제인 것이 바람직하다.
- [0154] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법은, (2) 극세 섬유 발현형 섬유를 알칼리 처리하고, 극세 섬유를 발현시키는, 극세 섬유 발현 공정을 포함한다. 고분자 탄성체 부여 후에 알칼리 처리를 행함으로써, 고분자 탄성체와 극세 섬유간에, 알칼리 처리에 의해 용해하는 성분에 기인하는 공극이 생성되기 때문에, 극세 섬유를 직접 고분자 탄성체가 과하지 않고 시트 형성물의 질감은 보다 유연해진다.
- [0155] 극세 섬유 발현형 섬유로서 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.
- [0156] 극세 섬유 발현 공정에서는, 연속 염색기, 바이브로 워셔형 탈해기, 액류 염색기, 윈스 염색기 및 지거 염색기 등의 장치를 사용할 수 있다.
- [0157] 극세 섬유 발현 공정 후에 있어서, 알칼리 처리 후에 충분한 세정 공정을 행하는 것이 바람직하다. 세정 공정을 거침으로써 시트 형성물에 부착된 알칼리나 1가 양이온 함유 무기염을 시트에 잔존시키는 일 없이 가공할 수 있고, 생산 설비에 대해 영향을 주지 않고 가공할 수 있다. 세정액은 환경면이나 안전성을 고려하면 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0158] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법은, (3) 120℃ 이상 180℃ 이하의 온도에서 열처리를 실시하는, 건조 공정을 포함한다. 극세 섬유 발현 공정 시에, 극세 섬유 발현형 섬유에 있어서의 극세 섬유 이외의 성분을 용해하는 용제에 의해 고분자 탄성체의 결합이 일부 분해되어 버리므로, 건조에 의한 큐어 처리를 행함으로써 고분자 탄성체의 입자끼리를 응집시켜, 내광성이나 내마모성, 내열성 등의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0159] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법에서는, 건조에 의한 큐어 처리에서의 가열 온도는 120℃ 이상 180℃ 이하이다. 큐어 처리의 효과를 높이고, 내광성이나 내마모성, 내열성 등의 고물성화를 행하기 위해, 바람직하게는 140℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상이다. 고분자 탄성체의 열 열화를 억제하기 위해, 바람직하게는 175℃ 이하, 보다 바람직하게는 170℃ 이하이다.
- [0160] 본 발명의 시트 형성물의 제조 방법은, 상기 건조 공정보다 후에 미기모 시트 형성물 또는 시트 형성물을 염색하는 염색 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이 염색 처리로서는, 당분야에서 통상 사용되는 각종 방법을 채용할 수 있고, 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 입모면에 대한 날염 처리 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 미기모 시트 형성물 또는 시트 형성물의 염색과 동시에 연화 효과를 부여하여 미기모 시트 형성물 또는 시트 형성물을 유연화할 수 있기 때문에, 액류 염색기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서, 염색 후에 각종 수지 마무리 가공을 실시할 수 있다.
- [0161] 염색 온도는, 섬유의 종류에 따라 다르지만, 80℃ 이상 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 염색 온도를 80℃ 이상, 보다 바람직하게는 110℃ 이상으로 함으로써, 섬유에의 염착을 효율적으로 행하게 할 수 있다. 한편, 염색 온도를 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 130℃ 이하로 함으로써, 고분자 탄성체의 열화를 방지할 수 있다.
- [0162] 본 발명에서 사용되는 염료는, 섬유질 기재를 구성하는 섬유의 종류에 맞춰서 선택하면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 폴리에스테르계 섬유라면 분산 염료를 사용할 수 있고, 폴리아미드계 섬유라면 산성 염료나 금 함유 염료를 사용할 수 있고, 또한 그들의 조합을 사용할 수 있다. 분산 염료로 염색한 경우는, 염색 후에 환원 세정을 행해도 된다.
- [0163] 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, 방수제, 난연제, 내광제 및 향균제 등을 사용한 마무리제 처리를 실시할 수 있다.
- [0164] 본 발명에서는, 염색 공정의 전후에 관계없이, 제조 효율의 관점에서, 두께 방향으로 반질하는 것도 바람직한 양태이다.

- [0165] 본 발명의 시트 형상물의 제조 방법은, 염색 공정의 전후에 관계없이, (4) 미기모 시트 형상물의 적어도 1면을 기모 처리하여 표면에 입모를 형성시키는, 기모 공정을 포함한다. 입모를 형성하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 샌드페이퍼 등에 의한 버핑 등, 당분야에서 통상 행해지는 각종 방법을 사용할 수 있다. 입모 길이는 너무 짧으면 우아한 외관이 얻어지기 어렵고, 너무 길면, 필링이 발생하기 쉬워지는 경향이 있기 때문에, 입모 길이는 0.2mm 이상 1.0mm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0166] 또한, 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 기모 처리 전에, 미기모 시트 형상물에 활제로서 실리콘 등을 부여해도 된다. 활제를 부여함으로써, 표면 연삭에 의한 기모가 용이하게 가능해지고, 표면 품위가 매우 양호해지므로 바람직하다. 또한, 기모 처리 전에 대전 방지제를 부여해도 된다. 대전 방지제의 부여에 의해, 연삭에 의해서 시트 형상물로부터 발생한 연삭분은 샌드페이퍼 상에 퇴적되기 어려워지므로 바람직한 양태이다.
- [0167] 또한, 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 필요에 따라서 그 표면에 의장성을 실시할 수 있다. 예를 들어, 퍼포레이션 등의 천공 가공, 엠보스 가공, 레이저 가공, 펀 소닉 가공 및 프린트 가공 등의 후속 가공 처리를 실시할 수 있다.
- [0168] 실시예
- [0169] 다음에, 실시예를 사용하여 본 발명의 시트 형상물에 대해서, 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0170] [평가 방법]
- [0171] (1) 시트 형상물의 평균 단섬유 직경:
- [0172] 시트 형상물의 섬유를 포함하는 두께 방향에 수직인 단면을, 주사형 전자 현미경(SEM, 가부시키가이샤 키엔스 제조 VE-7800형)을 사용하여 3000배로 관찰하고, 30 $\mu$ m $\times$ 30 $\mu$ m의 시야 내에서 무작위로 추출한 50개의 단섬유 직경을  $\mu$ m 단위로, 소수점 첫째자리까지 측정하였다.
- [0173] 이를 3군데에서 행하고, 합계 150개의 단섬유의 직경을 측정하고, 평균값을 소수점 첫째자리까지 산출하였다. 섬유 직경이 50 $\mu$ m를 초과하는 섬유가 혼재되어 있는 경우에는, 당해 섬유는 극세 섬유에 해당하지 않는 것으로 하여 평균 섬유 직경의 측정 대상으로부터 제외하는 것으로 한다. 또한, 극세 섬유가 이형 단면인 경우, 상기한 바와 같이, 먼저 단섬유의 단면적을 측정하고, 당해 단면을 원형으로 간주한 경우의 직경을 산출함으로써 단섬유의 직경을 구하였다. 이를 모집단으로 한 평균값을 산출하고, 평균 단섬유 직경으로 하였다.
- [0174] (2) 수분산액의 응고 온도
- [0175] 각 실시예, 비교예에서 조제되는, 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액 20g을 내경 12mm의 시험관에 넣고, 온도계를 선단이 액면보다도 아래로 되도록 삽입한 후, 시험관을 밀봉하고, 95℃의 온도의 온수욕에 수분산액의 액면이 온수욕의 액면보다도 아래로 되도록 침지하였다. 온도계에 의해 시험관 내의 온도의 상승을 확인하면서, 적절히 1회당 5초 이내의 시간, 시험관을 인상하여 수분산액의 액면 유동성의 유무를 확인할 수 있는 정도로 흔들어, 수분산액의 액면이 유동성을 상실한 온도를 응고 온도로 하였다. 이 측정을 수분산액 1종에 대하여 3회씩 행하고, 평균값을 산출하였다.
- [0176] (3) 시트 형상물의 유연성 평가:
- [0177] JIS L 1096:2010 「직물 및 편물의 생지 시험 방법」의 8.21 「강연도」의, 8.21.1에 기재된 A법(45° 캔틸레버법)에 기초하여, 중방향으로 2 $\times$ 15cm의 시험편을 5매 제작하고, 45°의 각도의 경사면을 갖는 수평대에 놓고, 시험편을 미끄러뜨려 시험편의 일단부의 중앙점이 경사면과 접했을 때의 스케일을 읽어, 5매의 평균값을 구하였다.
- [0178] (4) 시트 형상물의 마모 평가
- [0179] JIS L 1096:2010에 기초하여, 마모 평가를 행하였다. 마틴데일 마모 시험기로서, James H. Heal&Co.제의 Model 406을 사용하고, 표준 마찰천으로서 동일 회사의 ABRASIVE CLOTH SM25를 사용하였다. 후술하는 내광 시험 전후의 시트 형상물에 12kWh의 하중을 가하고, 마모 횟수는 20,000회로 하였다. 마모 전후의 시트 형상물의 질량을 사용하여, 하기의 식에 의해, 마모 감량을 산출하였다.
- [0180] 마모 감량(mg)=마모 전의 질량(mg)- 마모 후의 질량(mg)
- [0181] 또한, 마모 감량은 소수점 첫째자리의 값을 반올림한 값을 마모 감량으로 하였다.

- [0182] (5) 시트 형상물의 내광 시험
- [0183] JIS L 0843:2006 내광 견뢰도 측정법(B법, 제5 노광법)에 준하여, 크세논 아크 조사량이 110MJ/m<sup>2</sup>가 되도록 측정 시간을 조정한 조건에서 조사를 행하였다.
- [0184] (6) 고분자 탄성체 중의 결합중의 동정
- [0185] 상기 시트 형상물로부터 분리한 고분자 탄성체에 대해서, 니혼 분코 가부시키가이샤 제조 FT/IR 4000 series를 사용하여, 적외 분광 분석에 의해 결합중을 동정하였다.
- [0186] (7) L값 유지율
- [0187] 핫 플레이트로서, 애즈윈 가부시키가이샤 제조 「CHP-250DN」을 사용하고, 색차계로서, 코니카 미놀타 가부시키가이샤 제조 「CR-410」을 사용하여, 상기한 방법에 의해 측정, 산출을 행하였다.
- [0188] (8) 시트 형상물 중에 포함되는 무기염종 및 함유량의 측정:
- [0189] 시트 형상물을 N,N-디메틸포름아미드에 하룻밤 침지시키고, 고분자 탄성체 및 무기염을 용출시킨 용액을 140℃에서의 가열 건조에 의해 농축하고, 고형화시켰다. 얻어진 고형물에 대해, 증류수를 첨가하고, 무기염만을 용출시켰다. 이 무기염을 포함하는 수용액을 가열 건조한 후, 시트 형상물 중에 포함되는 무기염의 양을 측정하였다. 또한, 고형화한 고분자 탄성체에 대해서도 가열 건조 후, 질량을 측정하고, 고분자 탄성체 질량 대비에서의 무기염 질량을 산출하였다. 단, 수치의 유효성 관점에서 고분자 탄성체 대비로 0.1질량% 미만은, 검출 하한 미만으로 한다.
- [0190] 무기염의 종류에 대해서는, 상기 무기염을 포함하는 수용액에 대하여, 다이오넥스사 제조 「ICS-3000형」의 이온 크로마토그래프 장치를 사용하여 동정하였다.
- [0191] [섬유질 기재용 부직포 A의 제조 방법]
- [0192] 바다 성분으로서 SSIA(5-술포이소프탈산나트륨) 8몰% 공중합 폴리에스테르를 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분이 20질량%, 섬 성분이 80질량%인 복합 비율로, 섬의 수가 16섬/1 필라멘트, 평균 단섬유 직경이 20 $\mu$ m인 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51mm로 컷하여 스테이플로 하고, 카드 및 크로스 래퍼를 통하여 섬유 웹을 형성하고, 니들 펀치 처리에 의해, 단위 면적당 중량이 700g/m<sup>2</sup>이고, 두께가 3.0mm인 부직포를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻어진 부직포를, 98℃의 온도의 탕 중에 2분간 침지시켜서 수축시키고, 100℃의 온도에서 5분간 건조시켜, 섬유질 기재용 부직포 A로 하였다.
- [0193] [섬유질 기재용 부직포 B의 제조 방법]
- [0194] 바다 성분으로서 SSIA(5-술포이소프탈산나트륨) 8몰% 공중합 폴리에스테르를 사용하고, 섬 성분으로서 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하여, 바다 성분이 43질량%, 섬 성분이 57질량%의 복합 비율로, 섬의 수가 16섬/1 필라멘트, 평균 단섬유 직경이 20 $\mu$ m인 해도형 복합 섬유를 얻었다. 얻어진 해도형 복합 섬유를, 섬유 길이 51mm로 컷하여 스테이플로 하고, 카드 및 크로스 래퍼를 통하여 섬유 웹을 형성하고, 니들 펀치 처리에 의해, 단위 면적당 중량이 550g/m<sup>2</sup>이고, 두께가 2.9mm인 부직포를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻어진 부직포를, 98℃의 온도의 탕 중에 2분간 침지시켜서 수축시키고, 100℃의 온도에서 5분간 건조시켜, 섬유질 기재용 부직포 B로 하였다.
- [0195] [고분자 탄성체의 제조 방법]
- [0196] 폴리올에 수 평균 분자량(Mn)이 2,000인 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(표에서는 PTMG라고 기재), 이소시아네이트에 MDI, 친수성기를 함유시키는 성분으로서, 2,2-디메틸올프로피온산을 사용하고, 톨루엔 용매 중에서 프리폴리머를 제작하였다. 쇠산장제로서 에틸렌글리콜과 에틸렌디아민, 외부 유화제로서 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르와 물을 첨가하여, 교반하였다. 감압화로 톨루엔을 제거하여 고분자 탄성체의 수분산액을 얻었다.
- [0197] [실시예 1]
- [0198] (부직포)
- [0199] 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0200] (고분자 탄성체의 부여)

- [0201] 고분자 탄성체 100질량부에 대하여, 감열 응고제로서 황산나트륨(표 1에서는 「 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 」라고 기재)을 20질량부 첨가하고, 카르보디이미드계 가교제 3질량부 첨가하고, 물에 의해 전체를 고형분 12질량%로 조제하여, 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 감열 응고 온도는, 70℃였다. 얻어진 섬유질 기재용 부직포 A를, 상기 수분산액에 침지하고, 이어서 160℃의 온도의 열풍으로 20분간 건조함으로써, 시트 형상물로 했을 때에 시트 형상물 100질량% 중에 고분자 탄성체가 20질량%가 되도록 고분자 탄성체가 부여된, 두께가 2.10mm인 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0202] (극세 섬유 발현 처리)
- [0203] 얻어진 고분자 탄성체 부여 부직포를, 95℃의 온도로 가열한 농도 8g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 5분간 처리를 행하고, 해도형 복합 섬유의 바다 성분을 제거하였다. 그 후, 부직포에 부착된 수산화나트륨 수용액을 물에 침지하여 30분간 세정하고, 160℃의 건조기에서 30분간 건조시키고, 극세 섬유를 포함하는 시트(고분자 탄성체 부여 시트)를 얻었다.
- [0204] (염색·마무리)
- [0205] 얻어진 탈해 후의 고분자 탄성체 부여 시트를 두께 방향으로 수직으로 반절하고, 반절면의 반대측을 샌드페이퍼 번수 180번의 엔드리스 샌드페이퍼로 연삭함으로써, 두께가 0.75mm인 입모를 갖는 시트 형상물을 얻었다.
- [0206] 얻어진 입모를 갖는 시트 형상물을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건 하에서 흑색 염료를 사용하여 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 4.4 $\mu\text{m}$ 인 시트 형상물을 얻었다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 80mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 7mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 9mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 93%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0207] [실시예 2]
- [0208] (부직포)
- [0209] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0210] (고분자 탄성체의 부여)
- [0211] 감열 응고제를 염화나트륨(표 1에서는 「 $\text{NaCl}$ 」이라고 기재)으로 변경하였다. 또한, 감열 응고제의 첨가량 및 열풍에 의한 가열 온도, 고분자 탄성체의 부여량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0212] (극세 섬유 발현 처리)
- [0213] 건조 온도를 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0214] (염색·마무리)
- [0215] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 90mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 6mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 8mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 91%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0216] [실시예 3]
- [0217] (부직포)
- [0218] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0219] (고분자 탄성체의 부여)
- [0220] 감열 응고제의 첨가량, 열풍에 의한 가열 온도, 고분자 탄성체의 부여량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0221] (극세 섬유 발현 처리)

- [0222] 건조 온도를 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0223] (염색·마무리)
- [0224] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 55mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 12mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 18mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 97%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0225] [실시예 4]
- [0226] (부직포)
- [0227] 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 B를 사용하였다.
- [0228] (고분자 탄성체의 부여)
- [0229] 열풍에 의한 가열 온도, 고분자 탄성체의 부여량을 변경한 것 이외는 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 두께가 2.05mm인 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0230] (극세 섬유 발현 처리)
- [0231] 얻어진 고분자 탄성체 부여 부직포를, 95℃의 온도로 가열한 농도 8g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 10분간 처리를 행하고, 해도형 복합 섬유의 바다 성분을 제거하였다. 그 후, 부직포에 부착된 수산화나트륨 수용액을 물에 침지하여 30분간 세정하고, 170℃의 건조기에서 30분간 건조시키고, 극세 섬유를 포함하는 시트(고분자 탄성체 부여 시트)를 얻었다.
- [0232] (염색·마무리)
- [0233] 얻어진 탈해 후의 고분자 탄성체 부여 시트를 두께 방향에 수직으로 반절하고, 반절면의 반대측을 샌드페이퍼 번수 120번의 엔드리스 샌드페이퍼로 연삭함으로써, 두께가 0.75mm인 입모를 갖는 시트 형성물을 얻었다.
- [0234] 얻어진 입모를 갖는 시트 형성물을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건 하에서 흑색 염료를 사용하여 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.0 $\mu$ m인 시트 형성물을 얻었다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 75mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 7mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 10mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 96%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0235] [실시예 5]
- [0236] (부직포)
- [0237] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0238] (고분자 탄성체의 부여)
- [0239] 감열 응고제 및 감열 응고제의 첨가량, 고분자 탄성체의 부여량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0240] (극세 섬유 발현 처리)
- [0241] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0242] (염색·마무리)
- [0243] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 100mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 6mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 8mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 94%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0244] [실시예 6]
- [0245] (부직포)



- [0246] 실시예 4와 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 B를 사용하였다.
- [0247] (고분자 탄성체의 부여)
- [0248] 실시예 4와 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0249] (극세 섬유 발현 처리)
- [0250] 실시예 4와 마찬가지로 행하였다.
- [0251] (염색·마무리)
- [0252] 얻어진 탈해 후의 고분자 탄성체 부여 시트를 양면 모두 샌드페이퍼 번수 180번의 엔드리스 샌드페이퍼로 연삭함으로써, 두께가 1.50mm인 입모를 갖는 시트 형성물을 얻었다.
- [0253] 얻어진 입모를 갖는 시트 형성물을, 액류 염색기를 사용하여 120℃의 온도 조건 하에서 흑색 염료를 사용하여 염색을 행하였다. 이어서 건조기로 건조를 행한 후, 두께 방향에 수직으로 반절하고, 극세 섬유의 평균 단섬유 직경이 3.0 $\mu$ m인 시트 형성물을 얻었다.
- [0254] 얻어진 시트 형성물의 강연도는 80mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 6mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 9mg이며, 유연한 질감과 우수한 내광성 및 내마모성을 갖고 있었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 96%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0255] [비교예 1]
- [0256] (부직포)
- [0257] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0258] (고분자 탄성체의 부여)
- [0259] 고분자 탄성체 100질량부에 대하여, 감열 응고제로서 황산마그네슘(표 1에서는 「MgSO<sub>4</sub>」라고 기재)을 10질량부 첨가하고, 카르보디이미드계 가교제 3질량부 첨가하고, 물에 의해 전체를 고형분 12질량%로 조제하고, 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액을 얻었지만, 가공 중에 부직포 표면에서 겔화하여, 부직포에 고분자 탄성체를 부여 할 수 없었다.
- [0260] [비교예 2]
- [0261] (부직포)
- [0262] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0263] (고분자 탄성체의 부여)
- [0264] 감열 응고제의 첨가량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0265] (극세 섬유 발현 처리)
- [0266] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0267] (염색·마무리)
- [0268] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 150mm보다 크므로 측정 불능이며, 딱딱한 질감으로 되었다. 내광 시험 전의 마모 감량은 15mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 25mg이었다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 87%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0269] [비교예 3]
- [0270] (부직포)
- [0271] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.



- [0272] (고분자 탄성체의 부여)
- [0273] 감열 응고제의 첨가량을 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0274] (극세 섬유 발현 처리)
- [0275] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0276] (염색·마무리)
- [0277] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 150mm보다 크므로 측정 불능이며, 딱딱한 질감으로 되었다. 내광 시험 전의 마모 감량은 16mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 28mg이며, 내광성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 89%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0278] [비교예 4]
- [0279] (부직포)
- [0280] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0281] (고분자 탄성체의 부여)
- [0282] 가교제를 부여하지 않는 것 이외는 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0283] (극세 섬유 발현 처리)
- [0284] 실시예 2와 마찬가지로 행하였다.
- [0285] (염색·마무리)
- [0286] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 150mm보다 크므로 측정 불능이며, 딱딱한 질감으로 되었다. 내광 시험 전의 마모 감량은 21mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 32mg이며, 내광성 및 내마모성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하지 않았다. 또한, L값 유지율은 88%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0287] [비교예 5]
- [0288] (부직포)
- [0289] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0290] (고분자 탄성체의 부여)
- [0291] 가열 온도를 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0292] (극세 섬유 발현 처리)
- [0293] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0294] (염색·마무리)
- [0295] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형성물의 강연도는 120mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 13mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 29mg이며, 내광성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 88%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0296] [비교예 6]
- [0297] (부직포)
- [0298] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0299] (고분자 탄성체의 부여)

- [0300] 실시예 1과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0301] (극세 섬유 발현 처리)
- [0302] 건조 온도를 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0303] (염색·마무리)
- [0304] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 130mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 16mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 30mg이며, 내광성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 88%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0305] [비교예 7]
- [0306] (부직포)
- [0307] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0308] (고분자 탄성체의 부여)
- [0309] 고분자 탄성체 100질량부에 대하여, 카르보다이미드계 가교제 3질량부를 첨가하고, 비이온성 증점제(구아 검) [다이오 가가꾸(주) 제조 「네오 소프트 G」]를 유효 성분이 고분자 탄성체 100질량부에 대하여 1질량부가 되도록 첨가하고, 물에 의해 전체를 고형분 13질량%로 조제하고, 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 얻어진 부직포를, 상기 수분산액에 침지하고, 이어서 온도 90℃의 열수 중에서 3분간 처리 후, 건조 온도 160℃에서 30분간 열풍 건조시키고, 시트 형상물로 했을 때에 시트 형상물 100질량% 중에 고분자 탄성체가 20질량%가 되도록 고분자 탄성체가 부여된, 두께가 2.10mm인 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0310] (극세 섬유 발현 처리)
- [0311] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다.
- [0312] (염색·마무리)
- [0313] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 90mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 20mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 33mg이며, 내광성 및 내마모성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 87%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.
- [0314] [비교예 8]
- [0315] (부직포)
- [0316] 실시예 1과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 A를 사용하였다.
- [0317] (고분자 탄성체의 부여)
- [0318] 가교제를 부여하지 않는 것 이외는 실시예 2와 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0319] (극세 섬유 발현 처리)
- [0320] 얻어진 고분자 탄성체 부여 부직포를, 95℃의 온도로 가열한 농도 8g/L의 수산화나트륨 수용액에 침지하여 5분간 처리를 행하고, 해도형 복합 섬유의 바다 성분을 제거하였다. 다음에, 부직포에 부착된 수산화나트륨 수용액을 물에 침지하여 30분간 세정하고, 120℃의 건조기에서 30분간 건조시켰다. 그 후, 카르보다이미드계 가교제에 물을 첨가하고, 전체를 고형분 2질량%로 조제한 가교제를 시트에 함침·부여하고, 160℃의 건조기에서 30분간 건조시키고, 극세 섬유를 포함하는 시트(고분자 탄성체 부여 시트)를 얻었다.
- [0321] (염색·마무리)
- [0322] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 150mm보다 크므로 측정 불능이며, 딱딱한 질감이 되었다. 내광 시험 전의 마모 감량은 20mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 30mg이며, 내광성 및 내마모성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 86%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미

만이었다.

- [0323] [비교예 9]
- [0324] (부직포)
- [0325] 실시예 4와 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 B를 사용하였다.
- [0326] (고분자 탄성체의 부여)
- [0327] 상기 부직포에 비누화도 99%, 중합도 1400의 PVA(닛폰 고세이 가가쿠 가부시키가이샤 제조 NM-14)의 10질량% 수용액을 함침시키고, 140℃의 온도에서 10분간 가열 건조를 행하고, 섬유질 기재용 부직포의 섬유질량 100질량부에 대한 PVA의 부착량이 30질량부인 PVA 부여 시트를 얻었다.
- [0328] 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 시트(PVA 부여 극세 섬유 부직포)를 얻었다.
- [0329] 고분자 탄성체 100질량부에 대하여, 감열 응고제로서 염화나트륨(표 1에서는 「NaCl」이라고 기재)을 15질량부 첨가하고, 카르보디이미드계 가교제 3질량부 첨가하고, 물에 의해 전체를 고형분 12질량%로 조제하고, 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 감열 응고 온도는, 68℃였다. 얻어진 섬유질 기재용 부직포 A를, 상기 수분산액에 침지하고, 이어서 160℃의 온도의 열풍으로 20분간 건조함으로써, 시트 형성물로 했을 때에 시트 형상물 100질량% 중에 고분자 탄성체가 38질량%가 되도록 고분자 탄성체가 부여된, 두께가 2.05mm인 고분자 탄성체 부여 시트를 얻었다.
- [0330] 얻어진 고분자 탄성체 부여 시트를, 95℃로 가열한 수중에 침지하여 10분 처리를 행하고, 120℃의 건조기에서 30분간 건조시킴으로써, 부여한 PVA를 제거한 시트를 얻었다.
- [0331] (염색·마무리)
- [0332] 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 90mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 11mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 26mg이며, 내광성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 91%이며, 우수한 내열성을 갖고 있고, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 1.2질량%였다.
- [0333] [비교예 10]
- [0334] (부직포)
- [0335] 실시예 6과 마찬가지로, 부직포로서 섬유질 기재용 부직포 B를 사용하였다.
- [0336] (고분자 탄성체의 부여)
- [0337] 가열 온도를 변경한 것 이외는 실시예 6과 마찬가지로 행하고, 고분자 탄성체 부여 부직포를 얻었다.
- [0338] (극세 섬유 발현 처리)
- [0339] 건조 온도를 변경한 것 이외는 실시예 6과 마찬가지로 행하였다.
- [0340] (염색·마무리)
- [0341] 실시예 6과 마찬가지로 행하였다. 얻어진 시트 형상물의 강연도는 85mm, 내광 시험 전의 마모 감량은 21mg, 내광 시험 후의 마모 감량은 31mg이며, 내광성 및 내마모성이 열위였다. 또한, 고분자 탄성체 내부에 N-아실우레아 결합과 이소우레아 결합이 존재하였다. 또한, L값 유지율은 85%이며, 내열성은 충분한 것은 아니며, 고분자 탄성체 내부의 1가 양이온 함유 무기염량은 검출 하한 미만이었다.

표 1

	진수성기를 갖는 고분자 탄성체를 포함하는 수분산액		가공 조건	
	간열 용교제		고분자 탄성체 부여 공정	건조 공정
	종류	첨가량 (질량부)	가열 온도 (°C)	건조 온도(°C)
실시에 1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	160	160
실시에 2	NaCl	15	150	155
실시에 3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	170	170
실시에 4	NaCl	15	160	170
실시에 5	NaCl	40	160	160
실시에 6	NaCl	15	160	170
비교예 1	MgSO <sub>4</sub>	10	--	--
비교예 2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	160	160
비교예 3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	160	160
비교예 4	NaCl	15	150	155
비교예 5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	110	160
비교예 6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	160	110
비교예 7	--	--	160	160
비교예 8	NaCl	15	150	160
비교예 9	NaCl	15	160	--
비교예 10	NaCl	15	110	110

[0342]

표 2

	평균 단섬유 직경 (µm)	PU 부역량 (질량%)	N-아실우레아 결합/이소우레아 결합 유무	강연도 (mm)	마모 감량 (mg)		L값 유지율 (%)
					대방 시험 전	대방 시험 후	
실시예 1	4.4	20	유	80	7	9	93
실시예 2	4.4	30	유	90	6	8	91
실시예 3	4.4	16	유	55	12	18	97
실시예 4	3.0	38	유	75	7	10	96
실시예 5	4.4	32	유	100	6	8	94
실시예 6	3.0	38	유	80	6	9	96
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	4.4	20	유	> 150	15	25	87
비교예 3	4.4	20	유	> 150	16	28	89
비교예 4	4.4	30	무	> 150	21	32	88
비교예 5	4.4	20	유	120	13	29	88
비교예 6	4.4	20	유	130	16	30	88
비교예 7	4.4	20	유	90	20	33	87
비교예 8	4.4	20	무	> 150	20	30	86
비교예 9	3.0	38	유	90	11	26	91
비교예 10	3.0	38	유	85	21	31	85

[0343]

[0344] 또한, 표 2 중의 「PU」는 폴리우레탄을 나타낸다.

**산업상 이용가능성**

[0345]

본 발명에 의해 얻어지는 시트 형상물은, 가구, 의자 및 벽재나, 자동차, 전철 및 항공기 등의 차량 실내에 있어서의 좌석, 천장 및 내장 등의 표피재로서 매우 우아한 외관을 갖는 내장재, 셔츠, 재킷, 캐주얼 슈즈, 스포츠화, 신사화 및 부인화 등의 구두의 어퍼, 트럼 등, 가방, 벨트, 지갑 등 및 그들의 일부에 사용한 의류용 소재, 와이핑 클로스, 연마포 및 CD 커튼 등의 공업용 자재로서 적합하게 사용할 수 있다.