

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4198523号
(P4198523)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 N 3/00 (2006.01)

D O 6 N 3/00 D A E

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-138463 (P2003-138463)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成15年5月16日(2003.5.16)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2004-44068 (P2004-44068A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成16年2月12日(2004.2.12)	(72) 発明者	米田 久夫
審査請求日	平成17年8月22日(2005.8.22)		岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式
(31) 優先権主張番号	特願2002-144327 (P2002-144327)		会社クラレ内
(32) 優先日	平成14年5月20日(2002.5.20)	(72) 発明者	金尾 修一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	山口 史洋
			岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式
			会社クラレ内
		審査官	平井 裕彰
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮革様シートおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維質基材の少なくとも内部に30における粘度が50～10000mPa・sの油状物質とオレフィン系エラストマーおよびビニル芳香族系エラストマーから少なくとも1つ選ばれる該油状物質の保持体からなる配合物が存在していることを特徴とする皮革様シート。

【請求項2】

繊維質基材を構成する繊維が0.3dtex以下の極細繊維である請求項1に記載の皮革様シート。

【請求項3】

繊維質基材が繊維絡合不織布とその内部に含浸された弾性重合体からなる請求項1または2に記載の皮革様シート。

【請求項4】

オレフィン系エラストマーである保持体が主鎖を構成するエチレンユニットに対して炭素数1～8の炭化水素基の側鎖を持つユニットを5～60モル%有するエチレン重合体またはエチレン重合体ブロックを有するブロック共重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の皮革様シート。

【請求項5】

ビニル芳香族系エラストマーである保持体がビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAおよび共役ジエンからなる重合体ブロックBを有するブロック共重合体、またはその水

10

20

素添加物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の皮革様シート。

【請求項 6】

油状物質と保持体の質量比が 1 / 1 ~ 20 / 1 である請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の皮革様シート。

【請求項 7】

繊維質基材を構成する繊維が極細繊維束状繊維である請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項に記載の皮革様シート。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 いずれか 1 項に記載の皮革様シートからなるスエード調皮革様シート。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 いずれか 1 項に記載の皮革様シートからなる銀付調皮革様シート。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の皮革様シートを少なくとも一部に用いてなるスポーツ用手袋。

【請求項 11】

30 における粘度が 50 ~ 10000 mPa・s の油状物質とオレフィン系エラストマーおよびビニル芳香族系エラストマーから少なくとも 1 つ選ばれる該油状物質の保持体からなる配合物を水分散液にして、繊維質基材内部に含浸し、固着させることを特徴とする皮革様シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然皮革調の柔軟性を有しながら、柔軟剤の移行が極めて少ない皮革様シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、人工皮革に天然皮革のもつ柔らかくかつ充実感のある風合いを再現する為に、従来から人工皮革に対し各種添加剤による処理が行われている。しかしながら未だ天然皮革に近い物は得られていない。例えば、人工皮革を天然皮革並みに柔軟にするために従来からある柔軟剤を用いて柔軟化をはかる方法は公知である。すなわち柔軟剤としてシリコンエマルジョン処理、ワックス処理等を付加して天然皮革に近い風合いを求めることが行われているが天然皮革の持つ柔らかさと充実感のある風合いは充分に出すことが出来なかった。また、本発明者らは、本発明同様油状物質及びその保持体を表面に立毛を有する繊維質基材表面に付与する方法を提案している（特許文献 1 参照）。しかしこの方法は、立毛面のタッチ・オイル感の改良を行ったものであって、基本的には表面の立毛部分に油状物質及び保持体からなる組成物を付着させる技術であり、本発明のような繊維質基材全体の柔らかさ、充実感は得られない。つまりこれら従来の方法では、表面のタッチは改良されるものの、柔らかさと充実感を兼ね備えた天然皮革本来の風合いを再現するまでには至っていない。

一方天然皮革で処理している加脂剤、例えば魚油、植物油を用いて柔軟処理すると風合いは天然皮革に近い物が得られるが、油脂や油の表面への移行が顕著に見られる。従って油脂や油等の油状物質の移行が無く、かつ柔軟性と充実感に優れた天然皮革に近い風合いの物は未だ得られていない。

【0003】

【特許文献 1】

特開 2001 - 131880 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、繊維質基材からなる皮革様シートに関して、天然皮革の持つ柔軟性に優れさらに充実感のある風合いを有し、さらに油状物質の移行が極めて少ない皮革様シートおよびその製造方法を提供することを課題とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成すべく本発明者らは鋭意検討を重ね、以下に示す皮革様シートおよびその製造方法を見出した。

すなわち本発明は、繊維質基材の少なくとも内部に30における粘度が50～10000mPa・sの油状物質とオレフィン系エラストマーおよびビニル芳香族系エラストマーから少なくとも1つ選ばれる該油状物質の保持体からなる配合物が存在していることを特徴とする皮革様シートである。

そして、好ましくは繊維質基材を構成する繊維が0.3dtex以下の極細繊維であるシート状物であり、繊維が極細繊維束状繊維であり、また繊維質基材が、繊維絡合不織布とその内部に含浸された弾性重合体からなるシート状物である。

本発明の好ましい保持体は、主鎖を構成するエチレンユニットに対して炭素数1～8の炭化水素基の側鎖を持つユニットを5～60モル%有するエチレン重合体またはエチレン重合体ブロックを有するブロック共重合体、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAおよび共役ジエンからなる重合体ブロックBを有するブロック共重合体、またはその水素添加物である。そして本発明の油状物質と保持体の好ましい質量比が1/1～20/1である。

また、本発明の皮革様シートからなるスエード調皮革様シート、または銀付調皮革様シートであり、それらの皮革様シートを少なくとも一部に用いてなるスポーツ用手袋に関する。

そして、本発明は、30における粘度が50～10000mPa・sの油状物質とその保持体からなる配合物を水分散液にして、繊維質基材に含浸し、固着させることを特徴とする皮革様シートの製造方法である。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではない。

まず本発明を構成する保持体とは、常温においてエラストマーの性質を示す高分子物質、いわゆる厚さ0.5mmのシートにした場合に常温で伸び100%以上で、外力を与えると容易に変形するが、除くと直ちにほぼ原形に回復する高分子物質である。さらに、該高分子物質の粉末をそれと組み合わせて用いる油状物質中に浸漬して24時間常温で放置した後自然濾過した後の該粉末の質量増加が油状物質を吸収して200%以上となるものである。なかでも、オレフィン系エラストマーもしくはビニル芳香族エラストマーが油状物質の保持性の点で好ましく用いられる。

【 0 0 0 7 】

まず、本発明の保持体の好適例であるオレフィン系エラストマーについて説明する。本発明で用いられるオレフィン系エラストマーとは、炭化水素鎖を中心とした樹脂であり、0

以下のガラス転移点を有するセグメントを有する。そのような例としては、例えばEPR(エチレンプロピレンゴム)、EBR(エチレンブチレンゴム)、HBR(水添ブタジエンゴム)、ポリイソプレンなどが挙げられる。これら重合体の製造法は公知であり、その主要原料モノマーとして、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、オクテン等のオレフィン、イソブチレン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、ブタジエン、イソプレン、ノルボルネンなどの環状炭化水素化合物やジエン系炭化水素化合物を挙げることができる。これらのモノマーを適宜混合し、既存の重合法、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合によって重合される。最終物性、特に耐候性を高めるために水素添加を施すことも好ましく行われる。

【 0 0 0 8 】

特に良好なオレフィン系エラストマーは、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である。 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネンなどが挙げられる。重合方法については特に限定するものではないが

10

20

30

40

50

、通常Ziegler-Natta触媒やメタロセン触媒の存在下において重合が行われる。この場合、炭素数1～8の炭化水素基の側鎖を有するユニットの含有量が主鎖を構成するエチレンユニットに対して5～60モル%であるエチレン重合体が、特にエラストマー性と油状物質の保持に優れる点で好ましく用いられる。オレフィン系エラストマーの分子量は特に限定されるものではないが、数平均分子量で1万～90万である。また、場合によって - オレフィン以外の他のモノマーを少量共重合していてもよい。そのようなモノマーとしては、スチレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0009】

次に本発明を構成する保持体の好適例であるビニル芳香族系エラストマーについて説明する。ビニル芳香族系エラストマーとはビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAおよび0以下のガラス転移点を持つ重合体ブロックBを有するブロック共重合体である。ブロック共重合体における重合体ブロックAと重合体ブロックBの数に関しては特に制限はない。ここで重合体ブロックAを単にA、重合体ブロックBを単にBと表示すると、好適なブロック共重合体の構造は、A-B、(A-B) n 、(A-B) n -A、(B-A) n -B（但し、これら構造式において n は1～10の整数を表す）、(A-B) m X（Xは m 価のカップリング剤の残基を表し、 m は2～15の整数を表す）等の構造式で示すことができる。なかでもA-B-Aで表されるトリブロック共重合体が油状物質の保持性の点で特に好ましい。ブロック共重合体においては、ビニル芳香族化合物の含有率は5～75質量%であることが油状物質の保持性の点で好ましく、10～65質量%であることがより好ましい。

【0010】

ブロック共重合体における重合体ブロックAを構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、-メチルスチレン、*o*-、*m*-、若しくは*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。これらの中でもスチレンまたは-メチルスチレンが柔軟性の点で好ましい。ビニル芳香族化合物は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0011】

また、ブロック共重合体における重合体ブロックBを構成する重合体は0以下のガラス転移点を持つ物であれば特に限定は無いが、柔軟性の面から共役ジエンの重合体もしくははその水添物が特に好ましい。かかる共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、イソプレン、1,3-ブタジエンまたはこれらの混合物が柔軟性および油状物質の表面への移行を防止する点で好ましい。共役ジエンは、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。中でも、一般にSBS（スチレン重合体ブロック-ブタジエン重合体ブロック-スチレン重合体ブロックからなるトリブロック共重合体）、SEBS（スチレン重合体ブロック-エチレン・ブタジエン共重合体ブロック-スチレン重合体ブロックからなるトリブロック共重合体）、SEPS（スチレン重合体ブロック-エチレン・プロピレン共重合体ブロック-スチレン重合体ブロックからなるトリブロック共重合体）、SIS（スチレン重合体ブロック-イソブレン重合体ブロック-スチレン重合体ブロックからなるトリブロック共重合体）、SEEPS（スチレン重合体ブロック-エチレン・エチレン・プロピレン共重合体ブロック-スチレン重合体ブロックからなるトリブロック共重合体）等の樹脂が油状物質の保持力および繊維基材の風合いの点で好適なブロック共重合体として用いることができる。

【0012】

ブロック共重合体の数平均分子量は特に限定されるものではないが、好ましくは5万～50万であり、より好ましくは10万～40万である。5万未満の場合には油状物質の保持性が低下し、また50万を越えると柔軟性が低下する。

このようなブロック共重合体は既に公知であるが、その製造方法としては、例えば、次のような公知のアニオン重合法を用いることができる。すなわち、アルキルリチウム化合物

10

20

30

40

50

等を開始剤として n - ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性有機溶媒中で、ビニル芳香族化合物および共役ジエンを重合させてブロック共重合体を形成する。この際、所望により、ジクロロメタン、四塩化炭素、テトラクロルシラン等のカップリング剤を使用してもよい。

【 0 0 1 3 】

ブロック共重合体が上記ブロック共重合体の水素添加物である場合には、公知の方法に従って不活性有機溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して水添ブロック共重合体を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明において、保持体として、上記ブロック共重合体またはその水素添加物である水添ブロック共重合体が用いられるが、耐熱性、耐候性の観点から水添ブロック共重合体により一層好ましく、水素添加前のブロック共重合体における共役ジエンに由来する炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加されたものであることがより好ましい。水素添加ブロック共重合体における重合体ブロック B 中の炭素 - 炭素二重結合の含有量は、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、核磁気共鳴法等により決定することができる。また上記の 2 種類のブロック以外に本発明を損なわない範囲で他のモノマーがブロック状にまたはランダムに共重合されていてもよい。なおスチレン系エラストマーには、上記したようなブロック共重合体のほかに、S B R (スチレンブタジエンゴム) などのスチレン含有ゴムを含んでも良い。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明で用いる保持体を構成する樹脂に関しては、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を含有していてもよい。

このような保持体に配合される油状物質としては、3 0 における粘度が 5 0 ~ 1 0 0 0 0 m P a ・ s の液状物質である必要があり、常温において水とは実質的に相溶性がなく相分離する物質が用いられる。粘度が 5 0 m P a ・ s 未満の場合には、基材に塗布した後に油状物質の移行が発生する。また 1 0 0 0 0 m P a ・ s を越える場合には、保持体と混ざらずにオイル感の希薄なものとなり柔軟性に欠けるものとなるため不適である。

【 0 0 1 6 】

油状物質の種類の具体例としては、パラフィン系またはナフテン系のプロセスオイル、ホワイトオイル、ミネラルオイル、エチレンと - オレフィンのオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、シリコンオイル、植物油、芳香油などが挙げられ、これらは単独または混合して用いられる。中でもパラフィン系プロセスオイルが天然皮革のオイル感到類似する点で好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明において、保持体 (1) と油状物質 (2) との質量比は、(2) / (1) = 1 ~ 2 0 が好ましい。この質量比が 1 未満の場合には、柔らかな風合いが発現されにくく、2 0 を越える場合には、油状物質の移行が起こりやすい。より好ましくは、(2) / (1) = 3 ~ 1 2 の範囲である。

本発明においては、保持体 (1) の種類及び分子量と、油状物質 (2) の種類と 2 種以上の油状物質を混合使用する場合の質量比、そして (2) / (1) の割合、及び繊維質基材内部への付与量を変更することにより、所望の天然皮革の柔軟性と充実感を再現することが可能である。

【 0 0 1 8 】

繊維質基材内部への付与方法としては、例えば 3 0 における粘度が 5 0 ~ 1 0 0 0 0 m P a ・ s の油状物質とその保持体からなる配合物を良溶剤に溶解した溶液を作製して繊維質基材に含浸し、溶剤を除去し固着する方法がある。しかしながら、3 0 における粘度が 5 0 ~ 1 0 0 0 0 m P a ・ s の油状物質とその保持体からなる配合物を水分散液にして繊維質基材に含浸、乾燥処理し固着する方法を、環境面および含浸した場合に連続的な皮膜形成がされにくく、天然皮革並みの柔軟性に優れ、充実感のある風合いに仕上がるとい

10

20

30

40

50

った品質上の観点から、選択する必要がある。

【0019】

繊維質基材内部に付与する順序としては特に限定されるものではなく、保持体と油状物質が最終製品内部に含有されていれば本発明の効果が発揮されるものである。しかし、極細繊維からなる立毛で覆われているスエード調人工皮革にする場合は染色後に処理する方が染色中の油状成分の脱離が少なく工程管理がしやすい点で好ましい。

【0020】

次に本発明で使用する繊維質基材であるがこれは公知の繊維質基材が使用でき特に限定されるものではない。例えば編織布、不織布、編織布、またはそれらに高分子弾性体を含浸したもの、絡合不織布、またはそれに高分子弾性体を含浸したもの、極細繊維絡合不織布、またはそれに高分子弾性体を含浸したもの等公知の繊維質基材を用いることができる。

10

【0021】

特に0.3 d t e x以下の繊維からなる極細繊維絡合不織布に高分子弾性体が含まれる繊維質基材を用いることが天然皮革調の柔軟性を有する点で好ましい。より好ましくは0.1~0.0001 d t e xの範囲である。0.3 d t e xを越えて太くなると、スエード調皮革様シートとした場合、立毛面の触感がざらざらとした感じとなり、外観が低下する。また0.0001 d t e x未満では、繊維の破断強度が低下し、層の剥離強度や破断強度が低下し、さらに十分な発色性が得られない傾向がある。

【0022】

極細繊維の製造方法としては、熔融状態で相溶性を有しておらず、溶解性または分解性の異なる2種類以上のポリマーを使用して混合紡糸法、海島型複合紡糸法等により海島構造繊維を製造する方法、複合紡糸法により分割型複合繊維を製造する方法等により極細繊維発生型繊維を得たのち、その一部(例えば海成分)を抽出除去または分解除去して極細繊維とする方法、あるいは分割型複合繊維の異種ポリマー同士の界面を剥離させて極細繊維とする方法等が代表例として挙げられる。これらの方法以外に、熔融紡糸ノズルから繊維形成性ポリマーを吐出した直後に高速気体で吹き飛ばし繊維を細くする、いわゆるメルトブロー法などの方法を用いることもできる。しかしながら、繊維太さの管理や極細繊維の品質安定性から、上記極細繊維発生型繊維を経由する方法が好ましい。

20

【0023】

本発明の極細繊維を構成する樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、さらにこれらを主体とする共重合ポリエステル等の芳香族ポリエステル類や、ナイロン-6, ナイロン-66, ナイロン-610等のポリアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類などが挙げられる。なかでも、上記芳香族ポリエステル類やポリアミド類が、天然皮革調の人工皮革が得られること、さらに染色性も優れていることから好ましい。またこれらの樹脂には、紡糸の際の安定性を損なわない範囲でカーボンブラックで代表される顔料、染料等の着色剤や紫外線防止剤等で代表される公知の安定剤等が添加されていてもよい。

30

【0024】

また極細繊維発生型繊維を構成する抽出除去または分解除去される樹脂成分の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリル系モノマー共重合体、スチレン-エチレン共重合体、および共重合ポリエステル等のポリマーから選ばれた少なくとも1種のポリマーが挙げられる。なかでも、ポリエチレンやポリスチレンまたはこれらを主体とする共重合体等が抽出の容易さの点で好ましい。

40

【0025】

次に上記極細繊維または極細繊維発生型繊維からなる絡合不織布とその内部に弾性重合体が含まれた繊維質基材を形成する方法としては、公知の方法が用いられる。例えば、極細繊維発生型繊維からなる絡合不織布を製造する工程、その絡合不織布に弾性重合体溶液を含浸し凝固する工程、極細繊維発生型繊維を極細繊維に変性する工程を順次行うことに

50

より達成できる。もちろん極細繊維に変性する工程と弾性重合体溶液を含浸・凝固させる工程を逆転させてもよい。

【0026】

極細繊維発生型繊維を用いて絡合不織布を製造する方法としては、極細繊維発生型繊維を従来公知の方法により、紡糸、延伸、熱固定、捲縮、カット等の処理を行って同繊維のステープルを作製し、かかるステープルをカードで解繊し、ウェーバーでランダムウェブまたはクロスラップウェブを形成し、得られたウェブを必要に応じて積層し、所望の重さにする方法が挙げられる。この際のウェブの重さは目的とする最終的な用途分野に応じて適宜選択され、一般的に $100 \sim 3000 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。また低コスト化などの目的で、必要とする質量の約2倍の絡合不織布に弾性重合体溶液を含浸・凝固させた後にバンドナイフなどにより厚さ方向に分割することにより、効率よく1度に2枚の繊維質基材を製造することもできる。

10

【0027】

ウェブの積層に次いで、公知の方法、たとえばニードルパンチング法や高圧水流噴射法等を用いて絡合処理を施して絡合不織布を形成する。ニードルパンチング法の場合には、使用針の形状やウェブの厚みにより異なるが、一般的には $200 \sim 2500$ パンチ/cm² の範囲の条件で設定するのがよい。

【0028】

絡合不織布には、弾性重合体の含浸処理に先立って、必要に応じて熱プレスなどの公知の方法により表面の平滑化処理を行うこともできる。絡合不織布を構成する繊維が、たとえばポリエチレンを海成分とし、ポリエステルやポリアミドを島成分とする海島構造繊維である場合には、熱プレスにより海成分のポリエチレンを融着させ、繊維同士を接着固定することによりきわめて表面平滑性に優れた絡合不織布とすることが出来る。また絡合不織布を構成する繊維が一成分を溶解除去して極細繊維に変性することのできる海島構造繊維でない場合には、含浸させる弾性重合体が繊維に固着して風合いが硬くなることを防止するために、弾性重合体の含浸処理に先立ってポリビニルアルコールなどの仮充填物質で繊維表面を覆っておき、弾性重合体を付与した後に仮充填物質を除去することが好ましい。また1成分を溶解除去又は分解除去することにより極細繊維とすることが出来る海島構造繊維の場合にも、絡合不織布の段階で上記仮充填物質を付与して多成分繊維の表面を覆い弾性重合体を付与した後に仮充填物質を除去することにより、より一層柔軟なシートとすることが出来る。そしてこのように海島構造繊維等で代表される極細繊維発生型繊維から極細繊維を発生させることが好ましい。すなわち、繊維質基材を構成する繊維が極細繊維束状繊維であることが、本発明の油状物質とその保持体からなる配合物が選択的に極細繊維束状繊維に含有されやすく、より天然皮革調の柔軟な風合いと充実感に優れたものとなる。

20

30

【0029】

次に絡合不織布に含浸させる樹脂としては、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリウレタンエラストマー、その他の合成ゴム或いはこれらの混合物等公知の弾性重合体を用いることが可能である。中でも風合いが優れる点からポリウレタン樹脂が好ましく用いられる。好ましいポリウレタン樹脂としては、ソフトセグメントとして、ジオールとジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とを反応させて得られるポリエステル系ジオール、ポリラクトン系ジオール、ポリカーボネート系ジオール、ポリエーテル系ジオール、およびポリエーテルエステル系ジオール等からなる群から選ばれた数平均分子量が $500 \sim 5000$ の少なくとも1種類のポリマージオールを使用し、これとジイソシアネート化合物と低分子鎖伸長剤とを反応させて得られる、いわゆるセグメント化ポリウレタンが挙げられる。

40

【0030】

ソフトセグメントを構成する上記ポリマージオールの合成に用いられるジオール化合物としては、耐久性あるいは皮革様の風合いの点で炭素数6以上10以下の脂肪族化合物が好ましく、たとえば、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール

50

、2-メチル-1,8-オクタジオール、1,9-ノナジオール、1,10-デカンジオールなどが挙げられる。またジカルボン酸の代表例としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0031】

ポリマージオールの数平均分子量が500未満の場合には、柔軟性に欠け、天然皮革様の風合いが得られないため好ましくない。またポリマージオールの数平均分子量が5000を越える場合には、ウレタン基濃度が減少するため柔軟性及び耐久性、耐熱性、耐加水分解性においてバランスのとれた皮革様シートが得られにくい。ジイソシアネート化合物としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の芳香族、脂肪族、脂環族系のジイソシアネート化合物が挙げられる。

10

【0032】

また低分子鎖伸長剤としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、N-メチルジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンなどの分子量が300以下の活性水素原子を2個有する低分子化合物が挙げられる。

ポリウレタンの合成方法としては、ワンショット法であっても、プレポリマー法であってもよい。

20

また必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲でポリウレタンには、凝固調節剤、安定剤などを添加してもよく、更に他のポリマーを併用しても構わない。さらに、カーボンブラックや染料などの着色剤を添加してもよい。

【0033】

絡合不織布にポリウレタンを含有させる方法については特に限定されないが、風合いのバランスの点から絡合不織布にジメチルホルムアミド等で代表されるポリウレタンの良溶媒で希釈するポリウレタン溶液、あるいはポリウレタンの水分散液を直接含浸させ、必要によりマングルで絞る方法や、ポリウレタン溶液、あるいはポリウレタンの水分散液をコーターでコーティングしながらしみ込ませる方法などが好ましい。含浸させたポリウレタン液を湿式凝固又は乾式凝固させることによりポリウレタンを絡合不織布に含有させるが、特に天然皮革様の風合いや触感が得られることから湿式凝固法が好ましい。そして、天然皮革様の柔軟な風合いの点から、繊維質基材を構成する繊維とポリウレタンとの質量比率は、30/70~90/10の範囲が好ましく、更に好ましくは35/65~80/20の範囲内である。この範囲より繊維の比率が低くなりすぎると、皮革様シートがゴムライクな風合いとなり、繊維の比率が高くなりすぎるとペーパーライクな風合いになるため、目標とする天然皮革様の風合いが得られない。

30

【0034】

海島構造繊維を用いた場合には、絡合不織布にポリウレタンを含浸した後に、ポリウレタン及び極細繊維発生型繊維の島成分に対しては、非溶剤でかつ極細繊維発生型繊維の海成分に対しては溶剤または分解剤として働く液体で処理することにより極細繊維発生型繊維を極細繊維束状繊維に変成し、極細繊維絡合不織布とポリウレタンからなる繊維質基材とする。もちろん、ポリウレタンを含浸するに先立って、極細繊維発生型繊維を極細繊維束に変成する方法を用いて繊維質基材とすることもできる。また剥離性の分割型複合繊維を用いた場合には、剥離を促進する液で処理することにより繊維構成ポリマーの界面で剥離させ、極細繊維束とする方法も可能である。

40

【0035】

そして、得られた繊維質基材は少なくとも片面が起毛されたスエード調皮革様シートや高分子弾性体で造面された銀付調皮革様シート等の公知の仕上げ技術で表面加工を施した皮革様シートに仕上げるのが可能である。得られた極細繊維の絡合不織布とポリウレタンからなる繊維質基材の起毛は、サンドペーパーや針布によるバフ、整毛等で代表される公

50

知の方法により行うことができる。起毛する毛羽長は、外観や、油状物を含有させた保持体を塗布した後の外観に影響するため、パフや整毛の条件、例えばパフに用いるサンドペーパーの番手や研削速度や押し当てる圧力等を選択することにより毛羽長を調整する。立毛はシートの片面の全面に存在していても、あるいは両面とも全面に存在していても、あるいは片面あるいは両面の一部にスポット状に存在していてもよい。

【0036】

染色方法は編織布または不織布を染める公知の染色方法が使用でき、特に限定されるものではない。また使用染料は公知の染料を用いれば良く、一例として繊維質基材の立毛部の樹脂がポリエステルであれば分散染料、ポリアミドであれば酸性染料、硫化染料、建染染料、アクリルであればカチオン染料等を用いれば良い。また染色機はサーキュラー、ウインス、ダッシュライン、ワッシャー染色機、タイコ染色機、連続染色機等の公知の染色機が用いることができ、特に限定されるものではない。

10

【0037】

以上得られた繊維質基材の内部に前述の油状物質とその保持体からなる配合物を付与する。付与方法としては、マングルでの含浸 搾液方法、コーティング方法、スプレー方法等が挙げられ、中でもマングルでの含浸 搾液方法が好ましく用いられる。本発明の目的は油状物質とその保持体からなる配合物が繊維質基材の内部に存在することで初めて達成され、該保持体が表面のみに存在するだけで内部に存在しない場合では本発明の目的とする天然皮革調の柔軟性および充実感ある優れた風合いを達成することは出来ない。

【0038】

20

また、本発明の繊維質基材と前述の油状物質とその保持体からなる配合物の比率は繊維質基材に対して5～80%の範囲が天然皮革調の柔軟性および風合いの点から好ましく、10～50%がより好ましい、5%未満の場合、オイル感が不足し硬い風合いとなる傾向があり、80%を越えた場合、オイルのべとつき感が強くなる傾向がある。本発明の皮革様シートを用いてスエード調皮革様シートとした場合、該配合物を該シートの内部に限定して存在させることで表面のスエード感を変えることなく柔軟なシートを得ることも出来る。

【0039】

このようにして得られたスエード調皮革様シートは、靴のみならず、手袋、鞆、衣料等、特にスポーツ用手袋の素材として有用である。

30

【0040】

【実施例】

次に、本発明を具体的な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。そして実施例中の部は断りのない限り質量に関するものである。

【0041】

繊維の太さは、繊維断面の電子顕微鏡写真を用いて、その断面積の平均値から求めた。また実施例中、柔軟性、充実感は、皮革様シートを手で種々の強さで握るか、あるいは皮革様シートを用いて縫製したスポーツ手袋を手に着用して手を握ったり開いたりした際に総合的に感じられる風合いを発明者らが判定した。それらの評価結果を、良好：○、やや良好：△、不良：×で表現した。

40

またオイルのブリード（移行）の評価方法は、皮革様シートを綺麗に洗った手で強く握ったときに掌にオイル状物が付着するかどうか、あるいは皮革様シートを用いて縫製したスポーツ手袋を綺麗に洗った手に着用して強く握ったり開いたりした際に手にオイル状物が付着するかどうか、またはそれらの付着状態の程度で判定し、それらの評価結果を、良好：○、やや良好：△、不良：×で表現した。

【0042】

実施例1

ナイロン-6とポリエチレンをチップの状態です50：50の質量比で混合して押出機により熔融紡糸を行い、ポリエチレンが海成分でナイロン-6が島成分となっている海島構造繊維を紡糸し、延伸、捲縮、カットして、4d tex、51mm長のステープルを作製し

50

、ウェーバーでクロスラップを作りニードルパンチング機を用いて700パンチ/cm²のニードルパンチングを施して絡合不織布を得た。この不織布に、平均分子量2000のポリ3メチルペンタンアジペートジオールとポリエチレングリコールをソフトセグメント用のポリマージオールとするポリウレタン樹脂のジメチルホルムアミド（以下DMFと略すこともある）溶液を含浸し、湿式凝固させた後、繊維の海成分であるポリエチレンをパークロルエチレンで抽出し、目付450g/m²、厚み1.3mm、ポリウレタン樹脂と繊維の比率が40/60の繊維質基材を得た。得られた基材のナイロン極細繊維は、織度が平均で0.006d texの極細繊維束状繊維であった。得られた基材の片面をサンドペーパーにてバフして該ナイロン極細繊維からなる立毛表面を有したシート状物を得た。このシート状物をサーキュラー染色機を用いて次の条件で染色すると茶色のスエード調皮革様シートが得られた。

10

【0043】

染色条件

染料 : Lanacron Brown S-GR (Ciba-Geigy (株) 製) 5% o/w

Irgalan Yellow GRL (Ciba-Geigy (株) 製) 2% o/w

浴比 : 1:30

染色温度 : 90

【0044】

次に保持体として数平均分子量が約29万のスチレン-（エチレン・エチレン・プロピレン）-スチレンのトリブロック共重合体の水素添加物（「セプトン4055」株式会社クラレ製エラストマー：水素添加割合98%；下記油状物中に24時間常温で放置した後の質量増加は1600%）を用い、この保持体に対し、油状物質として質量比で8倍のパラフィン系オイル（「PW-90」出光興産株式会社製；30における粘度：140mPa・s）を配合した不揮発成分濃度30%の水分散液（平均粒径1μm）を調製した。

20

【0045】

この水分散液を、上記の茶色に染色されスエード調皮革様シートにマングルを用いて含浸し、搾液率を70%にして60の乾燥機にて乾燥することによって繊維質基材に対し油状物質およびその保持体からなる配合物の質量比率が20%のスエード調皮革様シートが得られた。得られたスエード調皮革様シートは、天然皮革調の優れた柔軟性と充実感のある風合いを有していた。またオイルのブリードも無かった。

30

【0046】

得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、柔らかな風合いを有し、かつ表面へのオイルのブリードが無く、手へのフィット感に優れたものであった。

さらにこの手袋をJIS L0884のA-1法の条件で洗濯し、70で乾燥した後、着用試験を行ったが、付与した配合物の脱落が殆どないために柔らかな風合いと手へのフィット感は保持されていた。

【0047】

実施例2

40

実施例1で作製した水分散液を実施例1で作製した茶色に染色されたスエード調皮革様シートにマングルを用いて含浸し、搾液率を60%にして90の乾燥機で乾燥することによって繊維質基材に対し油状物質およびその保持体からなる配合物の質量比率が18%のスエード調皮革様シートが得られた。得られたスエード調皮革様シートは、天然皮革調の優れた柔軟性と充実感のある風合いを有していた。またオイルのブリードも無かった。

【0048】

得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、柔らかな風合いを有し、かつ表面へのオイルのブリードが無く、手へのフィット感に優れたものであった。

さらにこの手袋をJIS L0884のA-1法の条件で洗濯し、70で乾燥した後

50

、着用試験を行ったが、付与した配合物の脱落が殆どないために柔らかな風合いと手へのフィット感は保持されていた。

【 0 0 4 9 】

実施例 3

実施例 1 で得られた繊維質基材をスライサー機によって厚み方向に二枚に分割して、更にスライス面をバフ機によって研削し、厚み 0 . 5 mm の繊維質基材を得た。この繊維質基材をサーキュラー染色機によって以下の条件で黒色に染色し、乾燥してグレー色の繊維質基材を得た。

【 0 0 5 0 】

染色条件

染料 : カヤカラン ブラック 2 R L (日本化薬 (株) 製)
 染料濃度 : 2 % O W F
 均染剤 : 2 g / l
 染色温度 : 9 0
 染色時間 : 6 0 分

このグレー色の繊維質基材に以下の条件で乾式造面を行った。

造面条件

離型紙 : D E - 1 2 3 (大日本印刷 (株) 製)

トップ層組成

N Y - 3 2 4 (大日本インキ化学工業 (株) 製) 1 0 0 部
 L - 1 7 7 0 S (ダイラックカラー、大日本インキ化学工業 (株) 製) 2 0 部
 D M F 3 5 部

接着剤組成

レザミン U D 8 3 1 0 (大日精化工業 (株) 製) 1 0 0 部
 タケネート D - 1 1 0 N (武田薬品工業 (株) 製) 1 0 部
 促進剤 アクセル Q S (大日本インキ化学工業 (株) 製) 2 部
 酢酸エチル 2 0 部

【 0 0 5 1 】

得られた銀付調皮革様シートの断面写真を走査電子顕微鏡で撮影し、造面 (銀付) 部分の樹脂層の厚みを測定した結果、トップ層は 1 5 μ m、接着層は 3 5 μ m であった。この銀付調皮革様シートに実施例 1 で使用した水分散液をマングルで含浸し、搾液率を 6 0 % にして 9 0 の乾燥機で乾燥し、繊維質基材に対し油状物質およびその保持体からなる配合物の質量比率が 1 8 % の銀付調皮革様シートが得られた。その後タンブラー乾燥機にて揉みを行うことで、黒色の銀付調皮革様シートが得られた。得られた銀付調皮革様シートは、天然皮革調の優れた柔軟性と充実感のある風合いを有していた。またオイルのブリードも無かった。また、衣料用、手袋、袋物に最適なものであった。

【 0 0 5 2 】

得られた銀付調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、柔らかな風合いを有し、かつ表面へのオイルのブリードが無く、手へのフィット感に優れたものであった。

さらにこの手袋を J I S L 0 8 8 4 の A - 1 法の条件で洗濯し、7 0 で乾燥した後、着用試験を行ったが、付与した配合物の脱落が殆どないために柔らかな風合いと手へのフィット感は保持されていた。

【 0 0 5 3 】

実施例 4

実施例 1 と同じ方法で繊維質基材を作製するにあたりニードル後の不織布の質量を 7 0 0 g / m² となるように調整を行った。その後のポリウレタンの含浸、凝固、抽出は実施例 1 と同じ方法にて処理し、目付が 7 0 5 g / m²、厚みが 2 . 1 mm の基材を得た。この繊維質基材表面に以下の条件でコーティングした後、D M F 5 % 水溶液に投入することで

ポリウレタンを凝固して繊維質基材の片面に黒色の発泡層（厚さ 500 μm ）を作製した。

【0054】

コーティング条件

発泡層用コーティング剤組成

クリスボンMP - 105（大日本インキ化学工業（株）製） 100部

DILAC L6001（大日本インキ化学工業（株）製） 10部

クリスボンアシスターSD-7（大日本インキ化学工業（株）製） 2部

クリスボンアシスターSD-11（大日本インキ化学工業（株）製） 1部

クリスボンアシスターSD-17（大日本インキ化学工業（株）製） 2部

DMF 60部

塗布量 300 g/m^2

【0055】

この発泡層側にエンボス機でカーフ調の型押を行い、銀付調皮革様シートとした。該銀付調皮革様シートを実施例1で作製した水分散液を用いてマングルで含浸し、搾液率を60%にして90の乾燥機で乾燥し、繊維質基材に対し油状物質およびその保持体からなる配合物の比率は質量比で18%であった。その後タンブラー乾燥機にて揉みを行うことで天然皮革調の充実感があり柔軟性に優れた風合いの黒色の銀付調皮革様シートが得られた。得られた銀付調皮革様シートはグローブ用、靴用等に最適なものであった。

【0056】

実施例5

実施例1の保持体および油状物質を変更して、保持体としてEPR（EP961SP：（株）JSR社製エラストマー：下記油状物質中に24時間常温で放置した後の質量増加率は1500%、側鎖炭化水素基の含有率は20%モル）を用い、油状物質として質量比で2倍のパラフィン系オイル（PW-380：出光興産（株）社製：30における粘度は600 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）を配合して不揮発成分濃度30%の水分散液を調製した。その水分散液を実施例1における配合物にすること以外は実施例1と同様の方法にてスエード調人工皮革を作製した。得られたスエード調人工皮革を構成している繊維質基材に対し油状物質およびその保持体からなる配合物の質量比率は20%であった。得られたスエード調皮革様シートは、天然皮革調の優れた柔軟性と充実感のある風合いを有していた。またオイルのブリードも無かった。

【0057】

得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ柔らかな風合いを有し、かつ表面へのオイルのブリードが無く、手へのフィット感に優れたものであった。

さらにこの手袋をJIS L0884のA-1法の条件で洗濯し、70で乾燥した後、着用試験を行ったが、付与した配合物の脱落が殆どないために柔らかな風合いと手へのフィット感は保持されていた。

【0058】

比較例1

実施例1の配合物を用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてスエード調皮革様シートを得た。得られたスエード調皮革様シートは、ゴムライクでオイル感がなく充実感に乏しい風合いを有し、実施例1のスエード調皮革様シートに比べ著しく劣る風合いであった。得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、実施例1で得られたスポーツ用手袋に比べて充実感に劣り硬い風合いとなり、さらに手のフィット感に劣るものであった。

【0059】

比較例2

実施例1の配合物に替えて繊維質基材にシリコン系柔軟剤（日華化学株式会社製「ニッカシリコーン AM-204」固形分濃度20%）水溶液を用いたこと以外は実施例1と同

10

20

30

40

50

様にしてスエード調皮革様シートを得た。得られたスエード調皮革様シートの風合いは、柔軟性は得られたが、オイル独特の充実感が無く、天然皮革調の風合いにはほど遠いものであった。

さらに得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、実施例 1 で得られたスポーツ用手袋に比べて充実感に劣る風合いであった。

さらにこの手袋を J I S L 0 8 8 4 の A - 1 法の条件で洗濯し、70 で乾燥した後、着用試験を行ったところ、付与したシリコン系柔軟剤が殆ど全て脱落してしまった。そして、この手袋の風合いは硬く変化し、手へのフィット感に劣るものであった。

【0060】

比較例 3

実施例 1 で製造した、配合物を含浸しない状態の茶色に染色されたスエード調皮革様シートを用いて、このシートに天然皮革で使用している加脂剤（スルホン化天然油）を含浸し乾燥して、該スエード調皮革様シートを構成する繊維質基材に対して加脂剤を質量比で 16 % 含浸させた。得られたスエード調皮革様シートの風合いは、充実感と柔軟性に優れたものであった。しかしながら、得られたスエード調皮革様シートを握った手はもちろんのこと紙の上にこのシートを置いただけで紙へ多量に加脂剤が付着してしまうなど、加脂剤の移行が顕著なものであった。得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、実施例 1 で得られたスポーツ用手袋に劣らない柔軟性や充実感のある風合いを有していた。しかしながら、脱いだ後に手に極めて不快なべとつき感が残存するものであった。

さらにこの手袋を J I S L 0 8 8 4 の A - 1 法の条件で洗濯し、70 で乾燥した後、着用試験を行ったところ、付与した加脂剤は殆ど脱落していた。そして、この手袋の風合いは硬く変化し、手へのフィット感に劣るものであった。

【0061】

比較例 4

実施例 1 と同じ油状物質と保持体を実施例 1 と同様の比率にて配合した後、水分散液とせずトルエンで溶解し、トルエン溶液（不揮発成分 20 %）を調整した。

次に実施例 1 の配合物を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして茶色のスエード調皮革様シートを得た。得られた茶色のスエード調皮革様シートの立毛表面に、該トルエン溶液（不揮発成分 20 %）を 55 メッシュのグラビアロールで固型分付着量約 7 g / m² となるように塗布し、乾燥してトルエンを蒸発させた。得られたスエード調皮革様シートは、立毛表面にのみに配合物が付着していた。そして、オイルのブリードはなかった。しかしながら風合いは、柔軟性、充実感共に不足しており、染色後のスエード調皮革様シートと大差のないものであった。さらに得られたスエード調皮革様シートを用いてスポーツ用手袋を作製したところ、実施例 1 で得られたものに比べて柔軟性に劣り、充実感の感じられない風合いのものであり、フィット感にも劣っていた。

さらにこの手袋を J I S L 0 8 8 4 の A - 1 法の条件で洗濯し、70 で乾燥した後、着用試験を行ったところ立毛表面にのみ付着させた配合物の脱落はみられないが、洗濯前と同様の固い風合いに変化はなく、手へのフィット感にも劣るものであった。

以上の実施例及び比較例により得られた皮革様シートの性能を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

10

20

30

40

項目	柔軟性	充実感	オイル移行
実施例—1	○	○	○
実施例—2	○	○	○
実施例—3	○	○	○
実施例—4	○	○	○
実施例—5	○	○	○
比較例—1	×	×	○
比較例—2	○	×	○
比較例—3	○	○	×
比較例—4	×	×	○

【 0 0 6 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の皮革様シートは、天然皮革と同等の充実感と柔らかな風合い、を兼ね備えたものであり、さらに洗濯耐久性に優れる。そして、本発明の皮革様シートからなるスエード調皮革様シートおよび銀付調皮革様シートは、靴、衣料、手袋、あるいは鞆やインテリア等あらゆる用途に適したものである。特に、柔軟性、充実感およびフィット感に優れる点からスポーツ用手袋への応用に有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭54-082495(JP,A)
特開2001-115020(JP,A)
特開2002-129474(JP,A)
特開2001-214376(JP,A)
特開2001-293125(JP,A)
特開2003-073983(JP,A)
特開平02-234979(JP,A)
特開平03-082872(JP,A)
特開2002-302879(JP,A)
特開平06-322664(JP,A)
特開昭63-264975(JP,A)
特開2001-131880(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06N1/00-7/06

D06M13/00-15/715